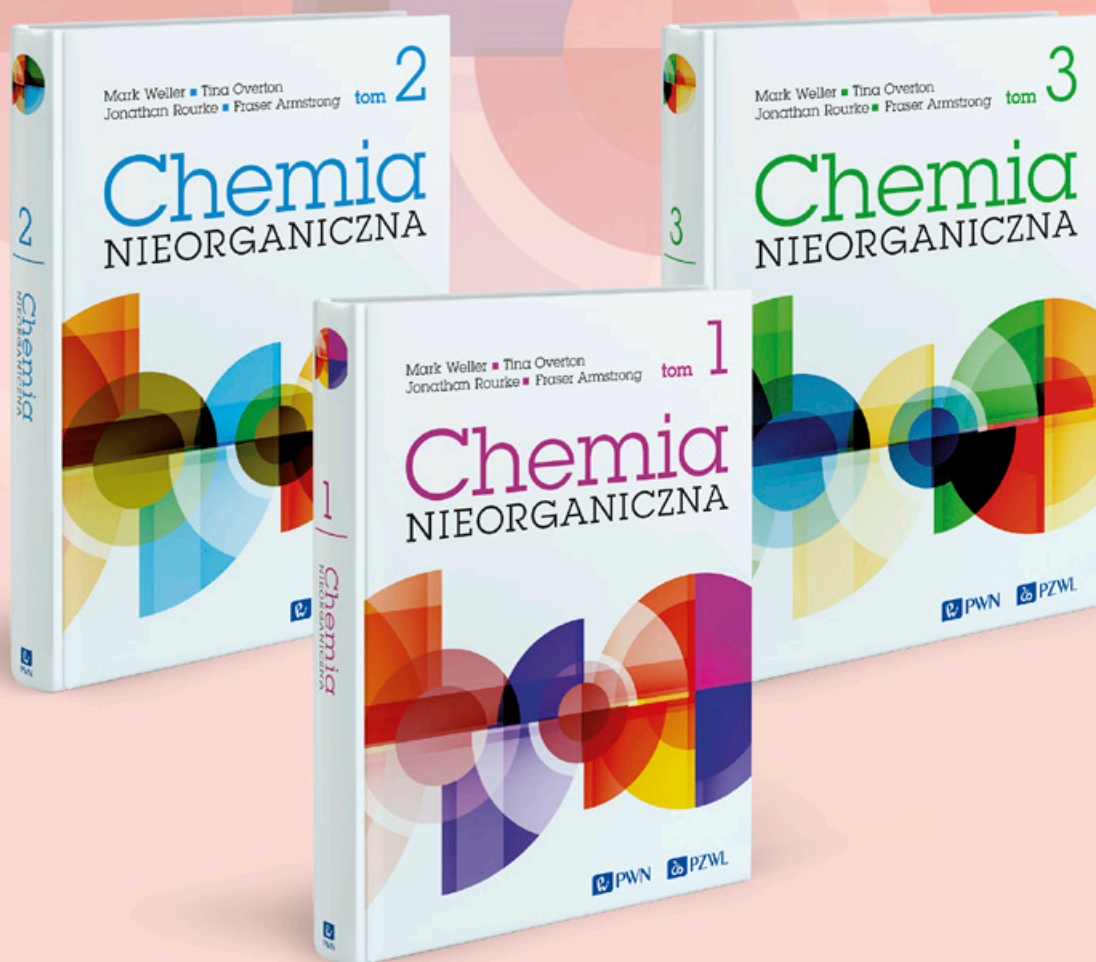
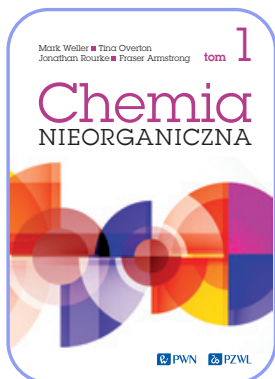


Chemia Nieorganiczna



kompedium wiedzy
w trzech tomach

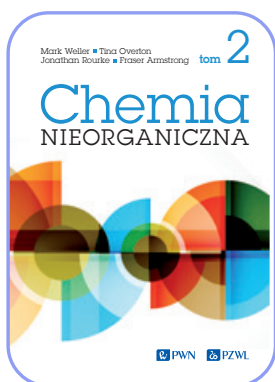


Chemia Nieorganiczna Tom 1

Mark Weller, Tina Overton, Jonathan Rourke, Fraser Armstrong

3

TOM 1 **Fundamenty**

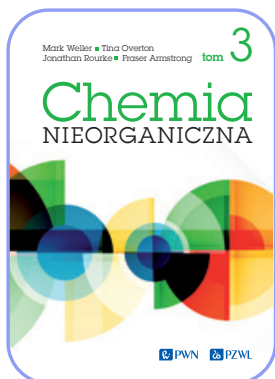


Chemia Nieorganiczna Tom 2

Mark Weller, Tina Overton, Jonathan Rourke, Fraser Armstrong

37

TOM 2 **Pierwiastki i ich związki**



Chemia Nieorganiczna Tom 3

Mark Weller, Tina Overton, Jonathan Rourke, Fraser Armstrong

69

TOM 3 **Poszerzanie horyzontów: postępy i zastosowania**

Mark Weller ■ Tina Overton
Jonathan Rourke ■ Fraser Armstrong

tom 1

Chemia

NIEORGANICZNA



 PWN

 PZWL

Spis treści tomu I

Tom 1 Fundamenty	1		
1 Struktura atomowa	3		
Struktura atomów wodoropodobnych	7		
1.1 Informacje spektroskopowe	7		
1.2 Niektóre zasady mechaniki kwantowej	8		
1.3 Orbitale atomowe	10		
Atomy wieloelektronowe	16		
1.4 Przenikanie i ekranowanie	16		
1.5 Zasada rozbudowy powłok elektronowych	19		
1.6 Klasyfikacja pierwiastków	21		
1.7 Właściwości atomowe	24		
LITERATURA DODATKOWA	32		
ZADANIA	32		
ZADANIA SEMINARYJNE	33		
2 Struktura molekularna i wiązania	35		
Struktury Lewisa	35		
2.1 Reguła oktetu	36		
2.2 Rezonans	37		
2.3 Model VSEPR	37		
Teoria wiązań walencyjnych	40		
2.4 Cząsteczka wodoru	40		
2.5 Homojądrowe cząsteczki dwuatomowe	41		
2.6 Cząsteczki wieloatomowe	42		
Teoria orbitali molekularnych	44		
2.7 Wprowadzenie do teorii	44		
2.8 Homojądrowe cząsteczki dwuatomowe	47		
2.9 Heterojądrowe cząsteczki dwuatomowe	51		
2.10 Właściwości wiązań	53		
Właściwości wiązań, entalpie reakcji oraz ich kinetyka	55		
2.11 Długość wiązania	55		
2.12 Siła wiązania i entalpia reakcji	56		
2.13 Elektryczność i entalpia wiązania	58		
2.14 Wprowadzenie do katalizy	59		
LITERATURA DODATKOWA	62		
ZADANIA	62		
ZADANIA SEMINARYJNE	63		
3 Symetria cząsteczek	65		
Wprowadzenie do analizy symetrii	66		
3.1 Operacje, elementy i punktowe grupy symetrii	66		
		3.2 Tabele charakterów	72
		Zastosowania symetrii	74
		3.3 Cząsteczki polarne	74
		3.4 Cząsteczki chiralne	75
		3.5 Drgania cząsteczek	76
		Symetrie orbitali molekularnych	80
		3.6 Orbitale SALC	80
		3.7 Tworzenie orbitali molekularnych	81
		3.8 Analogia drgań	83
		Reprezentacje	84
		3.9 Redukcja reprezentacji	84
		3.10 Operatory projekcji	85
		3.11 Cząsteczki wieloatomowe	86
		LITERATURA DODATKOWA	91
		ZADANIA	91
		ZADANIA SEMINARYJNE	92
		4 Struktury ciał stałych	93
		Opis struktur ciał stałych	94
		4.1 Komórki elementarne i opis struktur krystalicznych	94
		4.2 Najgęstsze (zwarte) ułożenie kul	98
		4.3 Luki w strukturach o najgęstszym ułożeniu (zwartych)	101
		Struktury metali i stopów	103
		4.4 Politypia	104
		4.5 Struktury niezwarłe	104
		4.6 Polimorfizm metali	105
		4.7 Promienie atomowe metali	106
		4.8 Stopy i związki międzywęzłowe	107
		Jonowe ciała stałe	112
		4.9 Charakterystyczne struktury jonowych ciał stałych	113
		4.10 Racjonalizacja struktur	121
		Energia wiązania jonowego	125
		4.11 Entalpia sieci i cykl Borna–Habera	125
		4.12 Obliczanie wartości entalpii sieci	127
		4.13 Porównanie wartości eksperymentalnych i teoretycznych	129
		4.14 Równanie Kapustinskiego	130
		4.15 Znaczenie entalpii sieci	132
		Defekty i związki niestechiometryczne	135
		4.16 Pochodzenie i rodzaje defektów	135

4.17 Związki niestechiometryczne i roztwory stałe	140	6.3 Zmiany potencjałów standardowych	199
Struktury elektronowe ciał stałych	141	6.4 Szereg elektrochemiczny	200
4.18 Przewodnictwo nieorganicznych ciał stałych	142	6.5 Równanie Nernsta	201
4.19 Pasma utworzone z nakładających się orbitali atomowych	142	Termodynamiczna trwałość układów redoks	202
4.20 Półprzewodnictwo	146	6.6 Wpływ pH	202
Dodatkowe informacje: Równanie Borna–Mayera	149	6.7 Reakcje z wodą	203
LITERATURA DODATKOWA	149	6.8 Utlenienie tlenem atmosferycznym	204
ZADANIA	150	6.9 Dysproporcjonowanie i synproporcjonowanie	205
ZADANIA SEMINARYJNE	152	6.10 Wpływ kompleksowania	206
5 Kwasy i zasady	155	6.11 Związek między iloczynem rozpuszczalności a potencjałem standardowym	207
Kwasowość Brønsteda	156	Prezentacja danych potencjałowych za pomocą diagramów	207
5.1 Równowagi przeniesienia protonu w wodzie	157	6.12 Diagramy Latimera	207
Charakterystyka kwasów Brønsteda	163	6.13 Diagramy Frosta	209
5.2 Okresowe zmiany mocy akwakwasów	164	6.14 Przeniesienie elektronu sprzężone z protonem: wykres Pourbaix'go	213
5.3 Proste oksokwasy	164	6.15 Zastosowania w chemii środowiska: wody naturalne	213
5.4 Tlenki bezwodne	167	Chemiczne wydzielanie pierwiastków	215
5.5 Tworzenie związków politlenowych	168	6.16 Redukcja chemiczna	215
Kwasowość Lewisa	170	6.17 Utlenienie chemiczne	219
5.6 Przykłady kwasów i zasad Lewisa	171	6.18 Wydzielanie elektrochemiczne	219
5.7 Charakterystyka kwasów Lewisa w grupach	171	LITERATURA DODATKOWA	220
5.8 Wiązanie wodorowe	175	ZADANIA	221
Reakcje i właściwości kwasów i zasad Lewisa	176	ZADANIA SEMINARYJNE	223
5.9 Podstawowe typy reakcji	177	7 Wprowadzenie do chemii związków koordynacyjnych	225
5.10 Czynniki wpływające na oddziaływania między kwasami i zasadami Lewisa	177	Język chemii koordynacyjnej	226
5.11 Termodynamiczne parametry kwasowości Lewisa	180	7.1 Wybrane ligandy	227
Rozpuszczalniki niewodne	181	7.2 Nazwenictwo	230
5.12 Wyrównywanie mocy kwasów w rozpuszczalniku	181	Budowa i struktura	231
5.13 Funkcja kwasowości Hammetta i jej zastosowanie do mocnych, stężonych kwasów	182	7.3 Małe liczby koordynacyjne	231
5.14 Definicja kwasów i zasad opartych na autodysocjacji rozpuszczalnika	183	7.4 Pośrednie liczby koordynacyjne	232
5.15 Rozpuszczalniki jako kwasy i zasady	183	7.5 Duże liczby koordynacyjne	234
Zastosowania chemii kwasów i zasad	187	7.6 Kompleksy polimetaliczne	236
5.16 Superkwasy i superzasady	187	Izomeria i chiralność	237
5.17 Heterogeniczne reakcje kwasowo-zasadowe	187	7.7 Kompleksy płaskie kwadratowe	238
LITERATURA DODATKOWA	188	7.8 Kompleksy tetraedryczne	239
ZADANIA	189	7.9 Kompleksy o strukturze bipiramidy trygonalnej i piramidy kwadratowej	240
ZADANIA SEMINARYJNE	191	7.10 Kompleksy oktaedryczne	241
6 Utlenienie i redukcja	193	7.11 Chiralność liganda	245
Potencjały redukcji	194	Termodynamika tworzenia kompleksów	247
6.1 Reakcje połówkowe	195	7.12 Stałe tworzenia	247
6.2 Potencjały standardowe i samorzutność reakcji	195	7.13 Kierunki zmian kolejnych stałych tworzenia	248
		7.14 Efekt chelatowy i makrocykliczny	249
		7.15 Efekty steryczne i delokalizacja elektronów	250

LITERATURA DODATKOWA	252	8.9 Spektroskopia fotoelektronów	281
ZADANIA	252	8.10 Spektroskopia absorpcyjna promieniowania rentgenowskiego	282
ZADANIA SEMINARYJNE	253	8.11 Spektrometria mas	284
8 Fizyczne techniki w chemii nieorganicznej	255	Analiza chemiczna	286
Metody dyfrakcyjne	256	8.12 Spektrometria absorpcyjna atomowa	286
8.1 Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego	256	8.13 Analiza elementarna	287
8.2 Dyfrakcja neutronów	260	8.14 Rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna	288
Spektroskopia absorpcyjna i emisyjna	262	8.13 Analiza termiczna	288
8.3 Spektroskopia w nadfiolecie i świetle widzialnym	263	Magnetometria i podatność magnetyczna	290
8.4 Spektroskopia fluorescencyjna i emisyjna	266	Techniki elektrochemiczne	291
8.5 Spektroskopia w podczerwieni i Ramana	268	Mikroskopia	294
Techniki rezonansowe	271	8.16 Mikroskopia z sondą skanującą	294
8.6 Magnetyczny rezonans jądrowy	271	8.17 Mikroskopia elektronowa	295
8.7 Elektronowy rezonans paramagnetyczny	277	LITERATURA DODATKOWA	295
8.8 Spektroskopia Mössbauera	280	ZADANIA	296
Techniki oparte na jonizacji	281	ZADANIA SEMINARYJNE	298

Symetria cząsteczek

3

Wprowadzenie do analizy symetrii

- 3.1 Operacje, elementy i punktowe grupy symetrii
- 3.2 Tablice charakterów

Zastosowania symetrii

- 3.3 Cząsteczki polarne
- 3.4 Cząsteczki chiralne
- 3.5 Drgania cząsteczek

Symetrie orbitali molekularnych

- 3.6 Orbitale SALC
- 3.7 Tworzenie orbitali molekularnych
- 3.8 Analogia drgań

Reprezentacje

- 3.9 Redukcja reprezentacji
- 3.10 Operatory projekcji
- 3.11 Cząsteczki wieloatomowe

Literatura dodatkowa


Zadania

Zadania seminaryjne

Symetria i wiązania w cząsteczkach są ze sobą ściśle powiązane. W tym rozdziale zbadamy niektóre z konsekwencji symetrii cząsteczek i wprowadzimy systematyczne elementy teorii grup. Przekonamy się, że rozważania dotyczące symetrii są niezbędne do tworzenia orbitali molekularnych i analizowania drgań cząsteczkowych, szczególnie tam, gdzie nie są one od razu oczywiste. Te rozważania umożliwią nam również uzyskanie informacji o strukturze cząsteczkowej i elektronowej na podstawie danych spektroskopowych.

W systematycznym podejściu do symetrii wykorzystuje się **teorię grup** – gałąź matematyki. Teoria grup jest bogatym i potężnym narzędziem, ale na tym etapie ograniczymy się do wykorzystania jej w celu sklasyfikowania cząsteczek pod względem ich symetrii, tworzenia orbitali

molekularnych oraz analizy drgań cząsteczek i selekcji zasad rządzących ich wzbudzeniem. Zobaczymy również, że możliwe jest wyciągnięcie pewnych ogólnych wniosków na temat właściwości cząsteczek, takich jak polarność i chiralność, bez wykonywania jakichkolwiek obliczeń.

Rysunki oznaczone symbolem  w podpisie można znaleźć online jako interaktywne struktury 3D. Wpisz następujący adres URL w przeglądarce, dodając odpowiedni numer rysunku: [www.chemtube3d.com/weller7/\[numer rozdziału\]\[numer rysunku\]](http://www.chemtube3d.com/weller7/[numer rozdziału][numer rysunku]). Na przykład, dla rysunku 3 w rozdziale 7 wpisz

www.chemtube3d.com/weller7/7F03. Wiele z **ponumerowanych struktur** można również znaleźć online jako interaktywne struktury 3D: odwiedź [www.chemtube3d.com/weller7/\[numer rozdziału\]](http://www.chemtube3d.com/weller7/[numer rozdziału]), aby uzyskać dostęp do wszystkich zasobów 3D uporządkowanych według rozdziałów.

Wprowadzenie do analizy symetrii

To, że niektóre cząsteczki są „bardziej symetryczne” niż inne, jest intuicyjnie oczywiste. Naszym celem jest jednak zdefiniowanie symetrii poszczególnych cząsteczek w sposób precyzyjny, a nie tylko intuicyjny, oraz zapewnienie schematu określania i przedstawiania tych symetrii. W dalszych rozdziałach okaże się, że analiza symetrii jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych technik w chemii nieorganicznej.

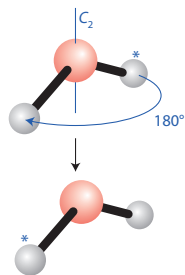
3.1 Operacje, elementy i punktowe grupy symetrii

KLUCZOWE PUNKTY Operacje symetrii są działaniami, które pozostawiają cząsteczkę niezmienną; każda operacja symetrii jest powiązana z elementem symetrii. Grupa punktowa symetrii cząsteczki jest określana przez znalezienie jej elementów symetrii i porównanie tych elementów z elementami definiującymi każdą grupę.

Podstawową koncepcją chemicznego zastosowania teorii grup jest **operacja symetrii**, działanie, takie jak np. obrót o pewien kąt, które pozostawia cząsteczkę niezmienną. Przykładem jest obrót cząsteczki H_2O o 180° wokół dwusiecznej kąta HOH (rys. 3.1). Z każdą operacją symetrii związany jest **element symetrii** – punkt, prosta lub płaszczyzna, względem której wykonywana jest operacja symetrii. W tabeli 3.1 przedstawiono najważniejsze operacje symetrii i odpowiadające im elementy symetrii. Wszystkie te operacje pozostawiają co najmniej jeden punkt niezmienny i dlatego nazywane są operacjami **punktowej grupy symetrii**.

Operacja tożsamościowa, E , polega na nierobieniu niczego z cząsteczką. Każda cząsteczka ma co najmniej taką operację, a niektóre mają tylko tę operację, jest więc ona potrzebna, jeśli chcemy sklasyfikować wszystkie cząsteczki według ich symetrii.

Obrót cząsteczki H_2O o 180° wokół dwusiecznej kąta HOH (rys. 3.1) jest operacją symetrii, oznaczaną C_2 . Ogólnie rzecz biorąc, **n -krotny obrót** jest operacją symetrii, jeśli



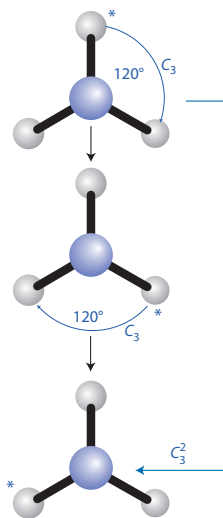
RYСУNEK 3.1 Cząsteczkę H_2O można obrócić o dowolny kąt wokół dwusiecznej kąta HOH, ale tylko obrót o 180° (operacja C_2) pozostawia ją pozornie niezmienną

TABELA 3.1 Operacje i elementy symetrii

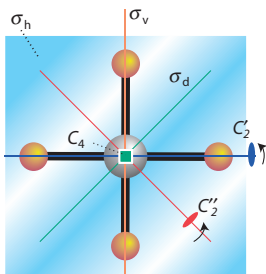
Operacja symetrii	Element symetrii	Symbol
Tożsamościowa	„cała przestrzeń”	E
Obrót o kąt $360^\circ/n$	n -krotna oś symetrii	C_n
Odbicie	płaszczyzna symetrii	σ
Inwersja	środek inwersji (środek symetrii)	i
Obrót o kąt $360^\circ/n$, a następnie odbicie w płaszczyźnie prostopadłej do osi obrotu	n -krotna oś niewłaściwego obrotu* (oś przemienna n -krotna)	S_n

*Zauważ równoważności $S_1 = \sigma$ i $S_2 = i$.

cząsteczka pozostaje niezmienną po obrocie o $360^\circ/n$. Odpowiednim elementem symetrii jest prosta, **oś n -krotnego obrotu**, C_n , wokół której wykonywany jest obrót. Dlatego dla cząsteczki H_2O dwukrotny obrót pozostawia ją niezmienną, po obrocie o $360^\circ/2$, czyli 180° . Istnieje tylko jedna operacja obrotu związana z osią C_2 (jak w cząsteczce H_2O), ponieważ obroty zgodne i przeciwnie z ruchem wskazówek zegara o 180° są identyczne. Cząsteczka NH_3 o strukturze piramidy trygonalnej ma trójkrotną oś obrotu, oznaczoną C_3 , i nie zmienia się po obróceniu cząsteczki o $360^\circ/3$, czyli 120° . Istnieją dwie operacje związane z tą osią, obrót w prawo o 120° albo obrót w lewo o 240° (rys. 3.2). Te dwie operacje są oznaczane odpowiednio C_3 i C_3^2 (ponieważ dwa kolejne obroty zgodnie z ruchem wskazówek zegara o 120° są równoważne obrotowi przeciwnemu do ruchu wskazówek zegara o 120°).



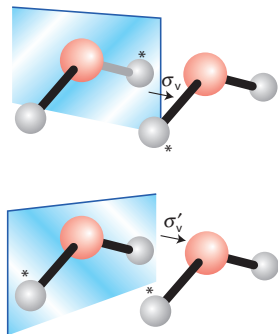
RYСУNEK 3.2 Potrójny obrót i odpowiadająca mu oś C_3 w cząsteczce NH_3 . Istnieją dwa obroty związane z tą osią, jeden o 120° (C_3) i jeden o 240° (C_3^2)



RYSUNEK 3.3 Niektóre elementy symetrii cząsteczki o strukturze płaskiej kwadratowej, takiej jak cząsteczka XeF_4

Cząsteczka XeF_4 o strukturze płaskiej kwadratowej ma czterokrotną oś C_4 , ale dodatkowo ma również dwie pary dwukrotnych osi obrotu, które są prostopadłe do osi C_4 : jedna para C_2' przechodzi przez każdą jednostkę *trans*- FXeF , a druga para (C_2'') przechodzi przez dwusieczne kątów FXeF (rys. 3.3). Zgodnie z konwencją, oś obrotu najwyższego rzędu, zwana **osią główną**, definiuje kierunek osi z (i jest zwykle rysowana pionowo). Dla cząsteczki XeF_4 osią główną jest oś C_4 . Operacja C_2' jest równoważna operacji obrotu C_2 i jest zwykle wymieniana oddzielnie od operacji C_4 jako C_2 ($= C_2'$).

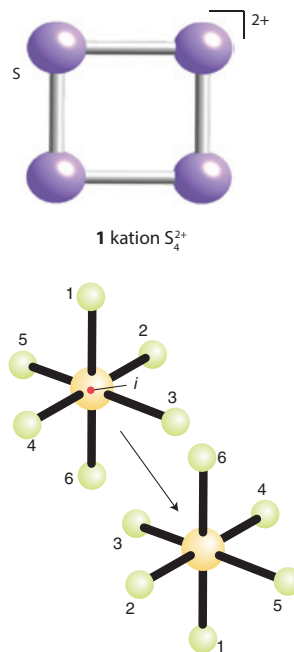
Odbicie cząsteczki H_2O w jednej z dwóch płaszczyzn pokazanych na rys. 3.4 jest operacją symetrii, a odpowiadającym jej elementem symetrii jest **płaszczyzna symetrii**, σ . Cząsteczka H_2O ma dwie płaszczyzny symetrii, które przecinają się wzdłuż dwusiecznej kąta HOH . Ponieważ płaszczyzny te są „pionowe” (wertykalne), w tym sensie, że zawierają oś obrotu (z) cząsteczki, są one oznaczone indeksem v , czyli σ_v i σ_v' . Cząsteczka XeF_4 (rys. 3.3) ma płaszczyznę symetrii σ_h w płaszczyźnie cząsteczki. Indeks dolny h oznacza, że płaszczyzna jest pozioma (horyzontalna) w tym sensie, że pionowa oś główna obrotu cząsteczki jest do niej prostopadła. Cząsteczka ta ma jeszcze



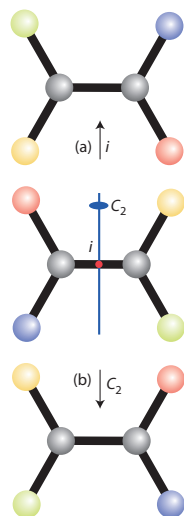
RYSUNEK 3.4 Dwie pionowe płaszczyzny symetrii σ_v i σ_v' w H_2O i odpowiadające im operacje symetrii. Obie płaszczyzny przecinają się wzdłuż osi C_2

dwa zestawy dwóch płaszczyzn symetrii, które przecinają oś czterokrotną. Elementy symetrii (i związane z nimi operacje) są oznaczane σ_v dla płaszczyzn przechodzących przez atomy fluoru i σ_d dla płaszczyzn przecinających kąt między atomami fluoru. Symbol v oznacza, że płaszczyzna jest pozioma (wertykalna), a symbol d oznacza płaszczyznę diagonalną i wskazuje, że płaszczyzna dzieli na pół kąt między dwiema osiami C_2' (osiemi FXeF).

Aby zrozumieć **operację inwersji**, i , musimy wyobrazić sobie, że każdy atom jest rzutowany w linii prostej przez pojedynczy punkt, znajdujący się w środku cząsteczki, a następnie odsuwany na równą odległość po drugiej stronie (rys. 3.5). W cząsteczce oktaedrycznej, takiej jak SF_6 , z punktem inwersji w środku cząsteczki, zamieniane są przeciwne pary atomów w rogach oktaedru. Ogólnie rzecz biorąc, w ramach inwersji atom o współrzędnych (x, y, z) przesuwa się do położenia $(-x, -y, -z)$. Element symetrii, punkt, przez który dokonywane są rzuty, nazywany jest **środkiem** (centrum) **inwersji**, i . W przypadku cząsteczki SF_6 środek inwersji znajduje się w jądrze atomu S . Podobnie, cząsteczka CO_2 ma środek inwersji w jądrze atomu węgla. Jednak w środku inwersji nie musi znajdować się atom: cząsteczka N_2 ma środek inwersji w połowie drogi między dwoma jądrami azotu, a jon S_4^{2+} (1) ma środek inwersji w środku jonu o kształcie kwadratu. Cząsteczka H_2O nie ma środka inwersji; żadna tetraedryczna cząsteczka nie może mieć środka inwersji. Chociaż inwersja i dwukrotna oś obrotu mogą czasami dawać ten sam efekt, nie jest to jednak ogólnym przypadkiem i należy rozróżnić te dwie operacje symetrii (rys. 3.6).

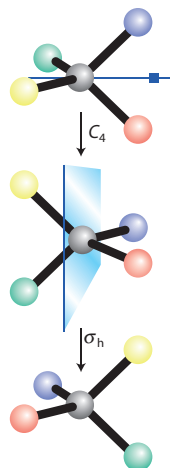


RYSUNEK 3.5 Operacja inwersji i środek inwersji i w SF_6



RYСУNEK 3.6 Należy uważać, aby nie pomylić (a) operacji inwersji z (b) dwukrotną osią obrotu. Choć te dwie operacje mogą czasami prowadzić do tego samego wyniku, nie jest to jednak ogólna zasada, co widać, gdy cztery końcowe atomy tego samego pierwiastka są różnie zabarwione

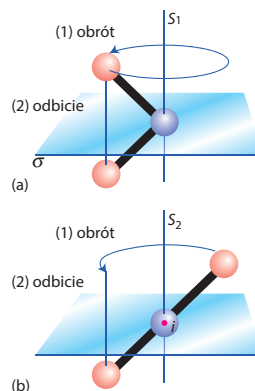
Niewłaściwy obrót (obróć względem osi przemiennnej) polega na obrocie cząsteczki o pewien kąt wokół osi, po którym następuje odbicie w płaszczyźnie prostopadłej do tej osi (rys. 3.7). Na rysunku pokazano czterokrotny niewłaściwy obrót cząsteczki CH_4 . W tym przypadku



RYСУNEK 3.7 Czterokrotna oś nieprawidłowego obrotu (oś przemienna czterokrotna) S_4 w cząsteczce CH_4 . Cztery końcowe atomy tego samego pierwiastka zostały oznaczone różnymi kolorami, aby ułatwić śledzenie ich ruchu

operacja składa się z obrotu o 90° (tj. $360^\circ/4$) wokół osi dzielącej dwa kąty HCH, a następnie odbicia w płaszczyźnie prostopadłej do osi obrotu. Ani obrót o 90° (C_4), ani odbicie nie są operacjami symetrii dla CH_4 , ale ich ogólny efekt jest operacją symetrii. Czterokrotny niewłaściwy obrót jest oznaczany S_4 . Element symetrii, **niewłaściwa oś obrotu** (oś przemienna) S_n (S_4 w przykładzie), jest kombinacją n -krotnej osi obrotu i prostopadłej do niej płaszczyzny symetrii.

Oś S_1 , obrót o 360° , po którym następuje odbicie w prostopadłej płaszczyźnie symetrii, jest równoważna samemu odbiciu, a więc S_1 i σ_h są takie same; symbol σ_h jest używany zamiast S_1 . Podobnie, oś S_2 , obrót o 180° , po którym następuje odbicie w prostopadłej płaszczyźnie symetrii, jest równoważna inwersji, i (rys. 3.8); symbol i jest używany zamiast S_2 .



RYСУNEK 3.8 (a) Oś S_1 jest równoważna płaszczyźnie symetrii i (b) oś S_2 jest równoważna środkowi symetrii (inwersji)

Identyfikując elementy symetrii cząsteczki i odwołując się do tab. 3.2, możemy przypisać cząsteczkę do jej **grupy punktowej**. W praktyce kształty cząsteczek podane w tabeli dają bardzo dobrą wskazówkę, do której grupy punktowej należy cząsteczka, przynajmniej w prostych przypadkach. Schemat do określania punktowej grupy symetrii przedstawiony na rys. 3.9 może być również używany do systematycznego przypisywania najczęściej spotykanych grup punktowych przez odpowiedź na kolejne pytania w każdym punkcie decyzyjnym. Nazwą punktowej grupy symetrii jest zwykle jej **symbol Schoenfliesa**, taki jak C_{3v} dla cząsteczki amoniaku.

PRZYKŁAD 3.1 Określenie elementów symetrii

Określ elementy symetrii cząsteczki etanu w konformacji naprzeciwległej.

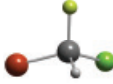
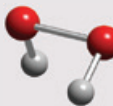
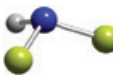
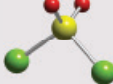
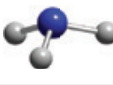



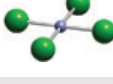

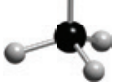
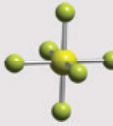
Odpowiedź Musimy zidentyfikować obroty, odbicia i inwersje, które pozostawiają cząsteczkę pozornie niezmie-

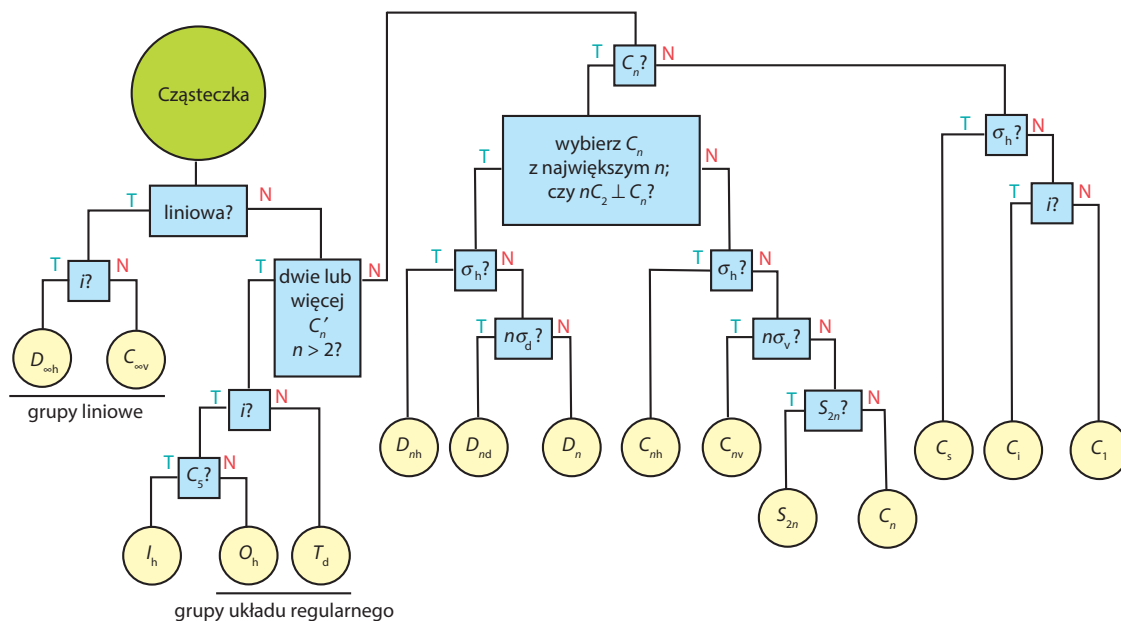
nioną. Nie zapominajmy, że tożsamość jest operacją symetrii. Po sprawdzeniu modeli cząsteczki widzimy, że cząsteczka CH_3CH_3 w naprzeciwległej konformacji (**2**) ma następujące elementy symetrii: E (nic nie róż), C_3 (trój-krotna oś obrotu), $3C_2$ (trzy dwukrotne osie obrotu biegnące przez wiązanie C–C), σ_h (pozioma płaszczyzna symetrii połowiąca wiązanie C–C), $3\sigma_v$ (trzy oddzielne, pionowe płaszczyzny symetrii biegnące wzdłuż każdego wiązania C–H) i S_6 (oś nieprawidłowej rotacji przy obrocie

wokół trój-krotnej osi symetrii, po której następuje odbicie w płaszczyźnie do niej prostopadłej). Widzimy, że cząsteczka etanu w konformacji naprzemianległej (**3**) ma dodatkowo element i (inwersja) i S_6 (niewłaściwą oś obrotu wokół sześciokrotnej osi symetrii, wynikającą z sześciu naprzemianległych atomów H).

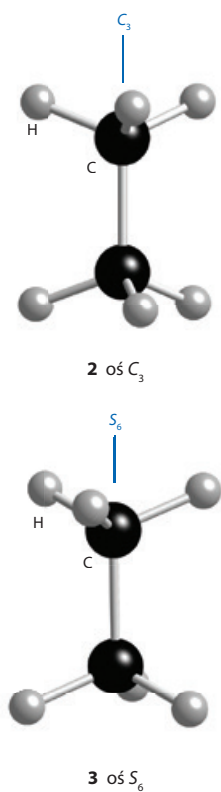
Sprawdź, czy umiesz 3.1 Naszkicuj oś S_4 jonu NH_4^+ . Ile takich osi ma ten jon?

TABELA 3.2 Skład niektórych typowych punktowych grup symetrii

Grupa punktowa	Elementy symetrii	Kształt cząsteczki	Przykłady
C_1	E		SiHClBrF
C_2	E, C_2		H_2O_2
C_s	E, σ		NHF_2
C_{2v}	$E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$		$\text{SO}_2\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$
C_{3v}	$E, 2C_3, 3\sigma_v$		$\text{NH}_3, \text{PCl}_3, \text{POCl}_3$
$C_{\infty v}$	$E, 2C_{\infty}, \infty\sigma_v$		$\text{OCS}, \text{CO}, \text{HCl}$
D_{2h}	$E, 3C_2, i, 3\sigma$		$\text{N}_2\text{O}_4, \text{B}_2\text{H}_6$
D_{3h}	$E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v$		$\text{BF}_3, \text{PCl}_5$
D_{4h}	$E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$		$\text{XeF}_4, \text{trans-}[\text{MA}_4\text{B}_2]$
$D_{\infty h}$	$E, \infty C_2', 2C_{\infty}, i, \infty\sigma_v, 2S_{\infty}$		$\text{CO}_2, \text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_2$
T_d	$E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$		$\text{CH}_4, \text{SiCl}_4$
O_h	$E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2, i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, \sigma_d$		SF_6



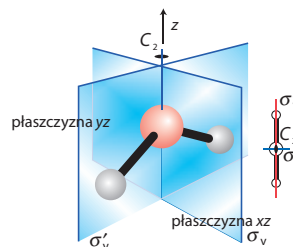
RYСУNEK 3.9 Drzewo decyzyjne służące do identyfikacji grupy punktowej cząsteczek. Symbole w każdym punkcie odnoszą się do elementów symetrii



PRZYKŁAD 3.2 Określenie grupy punktowej cząsteczki

Do jakich grup punktowych należą cząsteczki H_2O i XeF_4 ?

Odpowiedź Musimy skorzystać z tab. 3.2 lub rys. 3.9. (a) Elementy symetrii cząsteczki H_2O zostały przedstawione na rys. 3.10. Cząsteczka H_2O ma tożsamościowy element symetrii (E), dwukrotną oś obrotu (C_2) i dwie pionowe płaszczyzny symetrii (σ_v i σ'_v). Zbiór elementów symetrii ($E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$) odpowiada elementom grupy C_{2v} wymienionym w tab. 3.2. Alternatywnie, możemy przeanalizować rys. 3.9: cząsteczka nie jest liniowa; nie ma dwóch lub więcej osi obrotu C_n z $n > 2$; ma oś C_2 (oś C_2); nie ma $2C_2 \perp$ do C_2 ; nie ma również σ_h oraz $2\sigma_v$. Należy zatem do grupy punktowej symetrii C_{2v} . (b) Elementy symetrii cząsteczki XeF_4 pokazano

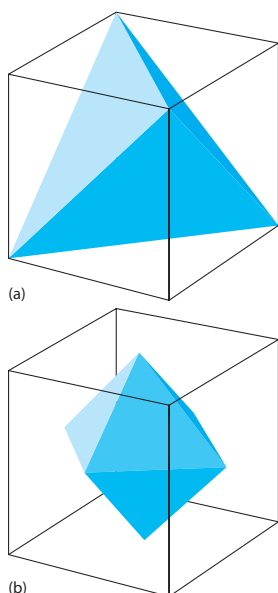


RYСУNEK 3.10 Elementy symetrii cząsteczki H_2O . Diagram po prawej stronie przedstawia widok z góry i podsumowuje diagram po lewej stronie

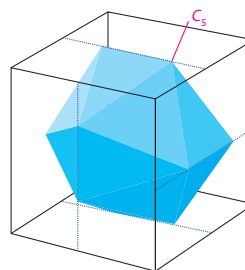
na rys. 3.3. Cząsteczka XeF_4 ma tożsamościowy element symetrii (E), czterokrotną oś obrotu (C_4), dwie pary dwukrotnych osi obrotu, które są prostopadłe do głównej osi C_4 , poziomą płaszczyznę symetrii σ_h (płaszczyznę papieru), inwersję oraz dwa zestawy dwóch pionowych płaszczyzn symetrii, σ_v i σ_d . Korzystając z tab. 3.2, możemy zobaczyć, że ten zestaw elementów określa grupę punktową D_{4h} . Alternatywnie możemy przeanalizować rys. 3.9: cząsteczka nie jest liniowa; nie ma dwóch lub więcej osi obrotu C_n z $n > 2$; ma oś C_n (oś C_4); ma osie $4C_2 \perp$ do C_4 i ma σ_h . Należy zatem do grupy punktovej D_{4h} .

Sprawdź, czy umiesz 3.2 Określ grupy punktowe (a) płaskiej trójkątnej cząsteczki BF_3 i (b) tetraedycznego jonu SO_4^{2-} .

Bardzo przydatna jest możliwość natychmiastowego rozpoznania grup punktovej niektórych popularnych cząsteczek. Liniowe cząsteczki z centrum symetrii, takie jak H_2 , CO_2 (4) i $\text{HC}\equiv\text{CH}$ należą do grupy punktovej $D_{\infty h}$. Cząsteczka, która jest liniowa, ale nie ma środka symetrii, taka jak HCl lub OCS (5), należy do grupy $C_{\infty v}$. Cząsteczki tetraedyczne (T_d) i oktaedryczne (O_h) mają więcej niż jedną główną oś symetrii (rys. 3.11): na przykład tetraedyczna cząsteczka CH_4 ma cztery osie C_3 , po jednej wzdłuż każdego wiązania CH . Grupy punktowe O_h i T_d są znane jako **grupy układu regularnego** (o strukturze sześcienniej), ponieważ ich symetria jest ściśle związana z symetrią sześcianu. Blisko spokrewniona grupa, **grupa ikosaedru**, I_h , ma 12 pięciokrotnych osi obrotu (rys. 3.12). Grupa ikosaedru jest istotna w przypadku związków boru

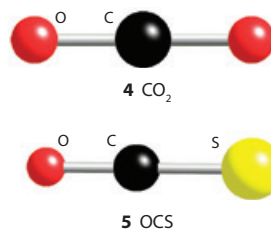


RYSUNEK 3.11 Kształty odpowiadające symetrii układu regularnego: (a) tetraedr, grupa punktovej T_d ; (b) oktaedr, grupa punktovej O_h .

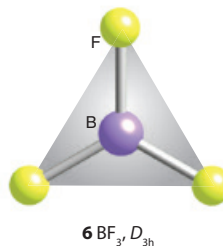


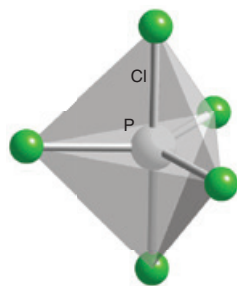
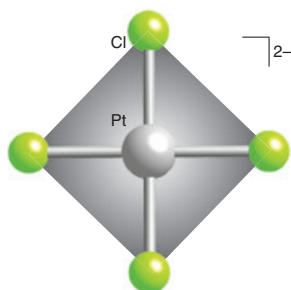
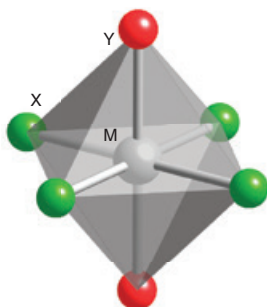
RYSUNEK 3.12 Ikosaedr (dwunastościan foremny), grupa punktovej I_h i odniesienie jego kształtu do sześcianu.

(podrozdz. 13.11) i cząsteczki fullereny C_{60} (podrozdz. 14.6).



Rozkład ilościowy cząsteczek w różnych grupach punktovej jest bardzo nierównomierny. Najczęściej spotykane są cząsteczki należące do grup punktovej o niskiej symetrii C_1 i C_s . Istnieje wiele przykładów cząsteczek z grup C_{2v} (takich jak SO_2) i C_{3v} (takich jak NH_3). Istnieje także wiele cząsteczek liniowych, które należą do grup $C_{\infty v}$ (HCl , OCS) i $D_{\infty h}$ (Cl_2 i CO_2), a także wiele cząsteczek płaskich trójkątnych (takich jak BF_3 , 6) z grupy D_{3h} , czy piramidy trygonalnej (takie jak PCl_5 , 7), które również należą do grupy D_{3h} oraz cząsteczki płaskie kwadratowe z grupy D_{4h} (8). Cząsteczka oktaedryczna należy do oktaedrycznej grupy punktovej O_h tylko wtedy, gdy wszystkie sześć podstawników i długości ich wiązań z atomem centralnym są identyczne oraz wszystkie kąty wynoszą 90° . Na przykład „oktaedryczne” cząsteczki z dwoma identycznymi podstawnikami naprzeciwko siebie, jak w (9), należą w rzeczywistości do grupy punktovej D_{4h} . Ostatni przykład pokazuje, że przypisanie cząsteczki do grupy punktovej jest bardziej precyzyjne niż przypadkowe użycie terminów „oktaedryczny” lub „tetraedryczny”, które wskazują strukturę cząsteczki, ale niewiele mówią o symetrii.



7 PCl_5, D_{3h} 8 $[\text{PtCl}_4]^{2-}, D_{4h}$ 9 $\text{trans-}[\text{MX}_4\text{Y}_2], D_{4h}$

3.2 Tablice charakterów

KLUCZOWY PUNKT Systematyczna analiza właściwości symetrii cząsteczek jest przeprowadzana przy użyciu tablic charakterów.

Wdzieliśmy, jak symetria cząsteczki definiuje jej grupę punktową i jak za pomocą symboli Schoenfliesa można oznaczyć grupę punktową symetrii. Z każdą grupą punktową cząsteczki związana jest **tablica charakterów**. Tablica charakterów zawiera zestawienie wszystkich elementów symetrii grupy punktovej wraz z opisem, w jaki sposób różne obiekty lub funkcje matematyczne

przekształcają się pod wpływem odpowiednich operacji symetrii. Mówiąc prościej, podsumowuje ona, w jaki sposób każdy z elementów symetrii przekształca cząsteczkę. Tablica charakterów jest kompletna, gdy każdy możliwy obiekt lub funkcja matematyczna odnosząca się do cząsteczki należącej do określonej grupy punktovej zostaje przekształcona jak jeden z wierszy w tablicy charakterów danej grupy punktovej. Układ typowej tablicy charakterów został przedstawiony w tab. 3.3. Wpisy w głównej części tablicy nazywane są **charakterami**, χ (chi). Każdy charakter pokazuje, jak na obiekt lub funkcję matematyczną, taką jak orbital atomowy, wpływa odpowiednia operacja symetrii grupy:

Charakter	Znaczenie
1	orbital nie ulega zmianie
-1	orbital zmienia znak
0	orbital ulega bardziej skomplikowanej zmianie lub jest sumą zmian zdegenerowanych orbitali

Na przykład, obrót orbitalu p_z wokół osi z pozostawia go pozornie niezmienionym (stąd jego charakter to 1); odbicie orbitalu p_z w płaszczyźnie xy zmienia jego znak (charakter -1). W niektórych tablicach charakterów pojawiają się takie charaktery jak 2 i 3; zostanie to wyjaśnione później.

Klasa operacji jest specyficzną grupą operacji symetrii tego samego typu geometrycznego: dwa (zgodne i przeciwne do ruchu wskazówek zegara) trójrotacje wokół osi tworzą jedną klasę, odbicia w płaszczyźnie symetrii tworzą inną itd. Liczba elementów każdej klasy jest pokazana w nagłówku każdej kolumny tabeli, jak w $2C_3$, oznaczającym, że istnieją dwa elementy symetrii klasy trójrotacyjnych obrotów. Wszystkie operacje tej samej klasy mają ten sam charakter. **Rząd**, h , grupy to całkowita liczba operacji symetrii, które można wykonać.

Każdy wiersz charakterów odpowiada konkretnej **nie-redukowalnej (nieprzywiedlnej) reprezentacji** grupy. Nieprzywiedlna reprezentacja ma techniczne znaczenie w teorii grup, a mówiąc ogólnie, jest to podstawowy typ symetrii w grupie. Nagłówek pierwszej kolumny to **typ symetrii** reprezentacji nieprzywiedlnej. Dwie kolumny po prawej stronie zawierają przykłady funkcji, które wykazują cechy każdego typu symetrii. Jedna kolumna zawiera funkcje zdefiniowane przez pojedynczą oś obrotu, takie jak translacje (x, y, z) , orbitale p (p_x, p_y, p_z) lub obroty wokół osi (R_x, R_y, R_z), a druga kolumna zawiera funkcje kwadratowe, które reprezentują, na przykład orbitale d (xy itp.). Litera A użyta do oznaczenia typu symetrii w grupie C_{2v} oznacza, że funkcja, do której się odnosi, jest symetryczna względem obrotu wokół osi dwukrotnej (tj. jej charakter wynosi 1). Oznaczenie B wskazuje, że funkcja zmienia znak w czasie obrotu (charakter wynosi -1). Indeks 1 przy symbolu A_1 oznacza, że funkcja, do której się odnosi, jest również symetryczna względem odbicia w głównej płaszczyźnie pionowej (dla cząsteczki H_2O jest to płaszczyzna, która zawiera wszystkie trzy atomy). Indeks 2 oznacza, że funkcja zmienia znak przy tym odbiciu.

TABELA 3.3 Elementy tablicy charakterów

Nazwa grupy punktowej*	Operacje symetrii R uporządkowane według klas (E, C_n itd.)	Funkcje	Dodatkowe funkcje	Rząd grupy, h
Typ symetrii (Γ)	charaktery (χ)	translacje i składowe momentów dipolowych (x, y, z), mające znaczenie dla aktywności w widmie IR; obroty	funkcje kwadratowe, takie jak z^2, xy itp., mające znaczenie dla aktywności w widmie Ramana	

* Symbol Schoenfliesa.

PRZYKŁAD 3.3 Określenie typów symetrii orbitali

Określ typ symetrii każdego z orbitali atomowych powłoki walencyjnej tlenu w cząsteczce H_2O , która ma symetrię C_{2v} .

Odpowiedź Elementy symetrii cząsteczki H_2O przedstawiono na rys. 3.10, a tablica charakterów grupy C_{2v} jest podana w tab. 3.4. Musimy zobaczyć, jak zachowują się orbitale w wyniku działania tych operacji symetrii. Orbital s atomu O jest niezmienny pod wpływem wszystkich czterech operacji, więc jego charakter to $(1,1,1,1)$, a zatem to typ symetrii A_1 . Podobnie niezmienny pozostaje orbital $2p_z$ pod wpływem wszystkich operacji symetrii grupy punktowej, a zatem jest całkowicie symetryczny w C_{2v} , dlatego to również rodzaj symetrii A_1 . Charakter orbitalu $O2p_x$ w C_2 wynosi -1 , co oznacza po prostu, że zmienia on znak przy dwukrotnym obrocie. Orbital ten również zmienia znak (a zatem ma charakter -1) po odbiciu w płaszczyźnie yz (σ_v'), ale pozostaje niezmienny (charakter 1) po odbiciu w płaszczyźnie xz (σ_v). Wynika z tego, że charakter orbitalu $O2p_x$ to $(1,-1,1,-1)$, a zatem jego typ symetrii to B_1 . Charakter orbitalu $O2p_y$ w C_2 wynosi -1 , tak jak po odbiciu w płaszczyźnie xz (σ_v). Orbital $O2p_y$ pozostaje niezmienny (charakter 1) po odbiciu w płaszczyźnie yz (σ_v'). Wynika z tego, że charakter orbitalu $O2p_y$ to $(1,-1,-1,1)$, a zatem to typy symetrii B_2 .

TABELA 3.4 Tablica charakterów grupy punktowej C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h=4$
A_1	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, zx
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, yz

Sprawdź, czy umiesz 3.3 Określ rodzaje symetrii wszystkich pięciu orbitali d centralnego atomu S w cząsteczce H_2S .

Tablice charakterów wybranych grup punktowych podano w Dodatku 4.

Rozważmy teraz nieco bardziej złożony przykład, cząsteczkę NH_3 , która należy do grupy punktowej C_{3v} (tab. 3.5). Cząsteczka NH_3 ma wyższą symetrię niż cząsteczka H_2O . Ta wyższa symetria jest widoczna w rzędzie grupy, h , czyli całkowitej liczbie operacji symetrii, które można wykonać. Dla cząsteczki H_2O , $h = 4$, a dla cząsteczki NH_3 ,

TABELA 3.5 Tablica charakterów grupy punktowej symetrii C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h=6$
A_1	1	1	1	z, x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(R_x, R_y), (x, y), (zx, yz), (x^2-y^2, xy)$

$h = 6$. Dla wysoce symetrycznych cząsteczek h jest duże; na przykład, $h = 48$ dla grupy punktowej O_h .

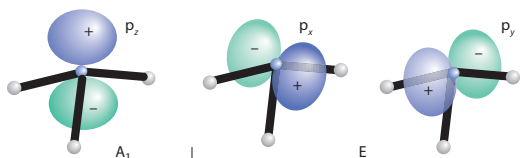
Analiza cząsteczki NH_3 (rys. 3.13) pokazuje, że orbital $N2p_z$ pozostaje niezmienny w operacjach $E, 2C_3$ i $3\sigma_v$, dając charakter $1, 1, 1$, a zatem typ symetrii A_1 . Natomiast orbitale $N2p_x$ i $N2p_y$ należą do reprezentacji E . Orbitale te mają tę samą charakterystykę symetrii, są zdegenerowane i muszą być rozpatrywane razem. Ta degeneracja jest wskazana liczbą 2 w kolumnie E .

Charaktery w kolumnie poprzedzonej operacją tożsamościową E określają degenerację orbitali:

Typ symetrii	Degeneracja
A, B	1
E	2
T	3

W przypadku cząsteczki NH_3 istnieje zatem jeden orbital o symetrii A_1 i dwa orbitale o symetrii E . Należy uważać, aby odróżnić E (pisane kursywą) dla operacji i E (pisane antykwą) dla oznaczenia symetrii: wszystkie operacje pisane są kursywą, a wszystkie typy symetrii antykwą.

Zdegenerowane, nieprzywiedlne reprezentacje zawierają również wartości zerowe dla niektórych operacji, ponieważ charakter jest sumą charakterów zestawu dwóch



RYСУNEK 3.13 Orbital azotu $2p_z$ w amoniaku jest symetryczny we wszystkich operacjach symetrii grupy punktowej C_{3v} i dlatego ma symetrię A_1 . Orbitale $2p_x$ i $2p_y$ zachowują się identycznie we wszystkich operacjach (nie można ich rozróżnić) i otrzymują oznaczenie symetrii E .

lub więcej orbitali, a jeśli jeden orbital zmienia znak, a drugi nie, sumaryczny charakter wynosi 0. Na przykład odbicie w pionowej płaszczyźnie symetrii zawierającej oś y w cząsteczce NH_3 nie powoduje zmiany orbitalu p_y (1), ale inwersję orbitalu p_x (-1).

PRZYKŁAD 3.4 Określanie degeneracji

Określ, czy w cząsteczce BF_3 występują orbitale trójrotnie zdegenerowane.

Zastosowania symetrii

Ważne zastosowania symetrii w chemii nieorganicznej obejmują budowę i oznaczanie orbitali molekularnych oraz interpretację danych spektroskopowych w celu określenia struktury cząsteczki. Istnieje jednak kilka prostszych zastosowań, ponieważ niektóre właściwości cząsteczek, takie jak polarność i chiralność, można określić, znając jedynie grupę punktową, do której należy cząsteczka. Inne właściwości, takie jak klasyfikacja drgań cząsteczek i identyfikacja ich aktywności w widmach IR i Ramana, wymagają szczególowej znajomości struktury tablicy charakterów. W tym rozdziale opiszemy oba te zastosowania.

3.3 Cząsteczki polarne

KLUCZOWY PUNKT Cząsteczka nie może być polarna, jeśli należy do jakiegokolwiek grupy zawierającej centrum inwersji, którejkolwiek z grup D i ich pochodnych, grup układu regularnego (T , O), grupy ikosaedru (I) lub ich modyfikacji.

Cząsteczka polarna to cząsteczka, która ma stały, elektryczny moment dipolowy. Cząsteczka nie może być polarna, jeśli ma centrum inwersji. Inwersja oznacza, że cząsteczka ma równy rozkład ładunku w kierunku wszystkich przeciwnych punktów wokół jej centrum, co wyklucza moment dipolowy. Z podobnych powodów moment dipolowy nie może leżeć prostopadle do żadnej płaszczyzny symetrii lub osi obrotu, którą może mieć cząsteczka. Na przykład, płaszczyzna symetrii wymaga identycznych atomów po obu jej stronach, nie może więc istnieć moment dipolowy w poprzek płaszczyzny. Podobnie, oś symetrii oznacza obecność identycznych atomów w punktach powiązanych odpowiednim obrotem, co wyklucza moment dipolowy prostopadły do osi.

Można to podsumować w następujący sposób:

- Cząsteczka nie może być polarna, jeśli ma środek inwersji.
- Cząsteczka nie może mieć elektrycznego momentu dipolowego prostopadłego do jakiegokolwiek płaszczyzny symetrii.
- Cząsteczka nie może mieć elektrycznego momentu dipolowego prostopadłego do jakiegokolwiek osi obrotu.

Odpowiedź Aby określić, czy w cząsteczce BF_3 występują trójrotnie zdegenerowane orbitale, należy zauważyć, że grupa punktowa cząsteczki to D_{3h} . Z tablicy charakterów tej grupy (Dodatek 4) wynika, że żaden charakter nie przekracza 2 w kolumnie oznaczonej E , dlatego maksymalna degeneracja wynosi 2. Żaden zatem z orbitali nie może być trójrotnie zdegenerowany. Jest to potwierdzone przez obecność tylko symetrii A i E w tablicy charakterów.

Sprawdź, czy umiesz 3.4 Cząsteczka SF_6 jest oktaedryczna. Jaki jest maksymalny możliwy stopień degeneracji jej orbitali?

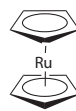
Niektóre cząsteczki mają oś symetrii, która wyklucza moment dipolowy w jednej płaszczyźnie, i inną oś symetrii lub płaszczyznę symetrii, która wyklucza go w innym kierunku. Dwa lub więcej elementów symetrii wspólnie wykluczają obecność momentu dipolowego w dowolnym kierunku. Każda zatem cząsteczka, która ma oś C_n i oś C_2 prostopadłą do osi C_n (podobnie jak wszystkie cząsteczki należące do grupy punktowej D) nie może mieć momentu dipolowego w żadnym kierunku. Na przykład cząsteczka BF_3 (D_{3h}) jest niepolarna. Podobnie cząsteczki należące do grup tetraedru, oktaedru i ikosaedru mają kilka prostopadłych osi obrotu, które wykluczają dipole we wszystkich trzech kierunkach. Takie cząsteczki muszą być niepolarne; stąd cząsteczki SF_6 (O_h) i CCl_4 (T_d) są niepolarne.

PRZYKŁAD 3.5 Ocenianie, czy cząsteczka może być polarna

Cząsteczka rutenocenu (**10**) ma kształt pryzmatu pentagonalnego z atomem Ru umieszczonym pomiędzy dwoma pierścieniami C_5H_5 . Określ, czy cząsteczka jest polarna.

Odpowiedź Powinniśmy zdecydować, czy rozpatrywana cząsteczka należy do grupy punktowej D czy regularnej, ponieważ w żadnym z tych przypadków cząsteczka nie może mieć stałego dipola elektrycznego. Na podstawie rysunku 3.9 możemy stwierdzić, że pryzmat pentagonalny należy do grupy punktowej D_{5h} . Dlatego cząsteczka musi być niepolarna.

Sprawdź, czy umiesz 3.5 Konformacja cząsteczki rutenocenu, o wyższej energii niż konformacji (**10**), to antypryzmat pentagonalny (**11**). Podaj grupę punktową symetrii i określ, czy cząsteczka jest polarna.



10



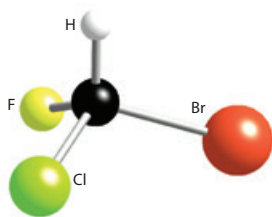
11

3.4 Cząsteczki chiralne

KLUCZOWY PUNKT Cząsteczka nie może być chiralna, jeśli ma niewłaściwą oś obrotu (S_n).

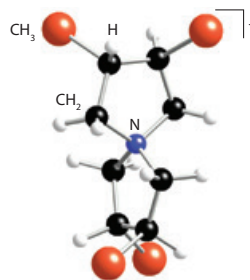
Cząsteczka **chiralna** (od greckiego słowa oznaczającego „dłoń”) to cząsteczka, której nie można nałożyć na jej lustrzane odbicie. Rzeczywista dłoń jest chiralna w tym sensie, że lustrzanym odbiciem lewej dłoni jest prawa dłoń, a obu dłoni nie można nałożyć na siebie. Chiralna cząsteczka i jej lustrzane odbicie nazywane są **enancjomerami** (od greckiego słowa oznaczającego „obce części”). Cząsteczki chiralne, które nie przechodzą szybko między formami enancjomerycznymi, są **optycznie czynne**, czyli mogą skręcać płaszczyznę polaryzacji światła. Enancjomery skręcają płaszczyznę polaryzacji światła o taką samą wartość w przeciwnych kierunkach.

Cząsteczka z płaszczyzną symetrii nie jest oczywiście chiralna. Jednak niewielka liczba cząsteczek niemających płaszczyzn symetrii, również nie jest chiralna. W rzeczywistości kluczowym warunkiem jest to, że cząsteczka z niewłaściwą osią obrotu, S_n , nie może być chiralna. Płaszczyzna symetrii jest niewłaściwą osią obrotu S_1 , a centrum inwersji jest równoważne osi S_2 ; dlatego cząsteczki z płaszczyzną symetrii lub centrum inwersji mają niewłaściwe osie obrotu i nie mogą być chiralne. Grupy, w których występuje niewłaściwa oś obrotu, S_n , obejmują D_{nh} , D_{nd} i niektóre grupy układu regularnego (w szczególności T_d i O_h). Dlatego cząsteczki takie jak CH_4 i $[Ni(CO)_4]$, należące do grupy T_d , nie są chiralne. To, że „tetraedyczny” atom węgla powoduje aktywność optyczną cząsteczki (jak w $CHClFBr$), powinno służyć jako kolejne przypomnienie, że teoria grup jest rygorystyczna w swojej terminologii. $CHClFBr$ (12) należy zatem do grupy punktowej C_1 , a nie T_d ; ma strukturę tetraedyczną, ale nie symetrię tetraedyczną.



12 $CHClFBr$, C_1

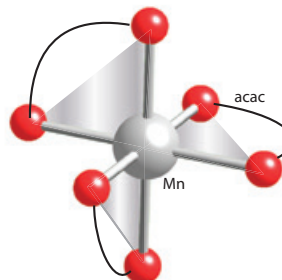
Przy ocenie chiralności cząsteczek ważne jest, aby zwracać uwagę na niewłaściwe osie obrotu, które mogą nie być od razu widoczne. Cząsteczki niemające ani centrum inwersji, ani płaszczyzny symetrii (a zatem bez osi S_1 lub S_2) są zwykle chiralne, ale ważne jest, aby sprawdzić, czy nie występuje również niewłaściwa oś obrotu wyższego rzędu. Na przykład czwartorzędowy jon amoniowy (13) nie ma ani płaszczyzny symetrii (S_1), ani centrum inwersji (S_2), ale ma oś S_4 , nie jest zatem chiralny.



13

PRZYKŁAD 3.6 Ocenianie, czy cząsteczka jest chiralna

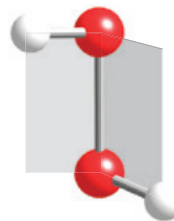
Kompleks $[Mn(acac)_3]$, w którym $acac$ oznacza ligand acetyloacetonianowy ($CH_3COCHCOCH_3^-$) ma strukturę (14). Określ, czy jest on chiralny.



14 $[Mn(acac)_3]$

Odpowiedź Zaczynamy od określenia grupy punktowej, aby ocenić, czy cząsteczka zawiera niewłaściwą oś obrotu, widoczną lub w formie ukrytej. Z wykresu na rys. 3.9 wynika, że kompleks należy do grupy punktowej D_3 , która składa się z elementów ($E, C_3, 3C_2$), a zatem nie zawiera osi S_n , ani widocznej, ani w formie ukrytej. Kompleks jest chiralny, a ponieważ jest długożyjący, jest optycznie czynny.

Sprawdź, czy umiesz 3.6 Czy konformacja cząsteczki H_2O_2 (15) jest chiralna? Cząsteczka może swobodnie obracać się wokół wiązania O–O, skomentuj możliwość zaobserwowania optycznie czynnej cząsteczki H_2O_2 .



15 H_2O_2

3.5 Drgania cząsteczek

KLUCZOWE PUNKTY Jeśli cząsteczka ma centrum inwersji, żadne z jej drgań nie może być aktywne zarówno w widmie w podczerwieni, jak i w widmie Ramana; drgania aktywne w podczerwieni mają taką samą symetrię jak składowa elektrycznego momentu dipolowego; drgania aktywne w widmie Ramana mają taką samą symetrię jak składowa polaryzowalności cząsteczki.

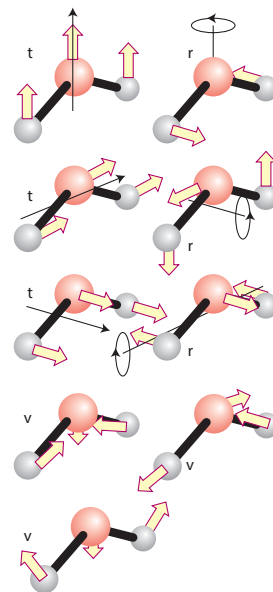
Znajomość symetrii cząsteczki może pomóc i znacznie uprościć analizę widm w podczerwieni (IR) i widm Ramana (podrozdz. 8.5). Wygodnie jest rozważyć dwa aspekty symetrii. Jednym z nich są informacje, które można uzyskać bezpośrednio, wiedząc, do której grupy punktowej należy cząsteczka jako całość. Drugim jest dodatkowa informacja, która pochodzi ze znajomości typu symetrii każdego typu drgania. Na tym etapie musimy wiedzieć tylko, że absorpcja promieniowania podczerwonego może nastąpić, gdy drganie powoduje zmianę elektrycznego momentu dipolowego cząsteczki; przejście Ramana może wystąpić, gdy podczas drgania zmienia się polaryzowalność cząsteczki.

Dla cząsteczki składającej się z N atomów istnieje $3N$ przemieszczeń, które należy rozważyć, gdy atomy poruszają się w trzech ortogonalnych kierunkach, x , y i z . W przypadku cząsteczki nieliniowej trzy z tych przemieszczeń odpowiadają ruchowi translacyjnemu cząsteczki jako całości (w każdym z kierunków x , y i z), a trzy odpowiadają obrotowi cząsteczki jako całości (wokół każdej z osi x , y i z). Pozostałe $3N - 6$ przemieszczeń atomowych musi zatem odpowiadać deformacjom lub drganiom cząsteczki. Nie ma rotacji wokół osi z cząsteczki, jeśli cząsteczka jest liniowa, tylko wokół osi x i y . Cząsteczki liniowe mają zatem tylko dwa rotacyjne stopnie swobody zamiast trzech, co pozostawia $3N - 5$ przemieszczeń oscylacyjnych.

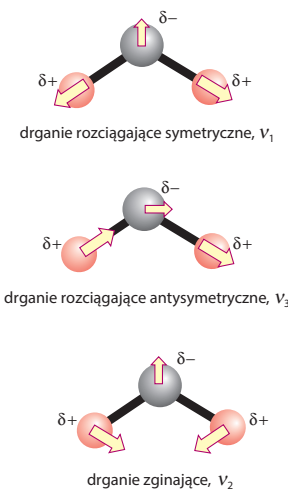
(a) Reguła wykluczenia

Trójatomowa, nieliniowa cząsteczka H_2O ma $(3 \cdot 3) - 6 = 3$ rodzaje drgań (rys. 3.14). Wszystkie trzy rodzaje prowadzą do zmiany momentu dipolowego cząsteczki (rys. 3.15), co może być potwierdzone przez teorię grup. Wynika z tego, że wszystkie trzy rodzaje drgań tej cząsteczki, o grupie punktowej C_{2v} , są aktywne w podczerwieni. Trudno jest intuicyjnie ocenić, czy te rodzaje drgań są aktywne w widmie ramanowskim, ponieważ trudno jest oszacować, czy konkretne zniekształcenie cząsteczki powoduje zmianę polaryzowalności [choć rodzaje drgań, które powodują zmianę objętości, a tym samym elektronowej gęstości cząsteczki, takie jak rozciąganie symetryczne (A_{1g}) cząsteczki SF_6 (O_h), są obiecujące pod tym względem]. Trudność ta jest częściowo przezwyciężana przez **regułę wykluczenia**, która czasami jest pomocna:

Jeśli cząsteczka ma środek inwersji, żaden z jej rodzajów drgań nie może być aktywny jednocześnie w widmach w podczerwieni i w widmach Ramana. Drgania mogą być nieaktywne w obu przypadkach.



RYSUNEK 3.14 Ilustracja procedury liczenia drgań atomów w nieliniowej cząsteczce; t – translacje, r – rotacje, v – oscylacje

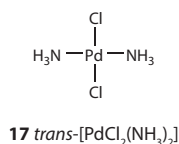
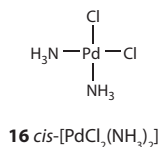


RYSUNEK 3.15 Drgania cząsteczki H_2O zmieniają moment dipolowy

(b) Informacje pochodzące z symetrii drgań normalnych

Często intuicyjnie oczywiste jest, że rodzaj drgań powoduje zmianę momentu dipolowego cząsteczki i dlatego jest aktywna w podczerwieni. Gdy cząsteczka jest złożona lub rodzaj drgań jest trudny do określenia, można zastosować analizę symetrii cząsteczki. Zobrazujemy tę procedurę, rozważając dwa płaskie kwadratowe kompleksy palla-

du, (16) i (17). Analogi Pt tych związków i rozróżnienie między nimi mają duże znaczenie społeczne i praktyczne, ponieważ izomer *cis* jest stosowany jako środek chemioterapeutyczny przeciwko niektórym nowotworom, podczas gdy izomer *trans* jest terapeutycznie nieaktywny (podrozdz. 27.1).

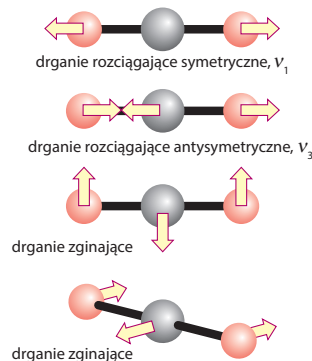


Po pierwsze, zauważamy, że izomer *cis* (16) ma symetrię C_{2v}, podczas gdy izomer *trans* (17) D_{2h}. Oba kompleksy mają pasma absorpcji w podczerwieni w obszarze drgań rozciągających Pd–Cl między 200 a 400 cm⁻¹ i są to jedyne pasma, które rozważymy. Jeśli pomyślimy o fragmencie PdCl₂ w stanie izolowanym i porównamy formę *trans* z cząsteczką CO₂ (rys. 3.16), zobaczymy, że istnieją dwa rodzaje drgań rozciągających; podobnie forma *cis* ma również jedno rozciągające drganie symetryczne i jedno asymetryczne. Z reguły wykluczenia wiemy, że dwa rodzaje drgań izomeru *trans* (który ma środek inwersji) nie mogą być aktywne zarówno w widmie w podczerwieni, jak i w widmie Ramana. Aby jednak zdecydować, które rodzaje drgań są aktywne w widmie w podczerwieni, a które w widmie Ramana, należy wziąć pod uwagę cechy samych drgań. Z właściwości symetrii momentów dipolowych i polaryzowalności (których tutaj nie weryfikujemy) wynika, że:

Typ symetrii drgań musi być taki sam jak x, y lub z w tabeli charakterów, aby drgania były aktywne w widmie w podczerwieni, i taki sam jak funkcja kwadratowa, taka jak xy lub x², aby były aktywne w widmie Ramana.

Naszym pierwszym zadaniem jest zatem sklasyfikowanie rodzajów drgań normalnych według ich typów symetrii, a następnie zidentyfikowanie, które z tych drgań mają taki sam typ symetrii co *x* itd. i *xy* itd. przez odniesienie do ostatnich kolumn tabeli charakterów grup punktowych cząsteczek.

Na rysunku 3.17 przedstawiono symetryczne (po lewej) i antysymetryczne (po prawej) drgania rozciągające wiązania Pd–Cl w każdym izomerze, w których grupa NH₃ jest traktowana jak pojedynczy punkt masy. Strzałki na rysunku pokazują drgania lub, bardziej formalnie, pokazują wektory przemieszczenia reprezentujące drgania.



RYСУNEK 3.16 Drgania rozciągające i zginające cząsteczki CO₂

PRZYKŁAD 3.7 Wykorzystanie reguły wykluczenia

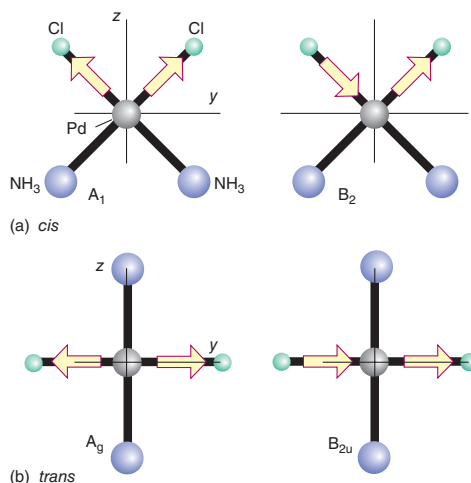
Istnieją cztery rodzaje drgań liniowej, trójatomowej cząsteczki CO₂ (rys. 3.16). Które z nich są aktywne w widmie IR lub w widmie Ramana?

Odpowiedź Aby ustalić, czy dane drganie rozciągające jest aktywne w widmie w podczerwieni, musimy rozważyć jego wpływ na moment dipolowy cząsteczki. Jeśli weźmiemy pod uwagę drganie rozciągające symetryczne, ν_1 , to stwierdzamy, że nie zmienia ono elektrycznego momentu dipolowego, który wynosi zero, a więc drganie jest nieaktywne w widmie podczerwieni; może zatem być aktywne w widmie Ramana (i jest). W przeciwieństwie do tego, podczas drgania rozciągającego antysymetrycznego, ν_3 , atom C porusza się w przeciwnym kierunku w stosunku do dwóch atomów O: w rezultacie elektryczny moment dipolowy zmienia się od zera w trakcie drgań i drganie jest aktywne w widmie w podczerwieni. Ponieważ cząsteczka CO₂ ma centrum inwersji, z zasady wykluczenia wynika, że nie może być aktywna w widmie Ramana. Oba drgania zginające powodują powstanie momentu dipolowego różnego od zera i dlatego są aktywne w widmie w podczerwieni. Z reguły wykluczenia wynika, że dwa rodzaje drgań zginających (są zdegenerowane) są nieaktywne w widmie Ramana.

Sprawdź, czy umiesz 3.7 Drganie zginające liniowej cząsteczki N₂O jest aktywne w widmie w podczerwieni. Określ, czy jest ono również aktywne w widmie Ramana.

Aby sklasyfikować je zgodnie z ich typami symetrii w odpowiednich grupach punktowych, stosujemy podejście podobne do analizy symetrii orbitali molekularnych, którą wykorzystamy do określenia orbitali SALC (*Symmetry Adapted Linear Combinations*) (podrozdz. 3.6).

Rozważmy izomer *cis* i jego grupę punktową C_{2v} (tab. 3.4) i zauważmy, że przedstawiamy drganie za pomocą strzałki. W przypadku drgania symetrycznego rozciągającego zauważamy, że para wektorów przemieszczenia reprezentujących drganie pozostaje najwyraźniej



RYСУNEK 3.17 Rodzaje drgań rozciągających wiązania Pd–Cl izomerów *cis* i *trans* $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$. Ruch atomu Pd (który zachowuje środek masy cząsteczki) nie został pokazany

niezmieniona przez każdą operację grupy. Na przykład, dwukrotny obrót po prostu zamienia dwa równoważne wektory przemieszczenia. Wynika z tego, że charakter każdej operacji wynosi 1:

$$\begin{array}{cccc} E & C_2 & \sigma_v & \sigma'_v \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{array}$$

To drganie ma zatem symetrię A_1 . W przypadku drgania antysymetrycznego rozciągającego operacja tożsamościowa E pozostawia wektory przemieszczenia niezmiennione i to samo dotyczy σ'_v , która leży w płaszczyźnie zawierającej dwa atomy Cl. Jednak zarówno C_2 , jak i σ_v zamieniają dwa przeciwnie skierowane wektory przemieszczenia, a więc przeksztalcają całkowite przemieszczenie w -1 . Charaktery wynoszą zatem

$$\begin{array}{cccc} E & C_2 & \sigma_v & \sigma'_v \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{array}$$

Tabela charakterów C_{2v} identyfikuje typ symetrii tego drgania jako B_2 . W przypadku izomeru *cis* mamy więc dwa typy symetrii A_1 i B_2 .

Podobna analiza dla izomeru *trans*, ale z wykorzystaniem grupy D_{2h} (Dodatek 4), wykazuje typ symetrii A_g i B_{2u} odpowiednio dla drgań symetrycznych i antysymetrycznych rozciągających wiązania Pd–Cl, jak pokazano w Przykładzie 3.8.

PRZYKŁAD 3.8 Określanie typów symetrii drgań

Izomer *trans* przedstawiony na rys. 3.17 ma symetrię D_{2h} . Sprawdź, czy B_{2u} to typ symetrii antysymetrycznych drgań rozciągających wiązania Pd–Cl.

Odpowiedź Musimy zacząć od rozważenia wpływu różnych elementów grupy na wektory przemieszczenia ligandów Cl, zauważając, że cząsteczka leży w płaszczyźnie yz . Elementy symetrii grupy D_{2h} to E , $C_2(x)$, $C_2(y)$, $C_2(z)$, i , $\sigma(xy)$, $\sigma(yz)$ i $\sigma(xz)$. Spośród nich E , $C_2(y)$, $\sigma(xy)$ i $\sigma(yz)$ pozostawiają wektory przemieszczenia niezmiennione, a więc mają charakter 1. Pozostałe operacje odwracają kierunki wektorów, dają więc charakter -1 :

E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(yz)$	$\sigma(xz)$
1	-1	1	-1	-1	1	1	-1

Porównujemy teraz ten zestaw charakterów z tablicą charakterów grupy D_{2h} i stwierdzamy, że typem symetrii omawianych drgań jest B_{2u} .

Sprawdź, czy umieść 3.8 Potwierdź, że typem symetrii symetrycznego drgania rozciągającego wiązania Pd–Cl w izomerze *trans* jest A_g .

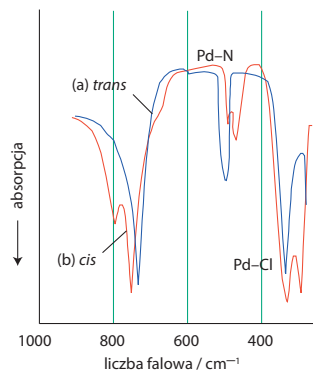
Jak zauważyliśmy, drgania są aktywne w podczerwieni, jeśli mają ten sam typ symetrii co przemieszczenia x , y lub z . Aby określić, czy którykolwiek z dwóch rodzajów drgań izomeru *cis* jest aktywny w podczerwieni, sprawdzamy tablicę charakterów grupy C_{2v} (tab. 3.4). Ostatnie dwie kolumny pokazują, że z to typ symetrii A_1 , a y to B_2 . Zarówno zatem drgania o symetrii A_1 jak i B_2 izomeru *cis* są aktywne w widmach w podczerwieni. Dla izomeru *trans* sprawdzamy tablicę charakterów grupy D_{2h} . Ostatnie dwie kolumny pokazują, że w typie symetrii A_g nie ma przemieszczeń x , y ani z , a B_{2u} to y , a zatem tylko antysymetryczne drganie rozciągające wiązania Pd–Cl izomeru *trans* o symetrii B_{2u} jest aktywne w widmie w podczerwieni. Drganie izomeru *trans* o typie symetrii A_g nie jest aktywne w widmie w podczerwieni.

Aby określić aktywność drgań w widmie Ramana, zauważamy, że w tablicy charakterów grupy C_{2v} formy kwadratowe xy itp. przeksztalcają się jak A_1 , A_2 , B_1 i B_2 , a zatem w izomerze *cis* drgania o typie symetrii A_1 i B_2 są aktywne w widmie Ramana. W tablicy charakterów grupy D_{2h} formy kwadratowe transformują się jak A_g , B_{1g} , B_{2g} i B_{3g} . Dlatego w izomerze *trans* drganie o typie symetrii A_g jest aktywne w widmie Ramana.

Wynika z tego eksperymentalna różnica między izomerami *cis* i *trans*. W obszarze drgań rozciągających wiązania Pd–Cl izomer *cis* (C_{2v}) ma dwa pasma zarówno w widmie Ramana, jak i w widmie w podczerwieni. Natomiast izomer *trans* (D_{2h}) ma jedno pasmo o innej częstotliwości w każdym z widm. Widma IR obu izomerów przedstawiono na rys. 3.18.

(c) Określenie symetrii cząsteczki na podstawie widm oscylacyjnych

Ważnym zastosowaniem widm oscylacyjnych jest określenie symetrii cząsteczki, a tym samym jej kształtu i struktury. Szczególnie ważnym przykładem są karbonyli metali, w których cząsteczki CO są związane z atomem metalu. Widma oscylacyjne są szczególnie przydatne, ponieważ



RYСУNEK 3.18 Widma IR izomerów *cis* (czerwone) i *trans* (niebieskie) $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ [R. Layton, D.W. Sink, J.R. Durig, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, **28**, 1965]

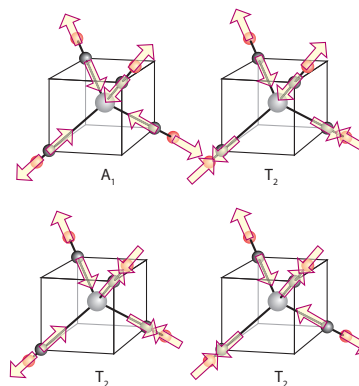
wiązanie CO jest odpowiedzialne za bardzo silne charakterystyczne pasma absorpcji w zakresie $1850\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ (podrozdz. 22.5).

Kiedy rozważamy zestaw drgań, często okazuje się, że charaktery uzyskane przez rozważenie symetrii przemieszczeń atomów nie odpowiadają żadnemu konkretnemu wierszowi w tablicy charakterów. Jednakże tablica charakterów jest kompletnym podsumowaniem właściwości obiektu, a charaktery, które zostały określone, muszą odpowiadać sumie dwóch lub większej liczby wierszy w tablicy. W takich przypadkach mówimy, że przemieszczenia obejmują **reprezentację redukowalną (przywieidlą)**. Naszym zadaniem jest znalezienie **nieredukowalnych (nieprzywieidlonych) reprezentacji**. Aby to zrobić, określamy wiersze w tablicy charakterów, które muszą zostać dodane, aby odtworzyć zestaw charakterów, który otrzymaliśmy. Proces ten nazywany jest **redukcją reprezentacji**. W niektórych przypadkach redukcja jest oczywista; w innych może być przeprowadzana systematycznie przy użyciu procedury wyjaśnionej w podrozdz. 3.9.

PRZYKŁAD 3.9 Redukcja reprezentacji

Jednym z pierwszych scharakteryzowanych karbonylków metali była tetraedryczna (T_d) cząsteczka $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Rodzaje drgań cząsteczki, które wynikają z rozciągających ruchów grup CO, to cztery kombinacje czterech wektorów przemieszczenia CO. Które rodzaje są aktywne w widmach w podczerwieni lub w widmach Ramana? Drgania grup CO cząsteczki $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ pokazano na rys. 3.19.

Odpowiedź Musimy rozważyć ruch czterech wektorów przemieszczenia grup CO, zastanowić się, ile z nich pozostaje niezmiennych, a następnie sprawdzić tablicę charakterów grupy T_d (tab. 3.6). W wyniku operacji E wszystkie cztery wektory pozostają niezmiennymi, w wyniku operacji C_3 tylko jeden pozostaje niezmienny, zarówno w wyniku C_2 , jak i S_4 żaden z wektorów nie pozo-



RYСУNEK 3.19 Rodzaje drgań w cząsteczce $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, które odpowiadają rozciąganiu wiązań CO

stają niezmiennymi, a w wyniku operacji σ_d dwa pozostają niezmiennymi. Charaktery są zatem następujące:

E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
4	1	0	0	2

Ten zestaw charakterów nie odpowiada żadnemu typowi symetrii. Odpowiada on jednak sumie charakterów typów symetrii A_1 i T_2 :

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
T_2	3	0	-1	-1	1
$A_1 + T_2$	4	1	0	0	2

Wynika z tego, że wektory przemieszczenia grupy CO transformują się jak $A_1 + T_2$. Sprawdzając tablicę charakterów grupy T_d , widzimy, że kombinacja oznaczona A_1 transformuje się jak $x^2 + y^2 + z^2$, wskazując, że jest aktywna w widmie Ramana, ale nie w widmie w podczerwieni. Natomiast x , y i z oraz iloczyny xy , yz i zx transformują się jak T_2 , drgania typu symetrii T_2 są więc aktywne zarówno w widmie Ramana, jak i w widmie w podczerwieni. W konsekwencji tetraedryczną cząsteczkę karbonylku można zidentyfikować na podstawie jednego pasma IR i dwu pasm Ramana w obszarze drgań rozciągających CO.

Sprawdź, czy umiesz 3.9 Wykaż, że cztery przesunięcia CO w płaskim kwadratowym (D_{4h}) kationie $[\text{Pt}(\text{CO})_4]^{2+}$ transformują się jak $A_{1g} + B_{1g} + E_g$. Ile pasm można oczekiwać w widmach IR i Ramana dla tego kationu?

TABELA 3.6 Tablica charakterów grupy T_d

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$h=24$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, yz, zx)

Symetrie orbitali molekularnych

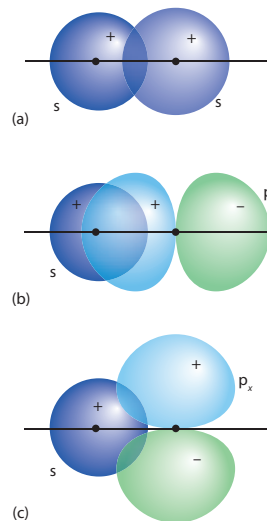
Przyjrzyjmy się teraz bardziej szczegółowo roli literowych oznaczeń używanych dla orbitali molekularnych wprowadzonych w podrozdz. 2.7 i 2.8 i uzyskamy lepszy wgląd w ich konstrukcję. Na tym etapie dyskusja będzie nadal nieformalna i obrazowa, a naszym celem jest przedstawienie wprowadzenia do teorii grup, ale nie do szczegółów związanych z obliczeniami. Konkretnym celem jest pokazanie, jak określić symetrię orbitalu molekularnego na podstawie rysunku, takiego jak zamieszczone w *Dodatku 5*, i odwrotnie, aby docenić rolę oznaczenia literowego symetrii. Argumenty przedstawione w dalszej części książki opierają się na jakościowym „odczytywaniu” diagramów orbitali molekularnych.

3.6 Orbitale SALC

KLUCZOWY PUNKT Dopasowane do symetrii liniowe kombinacje orbitali to kombinacje orbitali atomowych, które są zgodne z symetrią cząsteczki i są używane do konstruowania orbitali molekularnych danego typu symetrii.

Podstawową zasadą teorii MO cząsteczek dwuatomowych (podrozdz. 2.7) jest to, że orbitale molekularne są zbudowane z orbitali atomowych o tej samej symetrii. W cząsteczce dwuatomowej orbital s może więc mieć niezerową całkę nakładania z innym orbitalem s lub z orbitalem p_z drugiego atomu (gdzie z jest kierunkiem międzyjądrowym; rys. 3.20), ale nie z orbitalem p_x lub p_y . Orbital p_z drugiego atomu ma taką samą symetrię rotacyjną jak orbital s pierwszego atomu i taką samą symetrię w odniesieniu do odbicia w płaszczyźnie symetrii zawierającej oś międzyjądrową, natomiast orbitale p_x i p_y nie mają takiej symetrii. Ograniczenie, że wiązania σ , π lub δ mogą być tworzone z orbitali atomowych o tym samym typie symetrii wynika z wymogu, że wszystkie składniki orbitali molekularnych muszą zachowywać się identycznie w każdej transformacji (np. przy odbiciu, obrocie), jeśli mają mieć niezerowe nakładanie.

Dokładnie ta sama zasada ma zastosowanie w cząsteczkach wieloatomowych, w przypadku których rozważania dotyczące symetrii mogą być bardziej złożone i wymagają od nas zastosowania systematycznych procedur dostarczanych przez teorię grup. Ogólna procedura polega na grupowaniu razem orbitali atomowych, takich jak trzy orbitale H1s w cząsteczce NH_3 , w celu utworzenia kombinacji o określonej symetrii, a następnie budowaniu orbitali molekularnych przez umożliwienie nakładania się kombinacji o tej samej symetrii w różnych atomach, takich jak orbital N2s i odpowiednich kombinacji trzech orbitali H1s. Określone kombinacje orbitali atomowych, które są stosowane do budowania orbitali molekularnych o danej symetrii, nazywane są **kombinacjami liniowymi orbitali dopasowanymi do symetrii** (SALC – ang.



RYСУNEK 3.20 Orbital s może nakładać się na (a) orbital s lub (b) orbital p_z drugiego atomu z konstruktywną interferencją. (c) Orbital s nie pokrywa się z orbitalem p_x lub p_y , ponieważ konstruktywna interferencja między częściami orbitali atomowych o tym samym znaku dokładnie odpowiada destruktywnej interferencji części o przeciwnych znakach.

Symmetry-Adapted Linear Combinations). Zbiór często spotykanych orbitali SALC jest pokazany w *Dodatku 5*; zwykle łatwo jest określić symetrię kombinacji orbitali, porównując ją z podanymi tam diagramami.

Generowanie SALC o danej symetrii jest zadaniem teorii grup, jak wyjaśniamy w podrozdz. 3.10. Jednak często mają one intuicyjnie oczywistą postać. Na przykład, w pełni symetryczna A_1 kombinacja SALC orbitali H1s cząsteczki NH_3 (rys. 3.21) ma postać

$$\phi_1 = \psi_{A1s} + \psi_{B1s} + \psi_{C1s}$$

w której A, B i C to trzy atomy wodoru. Aby zweryfikować, że orbital SALC rzeczywiście ma symetrię A_1 , zauważamy, że pozostaje niezmienny w operacji tożsamościowej E , po każdym obrocie C_3 i dowolnym z trzech odbić w pionowej płaszczyźnie symetrii, jego charakterami są więc (1,1,1), a zatem obejmuje w pełni symetryczną, nieredukowalną reprezentację C_{3v} . Orbitale SALC o symetrii E są mniej oczywiste, ale, jak zobaczymy, są to

$$\phi_2 = 2\psi_{A1s} - \psi_{B1s} - \psi_{C1s}$$

$$\phi_3 = \psi_{B1s} - \psi_{C1s}$$

PRZYKŁAD 3.10 Określenie typu symetrii orbitali SALC

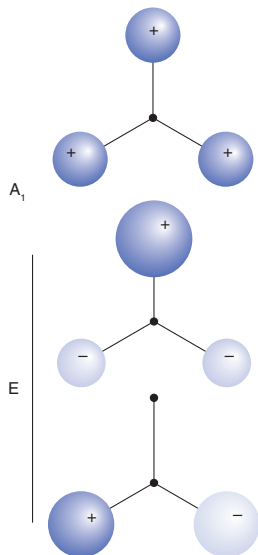
Określ typ symetrii orbitali SALC, które można utworzyć z orbitali H1s cząsteczki NH₃.

Odpowiedź Zaczynamy od ustalenia, w jaki sposób zestaw orbitali H1s transformuje się pod wpływem operacji odpowiedniej grupy symetrii cząsteczki. Cząsteczka NH₃ ma symetrię C_{3v} i wszystkie trzy orbitale H1s pozostają niezmiennione pod wpływem operacji tożsamościowej E. Żaden z orbitali H1s nie pozostaje niezmienniony pod wpływem obrotu C₃, a tylko jeden pozostaje niezmienniony pod wpływem odbicia w pionowej płaszczyźnie symetrii σ_v. Jako zbiór obejmują one zatem reprezentacje o charakterach

E	2C ₃	3σ _v
3	0	1

Musimy teraz zredukować ten zestaw charakterów i po sprawdzeniu tablicy charakterów 3.5 możemy stwierdzić, że odpowiadają one A₁ + E (1,1,1 i 2,-1,0). Wynika z tego, że trzy orbitale H1s wnoszą wkład do dwu orbitali SALC, jeden o symetrii A₁, a drugi o symetrii E. Tablica charakterów grupy C_{3v} zawiera zarówno składowe x, jak i y w czwartej kolumnie dla symetrii E. Dlatego SALC o symetrii E ma dwa składniki o tej samej energii (rys. 3.21). W bardziej skomplikowanych przykładach redukcja może nie być oczywista, dlatego stosujemy systematyczną procedurę omówioną w podrozdz. 3.10.

Sprawdź, czy umiesz 3.10 Jakie jest oznaczenie symetrii SALC $\phi = \psi_{A1s} + \psi_{B1s} + \psi_{C1s} + \psi_{D1s}$ w cząsteczce CH₄, gdzie ψ_{B1s} jest orbitalem H1s atomu J?



RYSUNEK 3.21 Orbitale SALC utworzone z orbitali H1s o symetrii (a) A₁ i (b) E w cząsteczce NH₃

PRZYKŁAD 3.11 Określenie typu symetrii orbitali SALC

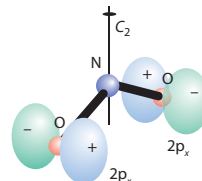
Określ typ symetrii SALC $\phi = \psi'_0 - \psi''_0$ w cząsteczce NO₂ (C_{2v}), gdzie ψ'_0 jest orbitalem 2p_x jednego atomu tlenu, a ψ''_0 jest orbitalem 2p_x drugiego atomu tlenu.

Odpowiedź Aby ustalić typ symetrii SALC, musimy zobaczyć, jak transformuje się on pod wpływem operacji symetrii grupy. Obraz SALC jest pokazany na rys. 3.22, z którego wynika, że pod wpływem grupy C_{2v} SALC, ϕ , zmienia się w siebie, przyjmując charakter 1. Pod wpływem σ_v oba orbitale atomowe zmieniają znak, a więc ϕ transformuje się w $-\phi$, co powoduje charakter -1. SALC również zmienia znak pod wpływem σ_v, więc charakter dla tej operacji również wynosi -1. W związku z tym charakterami są następujące:

E	C ₂	σ _v	σ _v '
1	1	-1	-1

Na podstawie tablicy charakterów grupy C_{2v} stwierdzamy, że te charakterami odpowiadają typowi symetrii A₂.

Sprawdź, czy umiesz 3.11 Określ typ symetrii kombinacji $\phi = \psi_{A1s} - \psi_{B1s} + \psi_{C1s} - \psi_{D1s}$ w przypadku płaskiego kwadratowego (D_{4h}) układu atomów wodoru A, B, C, D.



RYSUNEK 3.22 Kombinacja orbitali O2p_x, o której mowa w Przykładzie 3.11

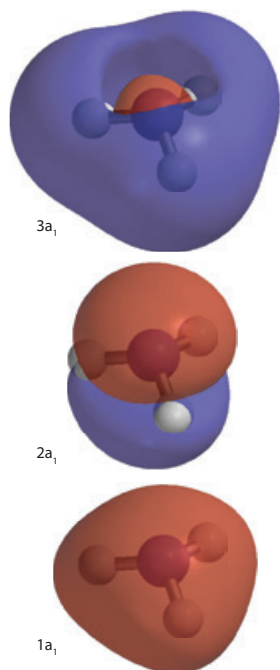
3.7 Tworzenie orbitali molekularnych

KLUCZOWY PUNKT Orbitale molekularne są tworzone z orbitali SALC i orbitali atomowych o tych samych typach symetrii.

W Przykładzie 3.10 stwierdziliśmy, że SALC ϕ_1 z orbitali H1s w cząsteczce NH₃ ma symetrię A₁. Orbitale N2s i N2p_z również mają symetrię A₁ w tej cząsteczce, wszystkie trzy mogą więc przyczyniać się do tworzenia tych samych orbitali molekularnych. Typ symetrii utworzonych orbitali molekularnych to również A₁, podobnie jak orbitali wyjściowych, są one nazywane **orbitalami a₁**. Należy pamiętać, że orbitale molekularne oznaczone są małymi literami typów symetrii orbitali atomowych. Możliwe są trzy takie orbitale molekularne, każdy z nich ma postać

$$\psi = c_1\psi_{N2s} + c_2\psi_{N2p_z} + c_3\phi_1$$

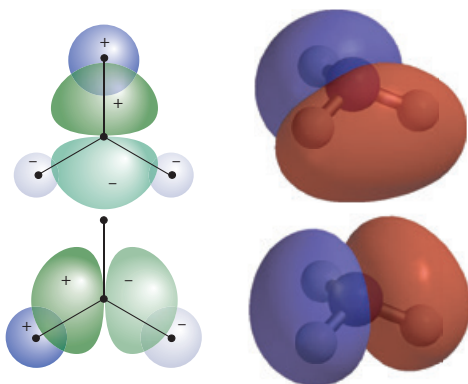
ze współczynnikami c_i , które wyznacza się metodami obliczeniowymi i które mogą mieć znak dodatni lub ujemny.



RYСУNEK 3.23 Trzy orbitale molekularne a_1 cząsteczki NH_3 obliczone za pomocą oprogramowania do modelowania molekularnego

Są one oznaczone $1a_1$, $2a_1$ i $3a_1$ w kolejności rosnącej energii (kolejności rosnącej liczby węzłów międzyjądrowych) i odpowiadają kombinacjom wiążącym, niewiążącym i antywiążącym (rys. 3.23).

Widzieliśmy również (i możemy to potwierdzić, odwołując się do *Dodatku 5*), że w cząsteczce z grupy C_{3v} orbitale SALC ϕ_2 i ϕ_3 orbitali H1s mają symetrię E. Tablica charakterów grupy C_{3v} pokazuje, że to samo dotyczy orbitali $\text{N}2p_x$ i $\text{N}2p_y$ (rys. 3.24). Wynika z tego, że orbitale ϕ_2



RYСУNEK 3.24 Dwa wiążące orbitale e cząsteczki NH_3 jako schematyczne diagramy i obliczone za pomocą oprogramowania do modelowania molekularnego

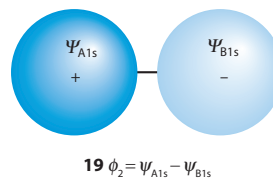
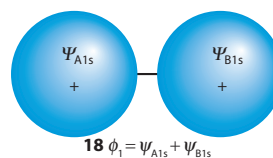
i ϕ_3 mogą łączyć się z tymi dwoma orbitalami $\text{N}2p$, dając podwójnie zdegenerowane orbitale wiążące i antywiążące o postaci

$$\psi = c_4\psi_{\text{N}2p_x} + c_5\phi_2 \quad \text{oraz} \quad c_6\psi_{\text{N}2p_y} + c_7\phi_3$$

Te orbitale molekularne mają symetrię E i dlatego nazywane są **orbitalami e**. Para o niższej energii, oznaczona $1e$, jest wiążąca (współczynniki mają ten sam znak), a górna para, $2e$, jest antywiążąca (współczynniki mają przeciwny znak).

PRZYKŁAD 3.12 Tworzenie orbitali molekularnych z orbitali SALC

Dwie kombinacje SALC orbitali H1s w cząsteczce H_2O z grupy C_{2v} są następujące $\phi_1 = \psi_{\text{A}1s} + \psi_{\text{B}1s}$ (**18**) i $\phi_2 = \psi_{\text{A}1s} - \psi_{\text{B}1s}$ (**19**). Które orbitale tlenu można wykorzystać do utworzenia z nimi orbitali molekularnych?



Odpowiedź Zaczynamy od ustalenia, jak orbitale SALC transformują się pod wpływem operacji symetrii grupy C_{2v} . Pod wpływem operacji E żaden z SALC nie zmienia znaku, ich charakterzy wynoszą więc 1. Pod wpływem obrotu C_2 ψ_1 nie zmienia znaku, ale ψ_2 tak; ich charakterzy wynoszą zatem odpowiednio 1 i -1 . Pod wpływem σ_v kombinacja ψ_1 nie zmienia znaku, ale ψ_2 zmienia znak, ich charakterzy wynoszą więc odpowiednio $+1$ i -1 . Przy odbiciu w płaszczyźnie symetrii σ'_v żaden z SALC nie zmienia znaku, ich charakterzy wynoszą więc 1. A zatem ich charakterzy to

	E	C_2	σ_v	σ'_v
ψ_1	1	1	1	1
ψ_2	1	-1	-1	1

Teraz sprawdzamy tablicę charakterów i określamy oznaczenia ich symetrii odpowiednio jako A_1 i B_2 . Ten sam wniosek można uzyskać bardziej bezpośrednio, odwołując się do *Dodatku 5*. Zgodnie z danymi po prawej stronie tablicy charakterów orbitale $\text{O}2s$ i $\text{O}2p_x$ również mają symetrię A_1 ; orbital $\text{O}2p_y$ ma symetrię B_2 . Kombinacje liniowe, które można utworzyć to

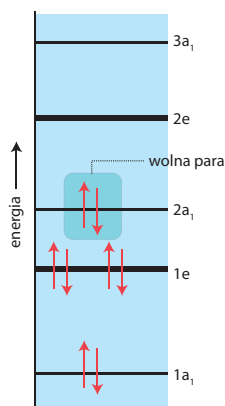
$$a_1 \quad \psi = c_1\psi_{\text{O}2s} + c_2\psi_{\text{O}2p_x} + c_3\phi_1$$

$$b_2 \quad \psi = c_4\psi_{\text{O}2p_y} + c_5\phi_2$$

Trzy orbitale a_1 są wiążące, niewiążące i antywiążące w zależności od znaków współczynników c_1 , c_2 i c_3 . Podobnie, w zależności od względnych znaków współczynników c_4 i c_5 , jeden z dwóch orbitali b_2 jest wiążący, a drugi antywiążący.

Sprawdź, czy umiesz 3.12 Cztery orbitale SALC zbudowane z orbitali $Cl3s$ w płaskim kwadratowym anionie (D_{4h}) $[PtCl_4]^{2-}$ mają typ symetrii A_{1g} , B_{1g} i E_g . Które orbitale atomowe platyny mogą łączyć się z którymi z SALC?

Na podstawie analizy symetrii nie określimy energii orbitali poza identyfikacją ich degeneracji. Aby obliczyć energie, a nawet uporządkować orbitale, konieczne jest zastosowanie mechaniki kwantowej. Aby ocenić je eksperymentalnie, konieczne jest użycie takich technik jak spektroskopia fotoelektronów. W prostych przypadkach możemy jednak użyć ogólnych zasad określonych w podrozdz. 2.8, aby ocenić względne energie orbitali. Na przykład w przypadku cząsteczki NH_3 można oczekiwać, że orbital $1a_1$, zawierający nisko leżący orbital $N2s$, będzie miał najniższą energię, a jego antywiążący partner, $3a_1$, będzie prawdopodobnie leżał najwyżej, z niewiążącym orbitalem $2a_1$ mniej więcej w połowie drogi między nimi. Orbital wiążący $1e$ ma wyższą energię niż $1a_1$, a $2e$ odpowiednio niższą energię niż orbital $3a_1$. Ta analiza jakościowa prowadzi do schematu poziomów energetycznych pokazanego na rys. 3.25. W dzisiejszych czasach nie ma trudności w wykorzystaniu jednego z powszechnie dostępnych programów do obliczenia energii orbitali bezpośrednio za pomocą procedury *ab initio* lub procedur półempirycznych; względne energie pokazane na rys. 3.25 zostały w rzeczywistości obliczone w ten sposób. Niemniej jednak łatwość uzyskania obliczonych wartości nie powinna być postrzegana jako powód do lekceważenia zrozumienia układu poziomów energetycznych, który wynika z badania struktur orbitali.



RYСУNEK 3.25 Schemat poziomów energetycznych orbitali molekularnych cząsteczki NH_3 i jej konfiguracja elektronowa w stanie podstawowym

Ogólną procedurę tworzenia schematu orbitali molekularnych prostej cząsteczki można podsumować w następujący sposób:

1. Przypisz cząsteczkę do grupy punktowej.
2. Sprawdź kształty orbitali SALC w *Dodatku 5*.
3. Uporządkuj SALC każdego fragmentu cząsteczki w kolejności rosnącej energii, najpierw zwracając uwagę, czy pochodzą one od orbitali s , p czy d (i umieszczając je w kolejności $s < p < d$), a następnie na ich liczbę węzłów międzyjądrowych.
4. Połącz orbitale SALC o tym samym typie symetrii z dwóch fragmentów, a z N orbitali SALC utwórz N orbitali molekularnych.
5. Oszacuj względne energie orbitali molekularnych na podstawie rozważań dotyczących nakładania się i względnych energii orbitali macierzystych oraz narysuj poziomy na diagramie poziomów energii orbitali molekularnych (pokazując pochodzenie orbitali).
6. Potwierdź, popraw i zrewiduj ten porządek jakościowy, wykonując obliczenia orbitali molekularnych przy użyciu odpowiedniego oprogramowania.

3.8 Analogia drgań

KLUCZOWY PUNKT Kształty orbitali SALC są analogiczne do drgań rozciągających.

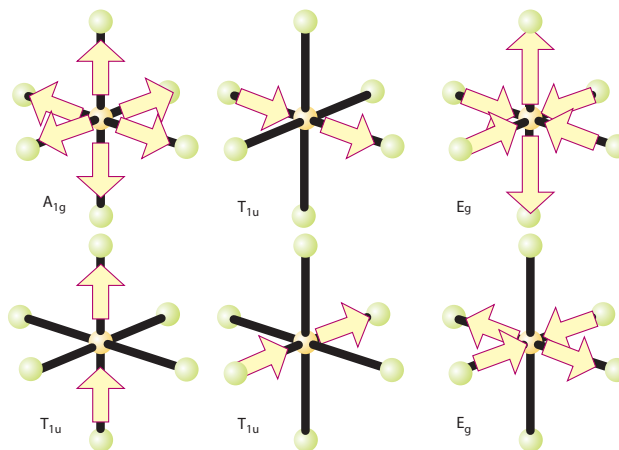
Jedną z największych zalet teorii grup jest to, że umożliwia ona analogiczne traktowanie różnych zjawisk. Widzieliśmy już, jak argumenty symetrii mogą być stosowane do drgań cząsteczkowych, nie powinno więc być zaskoczeniem, że orbitale SALC mają analogie w normalnych drganiach cząsteczek. W rzeczywistości ilustracje SALC w *Dodatku* można interpretować jako wkład do drgań normalnych cząsteczek. Poniższy przykład pokazuje, jak to się robi.

PRZYKŁAD 3.13 Przewidywanie pasm cząsteczki oktaedrycznej w widmach IR i Ramana

Rozważ cząsteczkę AB_6 , taką jak SF_6 , która należy do grupy punktowej O_h . Naszkicuj normalne drgania rozciągające A–B i skomentuj ich aktywność w spektroskopii IR lub Ramana.

Odpowiedź Rozważamy analogię z kształtami SALC i określamy SALC, które można zbudować z orbitali s w układzie oktaedrycznym (*Dodatek 5*). Orbitale te są analogami drgań rozciągających wiązania A–B, a znaki reprezentują ich względne fazy. Orbitale SALC, które można utworzyć z orbitali s , mają typ symetrii A_{1g} , E_g i T_{1u} . Wynikowe liniowe kombinacje drgań rozciągających są przedstawione na rys. 3.26. Sprawdzając ostatnią kolumnę tablicy charakterów (*Dodatek 4*), możemy zobaczyć, że typy A_{1g} (całkowicie symetryczny) i E_g są aktywne w widmie Ra-

RYСУNEK 3.26 Typy A_{1g} , E_g i T_{1u} drgań rozciągających wiązania M–L w kompleksie oktaedrycznym ML_6 . Ruch centralnego atomu metalu M, który zachowuje środek masy cząsteczki, nie jest pokazany (jest on stacjonarny w typach A_{1g} i E_g)



mana, a typ T_{1u} jest aktywny w widmie w podczerwieni. Zauważ, że cząsteczka należąca do grupy O_h ma centrum inwersji i nie spodziewalibyśmy się, że będzie aktywna zarówno w widmach w podczerwieni, jak i Ramana.

Sprawdź, czy umiesz 3.13 Określ, czym różnią się widma IR i Ramana $trans-SF_4Cl_2$ (D_{4h}) od widm SF_6 , biorąc pod uwagę tylko pasma wynikające z drgań rozciągających S–F.

Reprezentacje

Przechodzimy teraz do bardziej ilościowego podejścia i wprowadzamy dwa tematy, które są ważne przy systematycznym stosowaniu symetrii w tworzeniu orbitali molekularnych i w spektroskopii.

3.9 Redukcja reprezentacji

KLUCZOWY PUNKT Reprezentację redukowalną można rozłożyć na jej składowe reprezentacje nieredukowalne (nieprzywiedlne) za pomocą wzoru na redukcję.

Widzieliśmy, że trzy orbitale H1s cząsteczki NH_3 dają początek dwóm nieredukowalnym reprezentacjom grupy C_{3v} , jednej o typie symetrii A_1 , a drugiej o typie symetrii E . Przedstawiamy systematyczny sposób określenia typu symetrii obejmującej zestaw orbitali lub drgania atomów.

Fakt, że trzy orbitale H1s cząsteczki NH_3 obejmują dwie szczególne nieredukowalne reprezentacje, wyraża się formalnie przez zapis $\Gamma = A_1 + E$, gdzie Γ (gamma pisane wielką literą) oznacza typ symetrii reprezentacji redukowalnej. Ogólnie, piszemy

$$\Gamma = c_1\Gamma_1 + c_2\Gamma_2 + \dots \quad (3.1)$$

gdzie Γ_i oznaczają różne typy symetrii grupy, a wielkości c_i mówią nam, ile razy każdy typ symetrii pojawia

się w redukcji. Bardziej zaawansowana teoria grup (patrz *Literatura dodatkowa*) dostarcza wzoru na obliczanie współczynników c_i na podstawie charakterów χ nieredukowalnej reprezentacji Γ_i i odpowiadających im charakterów χ wyjściowej redukowalnej reprezentacji Γ :

$$c_i = \frac{1}{h} \sum_C g(C) \chi_i(R) \chi(R) \quad (3.2)$$

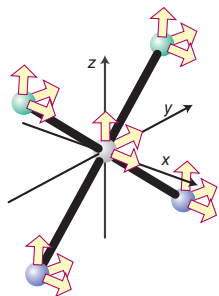
Wielkość h jest rzędem grupy punktowej (liczbą elementów symetrii; jest ona podana w górnym wierszu tablicy charakterów), a suma rozciąga się na każdą klasę C grupy, przy czym $g(C)$ jest liczbą elementów w tej klasie. Zastosowanie tego wyrażenia ilustruje Przykład 3.14.

Wiele drgań w cząsteczce $cis-[PdCl_2(NH_3)_2]$ znalezionych w Przykładzie 3.14 to złożone ruchy, które nie są łatwe do zobrazowania: obejmują one rozciąganie wiązania Pd–N i różne ruchy odchylające od płaszczyzny. Jednak nawet nie będąc w stanie ich łatwo zobrazować, możemy od razu wywnioskować, że drgania o symetrii A_1 , B_1 i B_2 są aktywne w widmach w podczerwieni (ponieważ funkcje x , y i z , a tym samym składowe dipola elektrycznego, obejmują te typy symetrii), a drgania o wszystkich typach symetrii są aktywne w widmie Ramana (ponieważ formy kwadratowe obejmują wszystkie cztery typy), co można zobaczyć po sprawdzeniu prawych kolumn tablic charakterów.

PRZYKŁAD 3.14 Wykorzystanie wzoru na redukcję reprezentacji

Rozważ cząsteczkę $cis\text{-}[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, która, jeśli pominie my atomy wodoru, należy do grupy punktowej C_{2v} . Jakie są typy symetrii obejmującej drgania atomów?

Odpowiedź Aby przeanalizować ten problem, rozważymy 15 drgań pięciu niewodorowych atomów, czyli pięć atomów drgających wzdłuż każdej z trzech osi, x , y i z (rys. 3.27) i uzyskamy charakterzy tego, co okaże się redukowalną reprezentacją Γ , badając, co się stanie, gdy zastosujemy operacje symetrii grupy. Następnie wykorzystamy równanie (3.2), aby określić typ symetrii nieredukowalnych reprezentacji, do których ta redukowalna reprezentacja może zostać zredukowana. Aby zidentyfikować charakterzy Γ , zauważamy, że każde drganie, które przenosi się do nowej lokalizacji w ramach konkretnej operacji symetrii wnosi 0 do charakteru tej operacji; drgania, które pozostają takie same, wnoszą 1; a które są odwrócone, wnoszą -1 . Analizę upraszcza się, biorąc pod uwagę tylko drgania atomów, które nie zmieniły swojego położenia równowagi w rozważanej operacji symetrii. Pierwszym etapem jest więc określenie liczby niezmiennych atomów dla każdej klasy operacji, a drugim etapem jest pomnożenie tej liczby przez wkład charakterystyczny dla tej operacji. Ponieważ wszystkie pięć atomów i każde z trzech drgań tych atomów pozostają niezmiennione pod wpływem operacji tożsamościowej, otrzymujemy $\chi(E) = 5 \cdot 3 = 15$. Obrót C_2 pozostawia tylko jeden atom (Pd) bez zmian; pozostawia drganie względem osi z tego atomu bez zmian (wnosząc 1) i odwraca drgania tego atomu względem x i y (wnosząc -2), więc $\chi(C_2) = 1 \cdot (1 - 2) = -1$. Odbicie względem pionowej płaszczyzny symetrii σ'_v pozostawia ponownie tylko atom palladu niezmienniony, przy czym drgania atomu palladu względem osi z i x pozostają niezmiennione (wnosząc 2), a drganie względem osi y jest odwrócone (wnosząc -1), więc $\chi(\sigma'_v) = 1 \cdot (2 - 1) = 1$. Wreszcie, w wyniku dowolnego odbicia w płaszczyźnie pionowej symetrii przechodzącej przez płaszczyznę atomów wszystkie pięć atomów pozostaje nieporuszonych; drgania każdego z tych pięciu atomów względem osi z pozostają takie same (wnosząc 1),



RYSUNEK 3.27 Drgania atomów w cząsteczce $cis\text{-}[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ z pominiętymi atomami H

podobnie jak drgania względem osi y (kolejna 1), ale drgania względem osi x są odwrócone (wnosząc -1); zatem $\chi(\sigma'_v) = 5 \cdot (1 + 1 - 1) = 5$. Charakterzy Γ są zatem następujące:

E	C_2	σ'_v	σ''_v
15	-1	1	5

Teraz korzystamy z równania (3.2), zauważając, że $h = 4$ dla tej grupy symetrii i że $g(C) = 1$ dla wszystkich C . Aby znaleźć, ile razy typ symetrii $A_1 (1,1,1,1)$ pojawia się w reprezentacji redukowalnej, zapisujemy

$$c_1 = \frac{1}{4}[(1 \cdot 15) + (1 \cdot (-1)) + (1 \cdot 1) + (1 \cdot 5)] = 5$$

Tak więc A_1 pojawia się 5 razy, $5A_1$. Jeśli powtórzymy procedurę dla $A_2 (1,1,-1,-1)$, otrzymamy

$$c_2 = \frac{1}{4}[(1 \cdot 15) + (1 \cdot (-1)) + (-1 \cdot 1) + (-1 \cdot 5)] = 2$$

i A_2 pojawia się dwukrotnie w reprezentacji redukowalnej, $2A_2$.

Powtarzając tę procedurę dla innych typów symetrii, stwierdzamy, że

$$\Gamma = 5A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 5B_2$$

Dla grupy punktowej C_{2v} translacje całej cząsteczki obejmują $A_1 + B_1 + B_2$ (zgodnie z funkcjami x , y i z w ostatniej kolumnie tablicy charakterów), a obroty obejmują $A_2 + B_1 + B_2$ (zgodnie z funkcjami R_x , R_y i R_z w ostatniej kolumnie tablicy charakterów). Odejmując te typy symetrii od dopiero co wyznaczonych ($5A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 5B_2 - A_1 - B_1 - B_2 - A_2 - B_1 - B_2$), możemy stwierdzić, że drgania cząsteczki obejmują typy symetrii $4A_1 + A_2 + B_1 + 3B_2$.

Sprawdź, czy umiesz 3.14 Określ symetrie wszystkich rodzajów drgań anionu $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ z grupy punktowej D_{4h} .

3.10 Operatory projekcji

KLUCZOWY PUNKT Operator projekcji jest używany do generowania orbitali SALC z orbitali bazy.

Aby wygenerować nieznormalizowany orbital SALC o określonym typie symetrii z dowolnego zestawu bazowych orbitali atomowych, wybieramy dowolny zestaw i tworzymy następującą sumę:

$$\phi = \sum_R \chi_i(R) R \psi \quad (3.3)$$

w której $\chi_i(R)$ jest charakterem operacji R dla określonego typu symetrii orbitali SALC, który chcemy wygenerować z orbitali atomowych ψ . Ponownie, najlepszym sposobem przedstawienia wykorzystania tego wyrażenia jest przykład.

PRZYKŁAD 3.15 Generowanie orbitali SALC

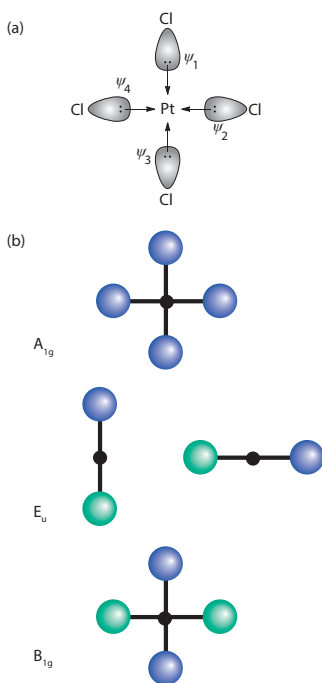
Wygeneruj SALC orbitali Clσ anionu $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Orbitale bazowe są oznaczone ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 i ψ_4 i są pokazane na rys. 3.28a.

Odpowiedź Aby wykorzystać równanie (3.3), zaczynamy od jednego orbitalu bazowego i poddajemy go wszystkim operacjom symetrii grupy punktowej D_{4h} , zapisując funkcję bazy $R\psi$, w którą jest transformowana. Na przykład operacja C_4 przesuwa orbital ψ_1 na pozycję zajmowaną przez orbital ψ_2 , C_2 przesuwa go na pozycję ψ_3 , a C_4^3 przesuwa go na pozycję ψ_4 . Kontynuując dla wszystkich operacji, otrzymujemy

Operacja R: $E \ C_4 \ C_4^2 \ C_2 \ C_2' \ C_2'' \ C_2''' \ S_4 \ S_4^3 \ \sigma_h \ \sigma_v \ \sigma_d \ \sigma_d'$
 $R\psi_1 \quad \psi_1 \ \psi_2 \ \psi_4 \ \psi_3 \ \psi_1 \ \psi_2 \ \psi_4 \ \psi_3 \ \psi_2 \ \psi_4 \ \psi_1 \ \psi_1 \ \psi_3 \ \psi_2 \ \psi_4$

Dodajemy teraz wszystkie nowe funkcje bazowe i znajdziemy $4\psi_1 + 4\psi_2 + 4\psi_3 + 4\psi_4$. Każdą klasę operacji mnożymy przez charakter $\chi_i(R)$ reprezentacji nieredukowalnej, którą jesteśmy zainteresowani. Dla symetrii A_{1g} (ponieważ wszystkie charaktery są równe 1) otrzymujemy więc $4\psi_1 + 4\psi_2 + 4\psi_3 + 4\psi_4$. Nieznormalizowany orbital SALC ma więc postać

$$\phi(A_{1g}) = 4(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4)$$



RYСУNEK 3.28 (a) Baza orbitali donorowych sigma Cl, wykorzystana do utworzenia SALC w $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, oraz (b) SALC utworzone dla $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

przy czym wersja znormalizowana to

$$\phi(A_{1g}) = \frac{1}{4}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4)$$

Przy przesuwaniu się w dół tablicy charakterów przy użyciu różnych typów symetrii orbitali, SALC mają następującą postać:

$$\phi(B_{1g}) = \frac{1}{4}(\psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4)$$

$$\phi(E_u) = \frac{1}{2}(\psi_1 - \psi_3)$$

We wszystkich innych nieredukowalnych reprezentacjach operatory rzutowe znikają (nie istnieją zatem żadne SALC o tych symetriach). Następnie kontynuujemy, używając ψ_2 jako funkcji bazowej, po czym otrzymamy te same SALC z wyjątkiem

$$\phi(B_{1g}) = (\psi_2 - \psi_1 + \psi_4 - \psi_3)$$

$$\phi(E_u) = (\psi_2 - \psi_4)$$

Uzupełnienie procesu o orbitale ψ_3 i ψ_4 daje podobne SALC (zmieniają się tylko znaki niektórych orbitali składowych). Formy SALC to zatem $A_{1g} + B_{1g} + E_u$ (rys. 3.28b).

Sprawdź, czy umiesz 3.15 Wykorzystaj operatory rzutowe w cząsteczce SF_6 do określenia SALC dla wiązania σ w kompleksie oktaedrycznym.

Korzystając z przedstawionej analizy możliwe jest skonstruowanie orbitali SALC dowolnej cząsteczki, którą chcemy rozważyć. Dodatek 5 zawiera schematy orbitali SALC dla najbardziej użytecznych grup punktowych, włączając orbitale niezbędne do utworzenia wiązań σ i π .

3.11 Cząsteczki wieloatomowe

W rozdziale 2 omówiliśmy zastosowanie teorii orbitali molekularnych do prostych homojądrowych i heterojądrowych cząsteczek dwuatomowych. Symetria orbitali atomowych jest ważniejsza w przypadku cząsteczek wieloatomowych, dlatego w tym miejscu powinniśmy rozważyć cząsteczki wieloatomowe. W podrozdziale 2.5 stwierdziliśmy, że ogólną strukturę diagramów poziomów energetycznych orbitali molekularnych można wyprowadzić, grupując orbitale w różne zestawy, orbitale σ i π , zgodnie z ich kształtem. Ta sama procedura jest stosowana przy omawianiu orbitali molekularnych cząsteczek wieloatomowych. Ponieważ jednak ich kształty są bardziej złożone niż cząsteczek dwuatomowych, potrzebujemy bardziej zaawansowanego podejścia.

Teoria orbitali molekularnych może być wykorzystywana do omawiania w jednolity sposób struktur elektronowych cząsteczek trójatomowych, skończonych grup atomów i prawie nieskończonych układów atomów w ciałach stałych. W każdym przypadku orbitale molekularne przypominają orbitale cząsteczek dwuatomowych, a jedyną istotną różnicą jest to, że orbitale są zbudowane z bardziej rozbudowanego zestawu orbitali atomowych.

Kluczową kwestią, o której należy pamiętać, jest to, że z N orbitali atomowych można skonstruować N orbitali molekularnych.

Widmo fotoelektronów cząsteczki NH_3 (rys. 3.29) wskazuje na niektóre cechy, które musi wyjaśnić teoria struktury cząsteczek wieloatomowych. Widmo zawiera dwa pasma. Pasma o niższej energii jonizacji (przy ok. 11 eV) ma znaczną strukturę oscylacyjną, co wskazuje (patrz dalej), że orbital, z którego wyrzucany jest elektron, odgrywa znaczącą rolę w określaniu kształtu cząsteczki. Szerokie pasmo w obszarze 16 eV pochodzi od elektronów, które są mocniej związane.

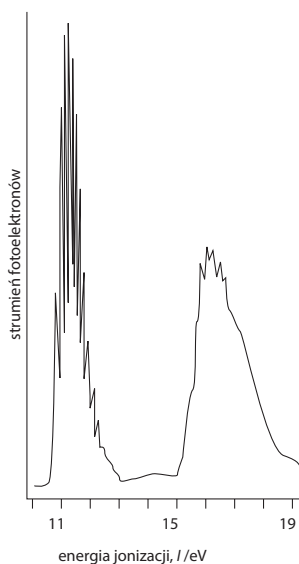
(a) Wieloatomowe orbitale molekularne

KLUCZOWE PUNKTY Orbitale molekularne powstają z liniowych kombinacji orbitali atomowych o tej samej symetrii; ich energie można określić eksperymentalnie na podstawie widm fotoelektronów w fazie gazowej i zinterpretować na podstawie schematu nakładania się orbitali.

Cechy, które zostały omówione w rozdz. 2 w związku z cząsteczkami dwuatomowymi, mają wszystkie cząsteczki wieloatomowe. W każdym przypadku orbitale molekularne o danej symetrii (takie jak orbitale σ cząsteczki liniowej) zapisujemy jako sumę *wszystkich* orbitali atomowych, które mogą się nakładać, tworząc orbitale o tej symetrii:

$$\psi = \sum_i c_i \chi_i \quad (3.4)$$

W tej kombinacji liniowej χ_i są orbitalami atomowymi (zwykle orbitalami walencyjnymi każdego atomu w czą-



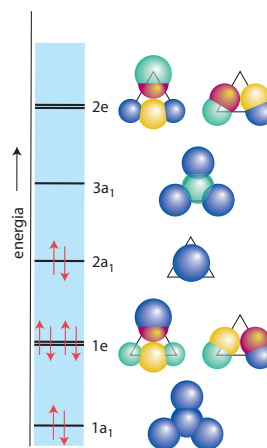
RYSUNEK 3.29 Widmo fotoelektronów wybijanych promieniowaniem nadfioletowym cząsteczki NH_3 , otrzymane przy użyciu promieniowania He 21 eV

steczce), a indeks i obejmuje wszystkie orbitale atomowe, które mają odpowiednią symetrię. Z N orbitali atomowych możemy skonstruować N orbitali molekularnych.

- Im większa liczba węzłów w orbitalu molekularnym, tym silniejszy antywiązący charakter i wyższa energia orbitalu.
- Orbitale zbudowane z orbitali atomowych o niższej energii mają niższą energię (więc orbitale atomowe zazwyczaj wytwarzają orbitale molekularne o niższej energii niż orbitale atomowe p tej samej powłoki).
- Oddziaływania między atomami niebędącymi najbliższymi sąsiadami są słabo wiążące (nieznacznie obniżają energię), jeśli orbitale tych atomów mają ten sam znak (i interferują konstruktywnie). Są one słabo antywiązące, jeśli znaki są przeciwne (i interferują destruktywnie).

Krótkie podsumowanie

Aby wyjaśnić cechy widma fotoelektronów cząsteczki NH_3 , musimy utworzyć orbitale molekularne, które pomieszczą osiem elektronów walencyjnych cząsteczki. Każdy orbital molekularny jest kombinacją siedmiu orbitali atomowych: trzech orbitali $1s$, orbitalu $2s$ i trzech orbitali $2p$. Możliwe jest utworzenie siedmiu orbitali molekularnych z siedmiu orbitali atomowych (rys. 3.30).



RYSUNEK 3.30 Schemat orbitali molekularnych cząsteczki NH_3 z rozmiarem orbitalu atomowego wskazującym wielkość jego udziału w orbitalu molekularnym. Widok wzdłuż osi z

Jak wykazano w podrozdz. 3.7, orbitale molekularne cząsteczki NH_3 są zbudowane z orbitali SALC i orbitali atomowych o tej samej symetrii. Orbitale molekularne skonstruowane w ten sposób są oznaczone zgodnie z ich symetrią w następujący sposób:

- orbitale a, b mają symetrię A lub B i są niezdegenerowane,
- orbitale e mają symetrię E i są podwójnie zdegenerowane (dwa orbitale o tej samej energii),
- orbitale t mają symetrię T i są potrójnie zdegenerowane (trzy orbitale o tej samej energii).

Jak już widzieliśmy, do liter dodawane są czasami indeksy dolne i górne, jak w przypadku a_1 , b_2 , e_g i t_2 , ponieważ czasami konieczne jest rozróżnienie różnych orbitali a, b, e i t zgodnie z bardziej szczegółową analizą ich symetrii.

Formalne zasady budowy orbitali zostały opisane w podrozdz. 3.7, ale można zorientować się, skąd się wzięły, patrząc na cząsteczkę NH_3 wzdłuż jej trójrotnej osi (oznaczonej z). Orbitale $\text{N}2p_x$ i $\text{N}2s$ mają symetrię cylindryczną względem tej osi. Jeśli trzy orbitale $\text{H}1s$ są nałożone na siebie z tym samym znakiem względem siebie (tj. tak, że wszystkie mają ten sam rozmiar i barwę na diagramie, rys. 3.30), to pasują do tej cylindrycznej symetrii. Wynika z tego, że możemy tworzyć orbitale molekularne o postaci

$$\psi = c_1 \chi_{\text{N}2s} + c_2 \chi_{\text{N}2p_x} + c_3 [\chi_{\text{H}1sA} + \chi_{\text{H}1sB} + \chi_{\text{H}1sC}] \quad (3.5)$$

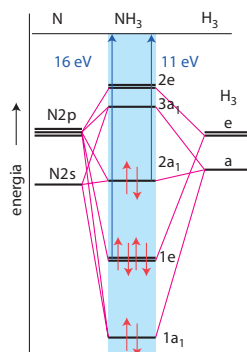
Z tych trzech orbitali bazowych (specyficzna kombinacja orbitali $\text{H}1s$ liczy się jako pojedynczy orbital bazowy „dostosowany do symetrii”) można utworzyć trzy orbitale molekularne (o różnych wartościach współczynników c). Orbital bez węzłów między atomami N i H ma najniższą energię, orbital z węzłem między wszystkimi sąsiadami NH ma najwyższą energię, a trzeci orbital znajduje się pomiędzy nimi. Te trzy orbitale nie są zdegenerowane i oznaczone $1a_1$, $2a_1$ i $3a_1$ w kolejności rosnącej energii.

Orbitale $\text{N}2p_x$ i $\text{N}2p_y$ mają symetrię orbitali π w stosunku do osi z i mogą być użyte do utworzenia orbitali z kombinacji orbitali $\text{H}1s$ o pasującej symetrii. Na przykład jedna z takich superpozycji ma postać

$$\psi = c_1 \chi_{\text{N}2p_x} + c_2 [\chi_{\text{H}1sA} + \chi_{\text{H}1sB}] \quad (3.6)$$

Jak wynika z rys. 3.30, znaki kombinacji orbitali $\text{H}1s$ odpowiadają znakom orbitalu $\text{N}2p_x$. Orbital $\text{N}2s$ nie może wnieść wkładu do tej superpozycji, można więc utworzyć tylko dwie kombinacje, jedną bez węzła między orbitalami N i H, a druga z węzłem. Oba orbitale różnią się energią, przy czym pierwszy ma niższą. Podobną kombinację orbitali można utworzyć z orbitalem $\text{N}2p_y$ i okazuje się, że dwa orbitale są zdegenerowane z dwoma, które właśnie opisaliśmy. Kombinacje te są przykładami orbitali e (ponieważ tworzą podwójnie zdegenerowane pary) i są oznaczone 1e i 2e w kolejności rosnącej energii.

Ogólny schemat poziomów energetycznych orbitali molekularnych jest pokazany na rys. 3.31. Rzeczywiste położenie orbitali (w szczególności względne pozycje orbitali a i e) można wyznaczyć tylko w wyniku szczegółowych obliczeń lub przez identyfikację orbitali odpowiedzialnych za widmo fotoelektronów. Wskazaliśmy prawdopodobne przypisanie pasm 11 eV i 16 eV, które ustalają położenie dwóch z zajmowanych orbitali. Trzeci zajmowany



RYСУNEK 3.31 Schemat poziomów energetycznych orbitali molekularnych cząsteczki NH_3 o zachowanym kącie między wiązaniami (107°) i długości wiązania

orbital jest poza zasięgiem promieniowania 21 eV użytego do uzyskania widma.

Widmo fotoelektronów jest zgodne z potrzebą umieszczenia ośmiu elektronów na orbitalach. Elektrony zajmują orbitale molekularne w kolejności rosnącej energii, zaczynając od orbitalu o najniższej energii i biorąc pod uwagę zakaz Pauliego, że nie więcej niż dwa elektrony mogą zajmować jeden orbital. Pierwsze dwa elektrony zapełniają orbital $1a_1$. Kolejne cztery elektrony zajmują i zapełniają podwójnie zdegenerowane orbitale 1e. Ostatnie dwa elektrony zapełniają orbital $2a_1$, który według obliczeń jest prawie niewiążący i zlokalizowany przy atomie N. Końcowa ogólna konfiguracja elektronowa w stanie podstawowym to $1a_1^2 1e^4 2a_1^2$. Żadne orbitale antywiążące nie są zajęte, cząsteczka ma więc niższą energię niż osobne atomy. Konwencjonalny opis cząsteczki NH_3 jako cząsteczki z wolną parą elektronową uwzględnią ją również w konfiguracji: orbital molekularny HOMO to orbital $2a_1$, który jest w dużej mierze ograniczony do atomu N i ma niewielki wkład w wiązanie. W podrozdziale 2.3 stwierdziliśmy, że wolne pary elektronowe odgrywają znaczącą rolę w określaniu kształtów cząsteczek. Silnie zaznaczona struktura oscylacyjna pasma 11 eV w widmie fotoelektronów jest zgodna z tą obserwacją, ponieważ wybiecie elektronu $2a_1$ usuwa przestrzenny wpływ wolnej pary elektronowej, a kształt zjonizowanej cząsteczki znacznie różni się od kształtu obojętnej cząsteczki NH_3 . Fotojonizacja skutkuje zatem silnie zaznaczoną strukturą oscylacyjną widma.

(b) Hiperwalencyjność w kontekście orbitali molekularnych

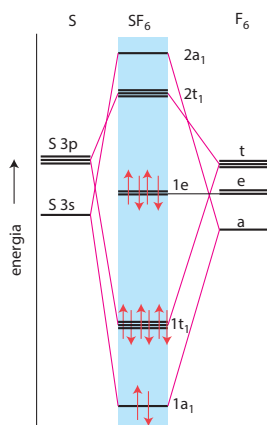
KLUCZOWY PUNKT Delokalizacja orbitali molekularnych oznacza, że para elektronowa może przyczynić się do wiązania więcej niż dwóch atomów.

W podrozdziale 2.6 wykorzystaliśmy teorię wiązań walencyjnych do wyjaśnienia hiperwalencyjności wykorzystujących orbitale d, aby umożliwić powłocę walencyjnej atomu

pomieścić więcej niż osiem elektronów. Teoria orbitali molekularnych wyjaśnia to bardziej elegancko.

Rozważamy cząsteczkę SF_6 , która ma sześć wiązań S–F, czyli 12 elektronów zaangażowanych w tworzenie wiązań, a zatem jest hiperwalencyjna. Prosty, bazowy zestaw orbitali atomowych, które są używane do tworzenia orbitali molekularnych, składa się z orbitali s i p powłoki walencyjnej atomu siarki oraz jednego orbitalu p każdego z sześciu atomów fluoru, skierowanego w stronę atomu siarki. Wykorzystujemy orbitale $F2p$, zamiast orbitali $F2s$, ponieważ są one bardziej zbliżone energetycznie do orbitali siarki. Z tych 10 orbitali atomowych można utworzyć 10 orbitali molekularnych. Obliczenia wskazują, że cztery z tych orbitali są wiążące, a cztery antywiążące; dwa pozostałe orbitale są niewiążące (rys. 3.32).

Mamy zatem do pomieszczenia 12 elektronów. Pierwsze dwa zapełniają orbital $1a_1$, a kolejnych sześć – orbital $1t_1$. Pozostałe cztery zapełniają parę orbitali niewiążących, co daje konfigurację $1a_1^2 1t_1^6 1e^4$. Jak widzimy, żaden z orbitali antywiążących ($2a_1$ i $2t_1$) nie jest zajęty. Teoria orbitali molekularnych uwzględnia zatem powstawanie cząsteczki SF_6 z czterema orbitalami wiążącymi i dwoma orbitalami niewiążącymi, bez udziału orbitali $S3d$ i rozszerzenia oktetu wymaganego w teorii wiązań walencyjnych. Nie oznacza to, że orbitale d nie mogą uczestniczyć w wiązaniu, ale pokazuje, że nie są one niezbędne do związania sześciu atomów fluoru z centralnym atomem siarki. Ograniczeniem teorii wiązań walencyjnych jest założenie, że każdy orbital atomowy atomu centralnego może uczestniczyć w tworzeniu tylko jednego wiązania. Teoria orbitali molekularnych bierze pod uwagę hiperwalencyjność, mając do dyspozycji wiele orbitali, z których nie wszystkie są antywiążące. Dlatego odpowiedź na pytanie, kiedy może wystąpić hiperwalencyjność, wydaje się zależeć od innych czynników niż dostępność orbitali d, takich jak zdolność małych atomów do upakowania wokół dużego atomu.



RYСУNEK 3.32 Schemat poziomów energetycznych orbitali molekularnych cząsteczki SF_6 .

(c) Lokalizacja

KLUCZOWY PUNKT Opisy zlokalizowanych i zdelokalizowanych wiązań są matematycznie równoważne, ale jeden z nich może być bardziej odpowiedni dla konkretnej właściwości, co podsumowano w tab. 3.7.

Uderzającą cechą podejścia teorii wiązań walencyjnych (VB) do wiązania chemicznego jest jego zgodność z instynktem chemicznym, ponieważ identyfikuje coś, co można nazwać „wiązaniem A–B”. Na przykład oba wiązania OH w cząsteczce H_2O są traktowane jako zlokalizowane, równoważne struktury, ponieważ każde z nich składa się z par elektronowych wspólnych dla O i H. Ta cecha nie jest obserwowana w teorii MO, ponieważ orbitale molekularne są zdelokalizowane, a elektrony, które je zajmują, wiążą wszystkie atomy razem, a nie tylko określoną parę sąsiednich atomów. Wydaje się, że koncepcja wiązania A–B jako istniejącego niezależnie od innych wiązań w cząsteczce i możliwego do przeniesienia z jednej cząsteczki do drugiej została utracona. Teraz jednak pokażemy, że opis orbitali molekularnych jest matematycznie prawie równoważny z ogólnym rozkładem elektronów opisanym przez poszczególne wiązania. Zobrazowanie tego opiera się na fakcie, że można utworzyć liniowe kombinacje orbitali molekularnych, których skutkiem jest taki sam ogólny rozkład elektronów, ale poszczególne orbitale są wyraźnie różne.

Rozważmy cząsteczkę H_2O . Dwa zajęte zdelokalizowane orbitale wiążące $1a_1$ i $1b_2$, są pokazane na rys. 3.33. Jeśli utworzymy ich sumę $1a_1 + 1b_2$ to ujemna połowa $1b_2$ prawie całkowicie anuluje połowę orbitalu $1a_1$, pozostawiając zlokalizowany orbital między atomem tlenu i drugim atomem wodoru. Podobnie, gdy utworzymy różnicę orbitali $1a_1 - 1b_2$, druga połowa orbitalu $1a_1$ jest prawie całkowicie anulowana, pozostawiając zlokalizowany orbital między drugą parą atomów. Dlatego też, w wyniku sumowania i odejmowania zdelokalizowanych orbitali tworzone są orbitale zlokalizowane (i odwrotnie). Ponieważ są to dwa równoważne sposoby opisania tej samej ogólnej populacji elektronów, nie można powiedzieć, że jeden opis jest lepszy od drugiego.

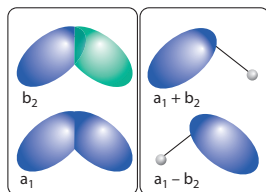
Z tabeli 3.7 wynika, kiedy należy wybrać opis za pomocą zdelokalizowanych orbitali, a kiedy zlokalizowanych.

TABELA 3.7 Wielkości, dla których opisu właściwe są zlokalizowane i zdelokalizowane orbitale

Właściwe zlokalizowane orbitale	Właściwe zdelokalizowane orbitale
Moc wiązania	Widma elektronowe
Stałe siłowe	Fotjonizacja
Długość wiązania	Przyłączanie elektronów
Kwasowość wg Brnsted*	Magnetyzm
Opis VSEPR	Potencjały standardowe**

* Rozdział 5.

** Rozdział 6.



RYSUNEK 3.33 Dwa zajęte orbitale $1a_1$ i $1b_2$ cząsteczki H_2O oraz ich suma $1a_1 + 1b_2$ i różnica $1a_1 - 1b_2$. W każdym przypadku tworzymy prawie w pełni zlokalizowany orbital między parą atomów

Ogólnie rzecz biorąc, opis za pomocą zdelokalizowanych orbitali jest potrzebny do przedstawienia globalnych właściwości całej cząsteczki. Takie właściwości obejmują widma elektronowe (w zakresie światła widzialnego i nadfioletu, podrozdz. 8.3), widma fotojonizacji, energie jonizacji i przyłączania elektronów (podrozdz. 1.7) oraz potencjały redukcji (podrozdz. 6.2). W przeciwieństwie do tego, opis za pomocą zlokalizowanych orbitali jest najbardziej odpowiedni do przedstawienia właściwości fragmentu całej cząsteczki. Takie właściwości obejmują moc wiązania, długość wiązania, stałą siłową wiązania i niektóre aspekty reakcji (takie jak charakter kwasowo-zasadowy): w tych aspektach opis za pomocą orbitali zlokalizowanych jest bardziej odpowiedni, ponieważ skupia uwagę na rozmieszczeniu elektronów w określonym wiązaniu i wokół niego.

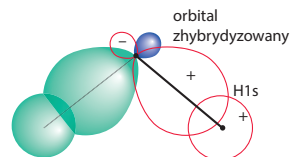
(d) Wiązania zlokalizowane i hybrydyzacja

KLUCZOWY PUNKT Zhybrydyzowane orbitale atomowe są czasami używane w opisie zlokalizowanych orbitali molekularnych.

Opis wiązania za pomocą zlokalizowanych orbitali molekularnych może być posunięty o krok dalej przez odwołanie się do koncepcji hybrydyzacji. Ściśle mówiąc, hybrydyzacja należy do teorii VB, ale jest powszechnie przywoływana w prostych, jakościowych opisach orbitali molekularnych.

Stwierdziliśmy, że ogólnie orbitale molekularne są tworzone ze wszystkich orbitali atomowych o odpowiedniej symetrii. Jednak czasami wygodnie jest utworzyć mieszaninę orbitali jednego atomu (na przykład atomu tlenu w cząsteczce H_2O), a następnie użyć tych zhybrydyzowanych orbitali do utworzenia zlokalizowanych orbitali molekularnych. Na przykład w cząsteczce H_2O każde wiązanie OH może być traktowane jako utworzone przez nałożenie się orbitalu $H1s$ i zhybrydyzowanego orbitalu złożonego z orbitali $O2s$ i $O2p$ (rys. 3.34).

Widzieliśmy już, że mieszanie orbitali s i p danego atomu skutkuje orbitalami zhybrydyzowanymi, które mają określony kierunek w przestrzeni, jak w przypadku tworzenia hybryd tetraedycznych. Po wybraniu orbitali zhybrydyzowanych można utworzyć opis zlokalizowanych



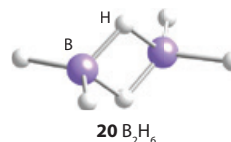
RYSUNEK 3.34 Tworzenie zlokalizowanych orbitali O-H w cząsteczce H_2O przez nakładanie się zhybrydyzowanych orbitali atomu O i orbitali $H1s$. Zhybrydyzowane orbitale są przybliżeniem hybrydyzacji sp^3 pokazanej na rys. 2.6

orbitali molekularnych. Na przykład, cztery wiązania w cząsteczce CF_4 mogą być utworzone przez budowanie wiążących i antywiązących zlokalizowanych orbitali powstających przez nakładanie się każdego zhybrydyzowanego orbitalu i jednego orbitalu $F2p$ skierowanego w jego stronę. Podobnie, aby opisać rozkład elektronowy w cząsteczce BF_3 , moglibyśmy rozważyć każdy zlokalizowany orbital $BF \sigma$ jako utworzony przez nałożenie się zhybrydyzowanego orbitalu sp^2 z orbitalem $F2p$. Opis cząsteczki PCl_5 za pomocą zlokalizowanych orbitali dotyczyłby pięciu wiązań $P-Cl \sigma$ utworzonych przez nałożenie się każdego z pięciu orbitali o hybrydyzacji bipiramidy trygonalnej sp^3d z orbitalem $2p$ atomu chloru. Podobnie, gdybyśmy chcieli utworzyć sześć zlokalizowanych orbitali w regularnym układzie oktaedrycznym (np. w SF_6), potrzebowalibyśmy dwóch orbitali d : powstałych sześć zhybrydyzowanych orbitali sp^3d^2 ma wymagane kierunki.

(e) Niedobór elektronów

KLUCZOWY PUNKT Istnienie specji z niedoborem elektronów tłumaczy się delokalizacją wiążących elektronów na kilka atomów.

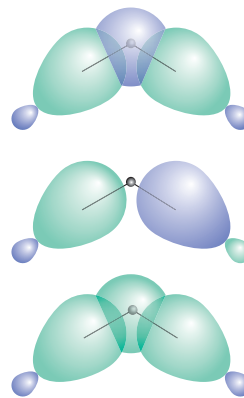
Model wiązania VB nie uwzględnia istnienia **związków z niedoborem elektronów**, czyli związków, które, zgodnie z podejściem Lewisa, nie mają wystarczającej liczby elektronów, aby utworzyć wymaganą liczbę wiązań. Zagadnienia te można najłatwiej zilustrować na przykładzie diboranu, B_2H_6 (**20**). Ma on tylko 12 elektronów walencyjnych, ale zgodnie z podejściem Lewisa, co najmniej osiem par elektronów (16 elektronów) jest potrzebnych do wiązania ze sobą ośmiu atomów.



Tworzenie orbitali molekularnych przez łączenie kilku orbitali atomowych bez trudu tłumaczy istnienie tych związków. Osiem atomów tej cząsteczki wnosi łącznie 14 orbitali walencyjnych (trzy orbitale p i jeden orbital s od każdego atomu boru, co daje osiem, oraz po jednym

orbitalu s od sześciu atomów wodoru). Te 14 orbitali atomowych można wykorzystać do utworzenia 14 orbitali molekularnych. Około siedmiu z tych orbitali molekularnych będzie wiążących i niewiązących, co jest więcej niż wystarczające, aby pomieścić 12 elektronów walencyjnych dostarczonych przez atomy.

Wiązanie można najlepiej zrozumieć, jeśli weźmiemy pod uwagę, że tworzone orbitale molekularne (MO) są związane albo z końcowymi fragmentami BH, albo z mostkującymi fragmentami BHB. Zlokalizowane orbitale molekularne (MO) związane z końcowymi wiązaniami BH są zbudowane po prostu z orbitali atomowych dwóch atomów (H1s i zhybrydowanego B2s2pⁿ). Orbitale molekularne związane z dwoma fragmentami BHB są linioowymi kombinacjami orbitali zhybrydowanych B2s2pⁿ każdego z dwóch atomów boru i orbitalu H1s atomu wodoru leżącego między nimi (rys. 3.35). Z tych trzech orbitali atomowych powstają trzy orbitale molekularne: jeden – orbital wiążący, drugi – orbital niewiązący, a trzeci – orbital antywiązący. Orbital wiążący może pomieścić dwa elektrony i utrzymać fragment BHB razem. Ta sama uwaga dotyczy drugiego fragmentu BHB, a dwa zajęte „mostkowe” wiążące orbitale molekularne utrzymują cząsteczkę razem. Ogólnie więc 12 elektronów odpowiada za trwałość cząsteczki, ponieważ ich wpływ jest rozłożony na więcej niż sześć par atomów.



RYSUNEK 3.35 Orbital molekularny utworzony między dwoma atomami B i jednym atomem H leżącym między nimi, jak w cząsteczce B₂H₆. Dwa elektrony zajmują kombinację wiążącą i utrzymują wszystkie trzy atomy razem

Niedobór elektronów jest dobrze znany nie tylko w przypadku atomu boru (w którym został po raz pierwszy wyraźnie rozpoznany), ale także w karbokationach i wielu innych klasach związków, które omówimy w dalszej części tekstu.

LITERATURA DODATKOWA

- J.S. Ogden, *Introduction to molecular symmetry*, Oxford University Press, 2001.
 P. Atkins, R. Friedman, *Molecular quantum mechanics*, Oxford University Press, 2010.
 M. T. Weller, N. A. Young, *Characterisation Methods in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 2017.

- P. Atkins, J. de Paula, J. Keeler, *Chemia fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2021. Opis generowania tablic charakterów i korzystania z nich bez zbytejnego zaplecza matematycznego.
 A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, t. I, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2022.

ZADANIA

3.1 Wykorzystaj model VSEPR, aby określić struktury następujących cząsteczek lub jonów:



W każdym przypadku pokaż główną oś obrotu i wskaż wszelkie poziome lub pionowe płaszczyzny symetrii. Która z cząsteczek ma centrum inwersji?

3.2 Narysuj cząsteczki i określ następujące elementy symetrii: (a) oś obrotu C₃ i płaszczyznę symetrii σ_v w cząsteczce NH₃, (b) oś obrotu C₄ i płaszczyznę symetrii σ_h w płaskim kwadratowym jonie [PtCl₄]²⁻.

3.3 Która z następujących cząsteczek i jonów ma (a) środek inwersji, (b) oś S₆: (i) CO₂, (ii) C₂H₂, (iii) BF₃, (iv) SO₄²⁻?

3.4 Określ elementy symetrii i przyporządkuj grupę punktową (a) NH₂Cl, (b) CO₃²⁻, (c) SiF₄, (d) HCN, (e) SiFClBrI, (f) BF₄⁻.

3.5 Ile płaszczyzn symetrii ma cząsteczka benzenu? Która chlorowa pochodna benzenu o wzorze C₆H_nCl_{6-n} ma dokładnie cztery płaszczyzny symetrii?

3.6 Wyznacz elementy symetrii obiektów o takim samym kształcie jak powierzchnia graniczna (a) orbitalu p, (b) orbitalu d_{xy}, (c) orbitalu d_{z²}.

3.7 (a) Określ grupę punktową jonu SO₃²⁻. (b) Jaka jest maksymalna degeneracja orbitali molekularnych w tym jonie? (c) Jeśli orbitale siarki to 3s i 3p, który z nich może przyczynić się do utworzenia orbitali molekularnych o tej maksymalnej degeneracji?

3.8 (a) Określ grupę punktową cząsteczki PF₅ (wykorzystaj teorię VSEPR, jeśli to konieczne, aby przypisać geometrię). (b) Jaka jest maksymalna degeneracja jej orbitali molekularnych? (c) Które orbitale P3p przyczyniają się do powstania orbitali molekularnych o takiej degeneracji?

3.9 Rozważ przemieszczenia atomów w cząsteczce PF_5 o strukturze bipiramidy trygonalnej. Oblicz liczbę i symetrię jej rodzajów drgań.

3.10 Ile rodzajów drgań ma cząsteczka SO_3 (a) w płaszczyźnie jąder, (b) prostopadłych do płaszczyzny cząsteczki?

3.11 Jakie są typy symetrii drgań cząsteczek (a) SF_6 , (b) BF_3 , które są aktywne zarówno w widmach w podczerwieni, jak i w widmach Ramana?

3.12 Rozważ cząsteczkę CH_4 . Metodą operatora rzutowego skonstruuj orbitale SALC o symetrii $A_1 + T_2$, pochodzące z czterech orbitali $1s$. Które orbitale atomowe atomu węgla mogłyby utworzyć orbitale molekularne z orbitalami $1s$ SALC?

3.13 Wykorzystaj metodę operatora rzutowego do wyznaczenia orbitali SALC wymaganych do utworzenia wiązań σ w (a) BF_3 , (b) PF_5 .

3.14 (a) Na podstawie omówienia teorii orbitali molekularnych (MO) dla cząsteczki NH_3 w tekście, wyznacz średni rząd wiąza-

nia NH w NH_3 , obliczając liczbę wiązań i dzieląc ją przez liczbę grup NH .

3.15 Na podstawie względnych energii orbitali atomowych i molekularnych, przedstawionych na rys. 3.32, opisz charakter, jako głównie F lub głównie S , orbitali granicznych e (HOMO) i $2t$ (LUMO) cząsteczki SF_6 . Wyjaśnij swoje rozumowanie.

3.16 Narysuj liniowe kombinacje orbitali atomowych $1s$ dla liniowych i kwadratowych form hipotetycznej cząsteczki H_4 i utwórz odpowiednie diagramy MO, aby wykazać, że jedna z tych form powinna być paramagnetyczna (powinna zawierać niesparowane elektrony).

3.17 (a) Utwórz formę każdego orbitalu molekularnego w liniowym jonie $[\text{HHeH}]^{2+}$, używając bazowych orbitali atomowych $1s$ każdego atomu i biorąc pod uwagę kolejne powierzchnie węzłowe. (b) Uporządkuj orbitale molekularne według rosnącej energii. (c) Wskaż obsadzenie elektronami MO. (d) Czy jon $[\text{HHeH}]^{2+}$ powinien być trwały w układzie izolowanym czy w roztworze? Wyjaśnij swoje rozumowanie.

ZADANIA SEMINARYJNE

3.1 Rozważ cząsteczkę IF_3O_2 (z I jako atomem centralnym). Ile izomerów może mieć cząsteczka? Przypisz oznaczenia grup punktowych każdemu izomerowi.

3.2 Ile jest izomerów „oktaedrycznych” cząsteczek o wzorze MA_3B_3 , w którym A i B są jednoatomowymi ligandami? Jaka jest grupa punktowa każdego izomeru? Czy któryś z izomerów jest chiralny? Powtórz to zadanie dla cząsteczek o wzorze $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$.

3.3 Teoria grup jest często wykorzystywana przez chemików jako pomoc w interpretacji widm IR. Na przykład, istnieją cztery wiązania NH w NH_4^+ i możliwe są cztery drgania rozciągające. Istnieje możliwość, że kilka rodzajów drgań występuje przy tej samej częstotliwości, a zatem są one zdegenerowane. Szybki rzut oka na tablicę charakterów pozwoli stwierdzić, czy degeneracja jest możliwa. (a) Czy w przypadku tetraedrycznego jonu NH_4^+ konieczne jest rozważenie możliwości degeneracji? (b) Czy jest możliwa degeneracja któregokolwiek z rodzajów drgań NH_2D_2^+ ?

3.4 Określ, czy liczba drgań rozciągających aktywnych w widmie IR i w widmie Ramana może być wykorzystana do jednoznacznego określenia, czy próbka gazu to BF_3 , NF_3 czy ClF_3 .

3.5 Reakcja AsCl_3 z Cl_2 w niskiej temperaturze daje produkt uważany za AsCl_5 , który ma pasma w widmie Ramana przy 437, 369, 295, 220, 213 i 83 cm^{-1} . Szczegółowa analiza pasm 369 i 295 cm^{-1} pokazuje, że pochodzą one od całkowicie symetrycznych drgań. Wykaż, że widmo Ramana jest zgodne ze strukturą bipiramidy trygonalnej.

3.6 Pokaż, w jaki sposób wykorzystalbyś spektroskopię Ramana i spektroskopię w podczerwieni do odróżnienia struktury regularnej oktaedrycznej i regularnej pryzmatu trygonalnego sześciokoordynacyjnego związku ML_6 . Omów możliwe zniekształcenia, które mogą wystąpić w obu przypadkach (nie musisz określać symetrii drgań zniekształconych stanów).

3.7 Rozważ orbitale p czterech atomów Cl tetraedru $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, z jednym orbitalem p każdego atomu Cl skierowanym bezpośrednio do centralnego atomu metalu. (a) Potwierdź, że cztery orbitale p skierowane do metalu transformują się w identyczny sposób jak cztery orbitale s w atomach Cl . W jaki sposób te orbitale p mogą uczestniczyć w wiązaniu w kompleksie? (b) Weź pod uwagę pozostałe osiem orbitali p i określ, jak się transformują. Zredukuj otrzymaną reprezentację, aby określić symetrię orbitali SALC, które tworzą te orbitale. Z jakimi orbitalami metalu mogą wiązać się te orbitale SALC? (c) Utwórz orbitale SALC, o których mowa w punkcie (b).

3.8 Rozważ wszystkie 12 orbitali p czterech atomów Cl płaskiego kwadratowego kompleksu, takiego jak $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. (a) Określ, jak te orbitale p transformują się pod wpływem operacji grupy D_{4h} i zredukuj reprezentację. (b) Z jakimi orbitalami metalu mogą wiązać się te orbitale SALC? (c) Które orbitale SALC i które orbitale metalu uczestniczą w tworzeniu wiązań σ ? (d) Które orbitale SALC i które orbitale metalu uczestniczą w tworzeniu wiązań π w płaszczyźnie? (e) Które orbitale SALC i które orbitale metalu uczestniczą w tworzeniu wiązań π poza płaszczyzną?

3.9 Rozważ kompleks oktaedryczny i utwórz wszystkie orbitale SALC tworzące wiązania σ i π .

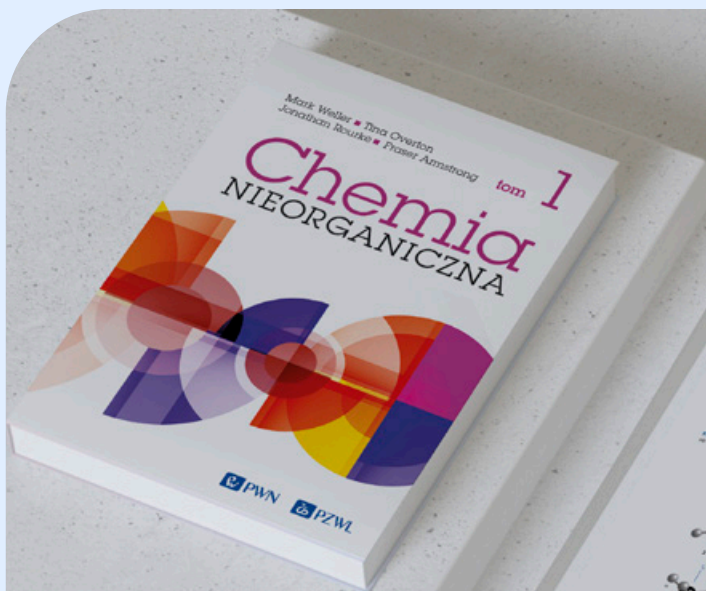
3.10 Utwórz przybliżony diagram energetyczny orbitali molekularnych hipotetycznej planarnej formy cząsteczki NH_3 . W celu określenia kształtu odpowiednich orbitali centralnego atomu N i trójkąta atomów H_3 można odwołać się do Dodatku 4. Na podstawie poziomów energetycznych atomów umieść orbitale N i H_3 po obu stronach diagramu poziomów energetycznych orbitali molekularnych. Następnie wykorzystaj wiedzę na temat wpływu wiążących i antywiązących oddziaływań oraz energii orbitali macierzystych do wyznaczenia poziomów energetycznych orbitali molekularnych w środku diagramu i narysuj linie pokazujące udział orbitali atomowych w każdym orbitalu molekularnym. Energie jonizacji wynoszą $I(\text{H}1s) = 13,6 \text{ eV}$, $I(\text{N}2s) = 26,0 \text{ eV}$ i $I(\text{N}2p) = 13,4 \text{ eV}$.

Fragment pochodzi z książki:

Chemia Nieorganiczna Tom 1

Mark Weller, Tina Overton, Jonathan Rourke, Fraser Armstrong

Wydawnictwo Naukowe PWN 2024



SPRAWDŹ

Mark Weller ■ Tina Overton
Jonathan Rourke ■ Fraser Armstrong

tom 2

Chemia

NIEORGANICZNA



 PWN

 PZWL

Spis treści tomu II

TOM 2 Pierwiastki i ich związki	301		
9 Zmiany w układzie okresowym	303		
Właściwości okresowe pierwiastków	303		
9.1 Konfiguracje elektronów walencyjnych	304		
9.2 Parametry atomowe	304		
9.3 Występowanie	309		
9.4 Charakter metaliczny	310		
9.5 Stopnie utlenienia	311		
Charakterystyka okresowa związków chemicznych	314		
9.6 Obecność niesparowanych elektronów	314		
9.7 Liczby koordynacyjne	315		
9.8 Kierunki zmian entalpii wiązań	315		
9.9 Związki dwuskładnikowe	316		
9.10 Szersze aspekty okresowości	319		
9.11 Nietypowy charakter pierwszego pierwiastka każdej grupy	322		
LITERATURA DODATKOWA	323		
ZADANIA	323		
ZADANIA SEMINARYJNE	324		
10 Wodór	325		
Część A: Podstawy	326		
10.1 Pierwiastek	327		
10.2 Proste związki	329		
Część B: Szczegóły	331		
10.3 Właściwości jądrowe	331		
10.4 Produkcja diwodoru	333		
10.5 Reakcje diwodoru	336		
10.6 Związki wodoru	337		
10.7 Podstawowe metody syntezy dwuskładnikowych związków wodoru	347		
LITERATURA DODATKOWA	348		
ZADANIA	349		
ZADANIA SEMINARYJNE	350		
11 Pierwiastki 1. grupy	351		
Część A: Podstawy	351		
11.1 Pierwiastki	352		
11.2 Proste związki	353		
11.3 Nietypowe właściwości litu	355		
Część B: Szczegóły	355		
11.4 Występowanie oraz otrzymywanie	355		
11.5 Zastosowanie pierwiastków i ich związków	356		
11.6 Wodorki	359		
11.7 Halogenki	360		
11.8 Tlenki i związki pokrewne	362		
11.9 Siarczki, selenki i tellurki	363		
11.10 Wodorotlenki	364		
11.11 Związki oksokwasów	364		
11.12 Azotki i węgliki	366		
11.13 Rozpuszczalność oraz hydratacja	367		
11.14 Roztwory w ciekłym amoniaku	368		
11.15 Fazy Zintl'a zawierające litowce	368		
11.16 Związki koordynacyjne	369		
11.17 Związki metaloorganiczne	370		
LITERATURA DODATKOWA	371		
ZADANIA	372		
ZADANIA SEMINARYJNE	372		
12 Pierwiastki 2. grupy	375		
Część A: Podstawy	376		
12.1 Pierwiastki	376		
12.2 Proste związki	377		
12.3 Nietypowe właściwości berylu	378		
Część B: Szczegóły	379		
12.4 Występowanie oraz otrzymywanie	379		
12.5 Zastosowanie pierwiastków i ich związków	380		
12.6 Wodorki	381		
12.7 Halogenki	383		
12.8 Tlenki, siarczki i wodorotlenki	385		
12.9 Azotki i węgliki	387		
12.10 Sole oksokwasów	388		
12.11 Rozpuszczalność, hydratacja i berylany	392		
12.12 Związki koordynacyjne	392		
12.13 Związki metaloorganiczne	393		
12.14 Związki pierwiastków grupy 2. na niższym stopniu utlenienia	395		
LITERATURA DODATKOWA	396		
ZADANIA	396		
ZADANIA SEMINARYJNE	397		
13 Pierwiastki 13. grupy	399		
Część A: Podstawy	400		
13.1 Pierwiastki	400		
13.2 Proste związki	401		
13.3 Klaster boru i borki	404		

Część B: Szczegóły	406	15 Pierwiastki 15. grupy	467
13.4 Występowanie oraz odzyskiwanie	406	Część A: Podstawy	468
13.5 Zastosowanie pierwiastków i ich związków	406	15.1 Pierwiastki	468
13.6 Proste związki boru z wodorem	407	15.2 Proste związki	469
13.7 Trihalogenki boru	411	15.3 Tlenki i oksoaniony azotu	471
13.8 Związki boru z tlenem	412	Część B: Szczegóły	472
13.9 Związki boru z azotem	413	15.4 Występowanie i otrzymywanie	472
13.10 Borki metali	415	15.5 Zastosowanie	473
13.11 Wyższe borany i hydrydaborany	416	15.6 Aktywacja azotu	476
13.12 Metalaborany i karbaborany	422	15.7 Azotki i azydki	476
13.14 Trihalogenki glinu, galu, indu i talu	424	15.8 Fosforiki	478
13.15 Halogenki glinu, galu, indu i talu na niższym stopniu utlenienia	425	15.9 Arsenki, antymonki i bizmutki	478
13.16 Tlenki glinu, galu, indu i talu	426	15.10 Wodorki	478
13.17 Siarczki galu, indu i talu	427	15.11 Halogenki	481
13.18 Związki z pierwiastkami 15. grupy	427	15.12 Oksohalogenki	482
13.19 Fazy Zintl	427	15.13 Tlenki i oksoaniony azotu	483
13.20 Związki metaloorganiczne	428	15.14 Tlenki fosforu, arsenu, antymonu i bizmutu	488
LITERATURA DODATKOWA	429	15.15 Oksoaniony fosforu, arsenu, antymonu i bizmutu	488
ZADANIA	429	15.16 Fosforany skondensowane	490
ZADANIA SEMINARYJNE	431	15.17 Fosfazeny	491
14 Pierwiastki 14. grupy	433	15.18 Związki metaloorganiczne arsenu, antymonu i bizmutu	492
Część A: Podstawy	434	LITERATURA DODATKOWA	494
14.1 Pierwiastki	434	ZADANIA	495
14.2 Proste związki	436	ZADANIA SEMINARYJNE	496
14.3 Związki krzemu i tlenu o rozległej sieci	438	16 Pierwiastki 16. grupy	497
Część B: Szczegóły	439	Część A: Podstawy	498
14.4 Występowanie i otrzymywanie	439	16.1 Pierwiastki	498
14.5 Diament i grafit	439	16.2 Proste związki	499
14.6 Inne odmiany alotropowe węgla	441	16.3 Związki pierścieniowe i klasterowe	501
14.7 Wodorki	444	Część B: Szczegóły	502
14.8 Związki z fluorowcami	447	16.4 Tlen	502
14.9 Związki węgla z tlenem i siarką	450	16.5 Reaktywność tlenu	504
14.10 Proste związki krzemu z tlenem	453	16.6 Siarka	505
14.11 Tlenki germanu, cyny i ołowiu	454	16.7 Selen, tellur i polon	507
14.12 Związki z azotem	455	16.8 Wodorki	508
14.13 Węgliki	456	16.9 Halogenki	510
14.14 Krzemki	458	16.10 Tlenki metali	511
14.15 Związki krzemu i tlenu o rozległej sieci	458	16.11 Siarczki, selenki, tellurki i polonki metali	512
14.16 Związki krzemooorganiczne i germanooorganiczne	462	16.12 Tlenki	513
14.17 Związki metaloorganiczne	463	16.12 Oksokwasy siarki	515
LITERATURA DODATKOWA	464	16.14 Polianiony siarki, selenu i telluru	520
ZADANIA	465	16.15 Polikationy siarki, selenu i telluru	520
ZADANIA SEMINARYJNE	466	16.16 Związki siarki i azotu	521

LITERATURA DODATKOWA	522	19 Pierwiastki bloku d	565
ZADANIA	522	Część A: Podstawy	566
ZADANIA SEMINARYJNE	523	19.1 Występowanie i otrzymywanie	566
		19.2 Właściwości chemiczne i fizyczne	567
17 Pierwiastki 17. grupy	525	Część B: Szczegóły	569
CZĘŚĆ A: Podstawy	526	19.3 Grupa 3.: skand, itr i lantan	569
17.1 Pierwiastki	526	19.4 Grupa 4.: tytan, cyrkon i hafn	571
17.2 Związki proste	527	19.5 Grupa 5.: wanad, niob i tantal	573
17.3 Związki międzihalogenowe	529	19.6 Grupa 6.: chrom, molibden i wolfram	576
CZĘŚĆ B: Szczegóły	530	19.7 Grupa 7.: mangan, technet i ren	582
17.4 Występowanie, otrzymywanie i zastosowania	530	19.8 Grupa 8.: żelazo, ruten i osm	583
17.5 Struktura cząsteczek i ich właściwości	534	19.9 Grupa 9.: kobalt, rod i iryd	586
17.6 Zmienność właściwości chemicznych	535	19.10 Grupa 10.: nikiel, pallad i platyna	587
17.7 Związki pseudohalogenowe	536	19.11 Grupa 11.: miedź, srebro i złoto	589
17.8 Wyjątkowe właściwości związków fluoru	537	19.12 Grupa 12.: cynk, kadm i rtęć	591
17.9 Cechy strukturalne	538	LITERATURA DODATKOWA	595
17.10 Związki międzihalogenowe	539	ZADANIA	595
17.11 Tlenki fluorowców	542	ZADANIA SEMINARYJNE	595
17.12 Oksokwasy i oksoaniony	543	20 Kompleksy metali bloku d: struktura elektronowa i właściwości	597
17.13 Termodynamiczne aspekty reakcji redoks oksoanionów	544	Struktura elektronowa	597
17.14 Kierunki zmian szybkości reakcji redoks z udziałem oksoanionów	546	20.1 Teoria pola krystalicznego	598
17.15 Właściwości redoks związków na poszczególnych stopniach utlenienia	546	20.2 Teoria pola ligandów	608
17.16 Fluorowęglowodory	548	Widma elektronowe	613
LITERATURA DODATKOWA	549	20.3 Widma elektronowe atomów	613
ZADANIA	550	20.4 Widma elektronowe kompleksów	617
ZADANIA SEMINARYJNE	551	20.5 Przejścia z przeniesieniem ładunku	622
		20.6 Reguły wyboru i natężenie	624
18 Pierwiastki 18. grupy	553	20.7 Luminescencja	626
Część A: Podstawy	554	Magnetyzm	627
18.1 Pierwiastki	554	20.8 Magnetyzm kooperatyny	627
18.2 Związki proste	554	20.9 Kompleksy spin-crossover	629
Część B: Szczegóły	556	LITERATURA DODATKOWA	630
18.3 Występowanie i otrzymywanie	556	ZADANIA	630
18.4 Zastosowania	557	ZADANIA SEMINARYJNE	632
18.5 Synteza i struktura fluorków ksenonu	558	21 Chemia koordynacyjna: reakcje kompleksów	633
18.6 Reakcje fluorków ksenonu	558	Reakcje substytucji ligandów	634
18.7 Związki ksenonu i tlenu	559	21.1 Szybkość reakcji substytucji ligandów	634
18.8 Związki insercyjne ksenonu	560	21.2 Klasyfikacja mechanizmów reakcji	635
18.9 Związki organiczne ksenonu	561	Substytucja ligandów w kompleksach płaskich kwadratowych	639
18.10 Związki koordynacyjne	562	21.3 Nukleofilowość grupy wchodzącej	639
18.11 Inne związki gazów szlachetnych	562	21.4 Kształt stanu przejściowego	640
LITERATURA DODATKOWA	563		
ZADANIA	563		
ZADANIA SEMINARYJNE	564		

Substytucja ligandów w kompleksach oktaedrycznych	643	22.19 Metaloceny	691
21.5 Równania kinetyczne reakcji i ich interpretacja	643	22.20 Wiązanie metal–metal i klastry metali	695
21.6 Aktywacja kompleksów oktaedrycznych	645	Reakcje	699
21.7 Hydroliza zasadowa	648	22.21 Substytucja ligandów	699
21.8 Stereochemia	649	22.22 Oksydacyjna addycja i redukcyjna eliminacja	702
21.9 Reakcje izomeryzacji	650	22.23 Metateza wiązań σ	703
Reakcje redukcji i utlenienia	651	22.24 Reakcje migracyjnej insercji 1,1	703
21.10 Klasyfikacja reakcji redukcji i utlenienia	651	22.25 Insercje 1,2 i eliminacja β -wodorku	704
21.11 Mechanizm wewnętrzznosferowy	651	22.26 Eliminacje α -, γ - i δ -wodorków oraz cyklometalacje	705
21.12 Mechanizm zewnętrzznosferowy	653	Kataliza	705
Reakcje fotochemiczne	657	22.27 Metateza alkenów	706
21.13 Reakcje natychmiastowe i opóźnione	657	22.28 Uwodornienie alkenów	707
21.14 Reakcje z przejściami d–d i z przejściami z przeniesieniem ładunku	658	22.29 Hydroformylacja	709
21.15 Przejścia w układach z wiązaniami metal–metal	659	22.30 Utlenianie alkenów metodą Wackera	710
LITERATURA DODATKOWA	660	22.31 Reakcje tworzenia wiązań C–C katalizowane palladem	711
ZADANIA	660	22.32 Oligomeryzacja i polimeryzacja	712
ZADANIA SEMINARYJNE	661	LITERATURA DODATKOWA	717
22 Chemia metaloorganiczna metali bloku d	663	ZADANIA	718
Sposób wiązania	665	ZADANIA SEMINARYJNE	719
22.1 Trwale konfiguracje elektronowe	665	23 Pierwiastki bloku f	721
22.2 Preferencje dotyczące liczby elektronów	667	Pierwiastki	722
22.3 Zliczanie elektronów i stopnie utlenienia	667	23.1 Orbitale walencyjne	722
22.4 Nazewnictwo	669	23.2 Występowanie i otrzymywanie	723
Ligandy	670	23.3 Właściwości fizyczne i zastosowania	724
22.5 Tlenek węgla(II)	670	Chemia lantanowców	725
22.6 Fosfiny	672	23.4 Ogólne tendencje	725
22.7 Wodorki i kompleksy z diwodorem	674	23.5 Właściwości optyczne i magnetyczne	728
22.8 Ligandy η^1 -alkilowe, -alkertlowe, -alkiryłowe i -aryłowe	675	23.6 Dwuskładnikowe związki jonowe	733
22.9 η^2 -Alkeny i -alkiny jako ligandy	675	23.7 Trójskładnikowe i złożone tlenki	735
22.10 Niesprzężone dieny i polieny jako ligandy	676	23.8 Związki koordynacyjne	736
22.11 Butadien, cyklobutadien i cyklooktatetraen	677	23.9 Związki metaloorganiczne	738
22.12 Benzen i inne areny	679	Chemia aktywnowców	742
22.13 Ligand allilowy	680	23.10 Ogólne tendencje	742
22.14 Cyklopentadien i cykloheptatrien	681	23.11 Widma elektronowe aktywnowców	745
22.15 Karbeny	682	23.12 Tor i uran	746
22.16 Alkany, agostyczne wodory i gazy szlachetne	683	23.13 Neptun, pluton i ameryk	748
22.17 Diazot i tlenek azotu(II)	684	LITERATURA DODATKOWA	748
Związki	685	ZADANIA	749
22.18 Karbonyłki metali bloku d	685	ZADANIA SEMINARYJNE	749
		Skorowidz	S-1



Część A: Podstawy

- 10.1 Pierwiastek
- 10.2 Proste związki

Część B: Szczegóły

- 10.3 Właściwości jądrowe
- 10.4 Otrzymywanie diwodoru
- 10.5 Reakcje diwodoru
- 10.6 Związki wodoru
- 10.7 Ogólne metody syntezy binarnych związków wodoru


Literatura dodatkowa

Zadania

Zadania seminaryjne

									18
1	2	13	14	15	16	17			
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		

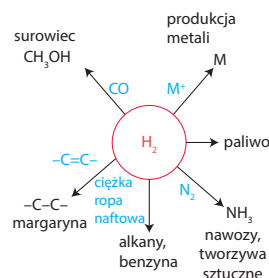
Pomimo prostej struktury atomowej wodór ma bardzo zróżnicowaną chemię. W tym rozdziale omawiamy reakcje wodoru, które są szczególnie interesujące pod względem chemii podstawowej, a także ważne zastosowania, w tym energetyczne. Opisujemy, w jaki sposób H_2 jest otrzymywany w laboratorium, produkowany na skalę przemysłową z paliw kopalnych oraz, w przyszłości, przez coraz większe wykorzystanie zasobów odnawialnych. Wyjaśniamy, w jaki sposób wiązania wodorowe stabilizują struktury H_2O i DNA. Podsumowujemy syntezę i właściwości dwuskładnikowych związków wodoru, od lotnych związków molekularnych po sole i metaliczne ciała stałe. Zobaczymy, że wiele właściwości tych związków można wytłumaczyć ich zdolnością dostarczania jonów H^- lub H^+ i że można przewidzieć, które z nich będą dominować. Rozważymy sposoby aktywowania cząsteczki H_2 przez wiązanie z katalizatorami, procesy, w których można wytwarzać H_2 z wody przy użyciu energii słonecznej, oraz wysiłki podejmowane w celu uczynienia go wygodniejszym paliwem dla pojazdów.

Rysunki oznaczone symbolem  w podpisie można znaleźć online jako interaktywne struktury 3D. Wpisz następujący adres URL w przeglądarce, dodając odpowiedni numer rysunku: [www.chemtube3d.com/weller7/\[numer rozdziału\]F\[numer rysunku\]](http://www.chemtube3d.com/weller7/[numer rozdziału]F[numer rysunku]). Na przykład, dla rysunku 3 w rozdziale 7 wpisz

www.chemtube3d.com/weller7/7F03. Wiele z ponumerowanych struktur można również znaleźć online jako interaktywne struktury 3D: odwiedź [www.chemtube3d.com/weller7/\[numer rozdziału\]](http://www.chemtube3d.com/weller7/[numer rozdziału]), aby uzyskać dostęp do wszystkich zasobów 3D uporządkowanych według rozdziałów.

CZĘŚĆ A: Podstawy

Wodór jest najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem we Wszechświecie i dziesiątym pod względem masy na Ziemi, gdzie występuje w oceanach, minerałach i we wszystkich formach życia. Częściowe wyczerpanie się wodoru pierwiastkowego na Ziemi odzwierciedla jego lotność podczas formowania się planety. Trwałą formą wodoru pierwiastkowego w warunkach normalnych jest diwodór, H_2 , który występuje w śladowych ilościach w niższych warstwach atmosfery ziemskiej (0,5 ppm) i jest zasadniczo jedynym składnikiem niezwykle cienkiej atmosfery zewnętrznej. Diwodór ma wiele zastosowań (rys. 10.1). Jest produkowany w sposób naturalny, jako produkt fermentacji i jako produkt uboczny biosyntezy amoniaku (Ramka 10.1). Jest często wymieniany jako „paliwo przyszłości” ze względu na jego dostępność z całkowicie odnawialnych zasobów (woda i światło słoneczne) oraz czystą i wysoce egzoenergetyczną reakcję z O_2 . Lotność i mała gęstość energetyczna H_2 stanowią wyzwanie dla jego bez-



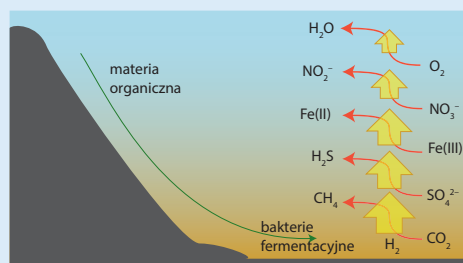
RYSUNEK 10.1 Główne zastosowania wodoru

pośredniego wykorzystania jako paliwa do pojazdów, ale może on być wykorzystywany do produkcji gęstych energetycznie paliw węglowodorowych i jest niezbędnym surowcem do przemysłowej produkcji amoniaku.

RAMKA 10.1 Jaki jest biologiczny cykl wodoru?

Wodór jest przetwarzany przez organizmy drobnoustrojów przy użyciu metaloenzymów (podrozdz. 26.13). Chociaż H_2 występuje jedynie w ilości około 0,5 ppm na powierzchni Ziemi, jego poziomy są setki razy wyższe w środowiskach beztlenowych, takich jak gleby podmokłe i osady na dnie głębokich jezior i gorących źródeł. W tych strefach wolnych od O_2 wodór jest wytwarzany jako produkt odpadowy przez beztlenowce (bakterie fermentacyjne), które rozkładają materiał organiczny (biomasę), wykorzystując H^+ jako utleniacz, działający jako końcowy akceptor elektronów. Jest on także wytwarzany przez organizmy ciepłolubne, które czerpią węgiel i energię wyłącznie z CO_2 , oraz przez bakterie wiążące azot, które wytwarzają amoniak oraz H_2 jako produkt uboczny. Inne mikroorganizmy, w tym wiele tlenowych, wykorzystują H_2 jako „paliwo” i są odpowiedzialne za powstawanie znanych gazów CH_4 (metanogeny) i H_2S (*Desulfovibrio*), a także azotanów(III) i innych produktów. Na rysunku R10.1 podsumowano niektóre ogólne procesy zachodzące w środowisku słodkowodnym.

U zwierząt, w tym ludzi, środowisko beztlenowe jelita grubego jest siedliskiem bakterii wytwarzających H_2 w wyniku rozkładu węglowodanów. Stwierdzono, że warstwa śluzu jelita myszy zawiera H_2 na poziomie ponad $0,04 \text{ mmol dm}^{-3}$, co odpowiada cząstkowej atmosferze zawierającej 5% H_2 . Z kolei ten H_2 jest wykorzystywany przez metanogeny, takie jak występujące u przeżuwających ssaków, do produkcji CH_4 , i przez inne bakterie, w tym niebezpieczne patogeny, takie jak bakterie z rodzaju *Salmonella* i *Helicobacter pylori* odpowiedzialne za wrzody żołądka. Wysoki poziom H_2 w wydychanym powietrzu wykorzystuje się do diagnozowania stanów



RYSUNEK R10.1 Niektóre z procesów, które przyczyniają się do biologicznego obiegu wodoru w środowisku słodkowodnym

związanych z nietolerancją węglowodanów i poziom ten może wynosić $>70 \text{ ppm}$ po spożyciu laktozy przez pacjentów z nietolerancją laktozy.

Przemysłowa produkcja H_2 przez mikroorganizmy (biowodór) jest ważnym obszarem badań i rozwoju. Istnieją dwa różne podejścia, z których każde wykorzystuje energię odnawialną. Pierwsze z nich polega na wykorzystaniu organizmów beztlenowych do fermentacji biomasy z różnych źródeł, począwszy od biomasy uprawnej (w tym wodorostów) a skończywszy na odpadach domowych. Drugi polega na modyfikacji organizmów fotosyntezujących, takich jak algi zielone i sinice, w celu wytworzenia H_2 i biomasy. W obu przypadkach H_2 można wydzielać w sposób ciągły za pomocą filtrów gazowych, bez przerw, które byłyby potrzebne, gdyby wyniknęła konieczność jego zbierania.

10.1 Pierwiastek

Atom wodoru, o konfiguracji $1s^1$ w stanie podstawowym, ma tylko jeden elektron, można by więc przypuszczać, że właściwości chemiczne tego pierwiastka będą ograniczone, ale tak nie jest. Wodór ma bardzo zróżnicowane właściwości chemiczne i tworzy związki z prawie każdym innym pierwiastkiem. Jego charakter waha się od mocnej zasady Lewisa (jon wodorkowy, H^-) do mocnego kwasu Lewisa (kation wodoru, H^+ , proton; podrozdz. 5.1). W pewnych okolicznościach atomy H mogą jednocześnie tworzyć wiązania z więcej niż jednym innym atomem. „Wiązanie wodorowe” utworzone, gdy atom H łączy dwa atomy elektroujemne, ma fundamentalne znaczenie dla życia: z powodu tworzenia wiązań wodorowych woda występuje w postaci cieczy, a nie gazu, a białka i kwasy nukleinowe łączą się w złożone, wysoce zorganizowane trójwymiarowe struktury, które definiują ich funkcje biologiczne.

(a) Atom i jego jony

KLUCZOWE PUNKTY Proton H^+ zawsze występuje w połączeniu z zasadą Lewisa i jest silnie polaryzujący; jon wodorkowy, H^- , jest silnie polaryzowalny.

Istnieją trzy izotopy wodoru: sam wodór (1H), deuter (D , 2H) i tryt (T , 3H); tryt jest promieniotwórczy. Najbliższy izotop, 1H (czasami nazywany protym), jest zdecydowanie najbardziej rozpowszechniony. Deuter występuje w zmiennej naturalnej ilości ze średnią wartością około 16 atomów na 100 000 atomów wodoru. Tryt natomiast występuje w ilości zaledwie 1 atomu na 10^{21} atomów wodoru. Różne nazwy i symbole trzech izotopów odzwierciedlają znaczące różnice we właściwościach chemicznych, które wynikają z masy, takie jak szybkość dyfuzji i reakcje rozszczepienia wiązania. Spin jądrowy 1H ($I = \frac{1}{2}$) wykorzystuje się w spektroskopii NMR (podrozdz. 8.6) do identyfikacji cząsteczek zawierających wodór i określania ich struktury.

Wolny kation wodoru (H^+ , proton) ma bardzo duży stosunek ładunku do promienia i nie jest zaskakujące stwierdzenie, że jest to bardzo mocny, twardy kwas Lewisa. W fazie gazowej łatwo przyłącza się do innych cząsteczek i atomów; przyłącza się nawet do He, tworząc HeH^+ . W fazie skondensowanej H^+ zawsze występuje w połączeniu z zasadą Lewisa, a jego zdolność przenoszenia pomiędzy zasadami Lewisa nadaje mu szczególną rolę w chemii, opisaną szczegółowo w rozdz. 5. Kationy molekularne H_2^+ i H_3^+ występują tylko przejściowo w fazie gazowej i nie są znane w roztworach. W przeciwieństwie do H^+ , który jest silnie polaryzujący, jon wodorkowy H^- jest silnie polaryzowalny, ponieważ dwa elektrony są związane tylko przez jeden proton: H^- jest mocną, miękką zasadą. Promień H^- różni się znacznie w zależności od atomu, do którego jest przyłączony. Brak elektronów rdzenia rozpraszających promieniowanie rentgenowskie oznacza, że odległości i kąty między wiązaniami obejmującymi atom H w związku są trudne do zmierzenia metodą dyfrakcji promieni

rentgenowskich: z tego powodu, gdy kluczowe jest określenie dokładnych pozycji atomów H, stosuje się dyfrakcję neutronów.

(b) Właściwości i reaktywność

KLUCZOWE PUNKTY Wodór ma unikatowe właściwości atomowe, które umieszczają go na szczególnej pozycji w układzie okresowym. Diwodór jest całkiem obojętną cząsteczką, a jego reakcje wymagają katalizatora lub inicjacji przez rodniki.

Unikatowe właściwości wodoru odróżniają go od wszystkich innych pierwiastków układu okresowego. Często umieszcza się go na czelu grupy 1., ponieważ podobnie jak litowce ma tylko jeden elektron na swojej powłoce walencyjnej. Jednak ta pozycja nie odzwierciedla w rzeczywistości chemicznych ani fizycznych właściwości pierwiastka. W szczególności jego energia jonizacji jest znacznie wyższa niż w przypadku pozostałych pierwiastków grupy 1., wodór nie jest zatem metalem, chociaż przewiduje się, że naturalnie występuje w stanie metalicznym w warunkach ekstremalnych ciśnień, np. w jądrze Jowisza. W niektórych wersjach układu okresowego wodór jest umieszczany na czelu grupy 17., ponieważ, podobnie jak fluorowce, wymaga tylko jednego elektronu do uzupełnienia powłoki walencyjnej. Jednak powinowactwo elektronowe wodoru jest znacznie mniejsze niż któregokolwiek z pierwiastków grupy 17., a odrębny jon wodorkowy, H^- , spotyka się tylko w niektórych związkach. Aby odzwierciedlić jego wyjątkowe cechy, umieszczamy H na czelu układu okresowego.

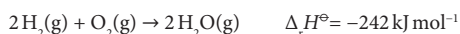
Ponieważ H_2 ma tak mało elektronów, siły międzycząsteczkowe między cząsteczkami H_2 są słabe i pod ciśnieniem 1 atm gaz skrapla się dopiero po ochłodzeniu do temp. 20 K. Wyładowanie elektryczne w gazowym H_2 pod niskim ciśnieniem powoduje, że cząsteczki dysocjują, jonizują i rekombinują, tworząc plazmę zawierającą, oprócz H_2 , obserwowalne spektroskopowo ilości H , H^+ , H_2^+ i H_3^+ .

Cząsteczka H_2 ma dużą entalpię wiązania (436 kJ mol^{-1}) i małą długość wiązania (74 pm). Duża siła wiązania powoduje, że H_2 jest cząsteczką dość obojętną, a reakcje H_2 nie zachodzą łatwo, chyba że zapewniona zostanie specjalna ścieżka aktywacji. W fazie gazowej dysocjacja heterolityczna H_2 jest znacznie trudniejsza niż homolityczna¹, ponieważ w przypadku tej pierwszej rozdzielenie przeciwnych ładunków wiąże się z dużym dodatkowym nakładem energii. Rozszczepienie heterolityczne jest zatem wspomagane przez substancje, które tworzą silne wiązania z H^+ i H^- :



¹ W homolitycznej dysocjacji H_2 wiązanie H–H rozrywa się symetrycznie, tworząc dwa atomy wodoru, podczas gdy w heterolitycznej dysocjacji H_2 wytwarzane są H^+ i H^- .

Zarówno dysocjacja homolityczna, jak i heterolityczna są katalizowane przez cząsteczki lub powierzchnie aktywne. W fazie gazowej wybuchowa reakcja H_2 z O_2 :



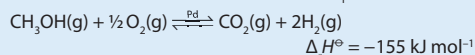
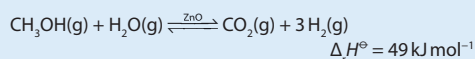
przebiega według złożonego mechanizmu rodnikowego. Wodór jest doskonałym paliwem dla dużych raket ze względu na jego dużą entalpię właściwą (standardową entalpię spalania podzieloną przez masę), która jest około trzy razy większa niż w przypadku typowego węglowodoru (Ramka 10.2).

RAMKA 10.2 W jaki sposób H_2 jest przydatny jako paliwo w transporcie?

Wykorzystanie H_2 jako paliwa (nośnika energii) było poważnie badane już od lat 70. XX wieku, kiedy ceny ropy naftowej po raz pierwszy gwałtownie wzrosły; zainteresowanie ponownie wzrosło w ostatnim czasie ze względu na presję środowisk proekologicznych oraz potrzebę ograniczenia dalszego stosowania paliw kopalnych. Wodór spala się czysto i jest nietoksyczny, a wyprodukowana energia z całkowicie odnawialnych zasobów powoli, ale nieuchronnie zastępuje produkcję energii z kopalnych surowców węglowych. W tabeli R10.1 porównano dane dotyczące wydajności H_2 i innych nośników energii, w tym paliw węglowodorowych i akumulatora litowo-jonowego. Spośród wszystkich paliw H_2 ma największą entalpię właściwą (jego standardową entalpię spalania podzieloną przez jego masę), co czyni go dobrym paliwem do zastosowań lotniczych i kosmicznych, takich jak rakiety. Jednak H_2 ma bardzo małą gęstość energii (jego standardową entalpię spalania podzieloną przez jego objętość), co powoduje, że pod tym względem wypada znacznie gorzej niż paliwa węglowodorowe.

Oczywiste jest, że H_2 jest doskonałym paliwem dla pojazdów, pod warunkiem, że rozwiązane zostaną problemy jego przechowywania na pokładzie (Ramka 10.4). Oprócz zastosowania jako paliwo rakietowe, H_2 może być wyko-

rzystywany w konwencjonalnych silnikach spalinowych z niewielkimi lub żadnymi modyfikacjami ich konstrukcji lub specyfikacji. Jednak najważniejszym sposobem wykorzystania H_2 w pojeździe jest jego reakcja w ogniwie paliwowym w celu bezpośredniej produkcji energii elektrycznej (podrozdz. 6.2). Wydajna i niezawodna moc wyjściowa ogniw paliwowych H_2 (Ramka 6.1) sprawia, że opłacalna jest produkcja H_2 „na pokładzie” w drodze parowego reformingu metanolu, paliwa nadającego się do transportu i charakteryzującego się dużą gęstością energii. (Bezpośrednie ogniwa paliwowe metanolowe, omówione w Ramce 6.1, wytwarzają mniej energii niż ogniwa paliwowe H_2 i dlatego są mniej atrakcyjne w przypadku pojazdów.) Samochodowy reformer parowy (rys. R10.2) miesza pary metanolu z H_2O (parą) i z O_2 (powietrzem) z wytworzeniem H_2 w wyniku następujących reakcji:



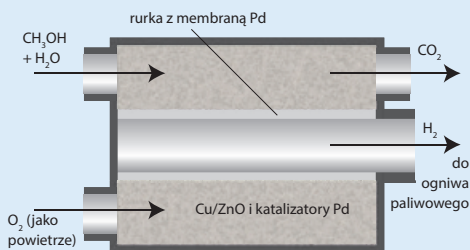
Reakcje zachodzące w zakresie temperatury 200–350°C są kontrolowane, aby zapewnić, że ciepło wydzielone w egzotermicznej reakcji utlenienia zrównoważy ciepło, które jest wymagane do (a) reakcji z parą wodną i (b) odparowania wszystkich składników. Nadmierne ciepło powoduje wytwarzanie CO, który zatrzuwa katalizator Pt ogniwa paliwowego PEM. Produkty CO_2 i H_2 oddziela się za pomocą membrany Pd.

Oprócz reakcji, które powodują dysocjację wiązania H–H, H_2 może również reagować odwracalnie bez rozszczepienia, tworząc kompleksy diwodoru z metalem bloku d (podrozdz. 10.6d i 22.7).

TABELA R10.1 Entalpie właściwe i gęstości energii popularnych nośników energii (1 MJ = 0,278 kWh)

Paliwo	Entalpia właściwa/ MJ kg ⁻¹	Gęstości energii/ MJ dm ⁻³
Płynny H_2 *	120	8,5
H_2 pod ciśnieniem 200 atm*	120	1,9
Płynny gaz ziemny	50	20,2
Gaz ziemny pod ciśnieniem 200 atm	50	8,3
Benzyna	46	34,2
Diesel	45	38,2
Węgiel	30	27,4
Etanol*	27	22,0
Metanol	20	15,8
DREWNO*	15	14,4
Bateria litowa*	2,0	6,1
($Li_{1-x}CoO_2$, patrz Ramka 11.2)		

*Oznacza nośnik energii, który można łatwo pozyskać lub ponownie naładować ze źródeł odnawialnych.



RYSUNEK R10.2 Schemat przekroju pokładowego reformera metanolu

10.2 Proste związki

Charakter wiązania w związkach dwuskładnikowych wodoru, czyli z innymi pierwiastkami E (EH_n), można w dużej mierze uzasadnić przez zwrócenie uwagi, że atom H ma wysoką energię jonizacji (1310 kJ mol^{-1}) i małe, ale dodatnie powinowactwo elektronowe (77 kJ mol^{-1}). Choć dwuskładnikowe związki wodoru są często nazywane „wodorkami” (będziemy używać tego terminu w tym rozdziale), bardzo niewiele z nich faktycznie zawiera odrębny anion H^- .

Elektroujemność (Paulinga) wynosząca 2,2 (podrozdz. 2.15) ma wartość pośrednią, dlatego wodorowi w połączeniu z metalami zwykle przypisuje się stopień utlenienia -1 (jak w przypadku NaH i AlH_3) i $+1$ w połączeniu z niemetalami (jak w H_2O i HCl).

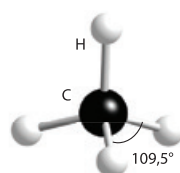
(a) Klasyfikacja związków dwuskładnikowych

KLUCZOWE PUNKTY Związki wodoru z innymi pierwiastkami różnią się charakterem i trwałością. W połączeniu z metalami wodór jest często uważany za anion wodorkowy; związki wodoru z pierwiastkami o podobnej elektroujemności mają małą polarność.

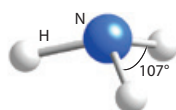
Binarne związki wodoru dzielą się na trzy klasy, chociaż istnieje szereg typów strukturalnych, a niektóre pierwiastki tworzą z wodorem związki, które nie mieszczą się ściśle w żadnej z tych kategorii:

- 1. Wodorki kowalencyjne** istnieją jako pojedyncze, odrębne cząsteczki; są zwykle utworzone z pierwiastków bloku p o podobnej lub większej elektroujemności niż H. Ich wiązania E–H najlepiej traktować jako kowalencyjne.

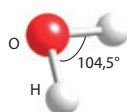
Znane przykłady wodorków kowalencyjnych obejmują metan, CH_4 (1), amoniak, NH_3 (2), i wodę, H_2O (3).



1 metan, CH_4



2 amoniak, NH_3



3 woda, H_2O

- 2. Wodorki typu soli**, znane również jako *wodorki jonowe*, powstają z pierwiastków silnie elektrododatnich.

Wodorki typu soli, takie jak LiH i CaH_2 , to nietlote, nieprzewodzące prądu, krystaliczne ciała stałe, chociaż tylko te powstające z pierwiastkami 1. grupy i cięższymi pierwiastkami 2. grupy należy uważać za typowe „sole” wodorkowe zawierające odrębne jony H^- .

- 3. Wodorki metaliczne** to niestechiometryczne, przewodzące prąd elektryczny ciała stałe o metalicznym połysku.

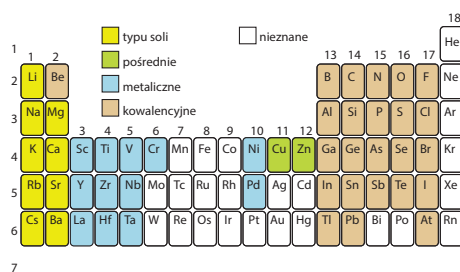
Wodorki metaliczne powstają z wielu pierwiastków bloków d i f. Często uważa się, że atomy H zajmują miejsca międzywęzłowe w strukturze metalu, chociaż zajmowanie tych miejsc rzadko zachodzi bez ekspansji lub zmiany fazy i często prowadzi do utraty ciągliwości i tendencji do pęknięcia – procesu znanego jako *kruchość*. Na rysunku 10.2 przedstawiono tę klasyfikację i rozkład różnych klas w układzie okresowym. Wskazano także wodorki „pośrednie”, które nie mieszczą się ściśle w żadnej z tych kategorii, oraz pierwiastki, w przypadku których nie scharakteryzowano wodorków dwuskładnikowych.

Poza związkami dwuskładnikowymi wodór występuje także w złożonych anionach niektórych pierwiastków bloku p, czego przykładem jest jon BH_4^- (tetrahydroboran, znany dawniej jako „borowodorek”) w NaBH_4 lub jon AlH_4^- (tetrahydroglinian) w LiAlH_4 znanym dawniej jako „wodorek litowo-glinowy”.

(b) Rozważania termodynamiczne

KLUCZOWE PUNKTY W blokach s i p siła wiązań E–H maleje przy przejściu w dół każdej grupy. W bloku d siła wiązań E–H rośnie w dół w każdej grupie.

Entalpie swobodne tworzenia związków wodoru z pierwiastkami bloków s i p wskazują na regularne zmiany trwałości (tab. 10.1). Z możliwym wyjątkiem BeH_2 (dla którego nie ma dostępnych poprawnych danych) wszystkie wodorki pierwiastków bloku s są egzoenergetyczne



RYСУNEK 10.2 Klasyfikacja dwuskładnikowych związków wodoru z pierwiastkami bloków s, p i d. Chociaż niektóre pierwiastki bloku d, takie jak żelazo i ruten, nie tworzą binarnych wodorków, tworzą one kompleksy metali zawierające ligand wodorkowy

TABELA 10.1 Standardowa entalpia swobodna tworzenia, $\Delta_{\text{tw}} G^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$, dwuskładnikowych związków wodoru z pierwiastkami bloków s i p w temp. 25 °C*

Okres	Grupa						
	1	2	3	14	15	16	17
2	LiH(s) -68,4	BeH ₂ (s) (+20)	B ₂ H ₆ (g) +37,2	CH ₄ (g) -50,7	NH ₃ (g) -16,5	H ₂ O(c) -237,1	HF(g) -273,2
3	NaH(s) -33,5	MgH ₂ (s) -35,9	AlH ₃ (s) +46,4	SiH ₄ +56,9	PH ₃ (g) +13,4	H ₂ S(g) -33,6	HCl(g) -95,3
4	KH(s) (-36)	CaH ₂ (s) -147,2	Ga ₂ H ₆ (s) >0	GeH ₄ (g) +113,4	AsH ₃ (g) +68,9	H ₂ Se(g) +15,9	HBr(g) -53,5
5	RbH(s) (-30)	SrH ₂ (s) (-141)		SnH ₄ (g) +188,3	SbH ₃ (g) +147,8	H ₂ Te(g) >0	HI(g) +1,7
6	CsH(s) (-32)	BaH ₂ (s) (-140)					

*Wartości w nawiasach są szacunkowe.

($\Delta_{\text{tw}} G^\ominus < 0$), a zatem termodynamicznie trwale w odniesieniu do swoich pierwiastków w temperaturze pokojowej. Tendencja jest nieregularna w grupie 13., ponieważ tylko AlH₃ jest egzoenergetyczny w temperaturze pokojowej. We wszystkich pozostałych grupach bloku p proste związki wodoru pierwszych przedstawicieli grup (CH₄, NH₃, H₂O i HF) są egzoenergetyczne, ale analogiczne związki ich kongenerów stają się stopniowo mniej trwale przy przejściu w dół grupy, co ilustruje malejąca energia wiązań E-H (rys. 10.3). Cięższe wodorki stają się bardziej trwale przy przejściu od grupy 14. do fluorowców. Na przykład SnH₄ jest endoenergetyczny ($\Delta_{\text{tw}} G^\ominus > 0$), podczas gdy entalpia swobodna tworzenia HI ledwie przekracza zero.

Te zmiany termodynamiczne można przypisać zmienności właściwości atomowych. Wiązanie H-H jest najsilniejszym znanym pojedynczym wiązaniem

homojądrowym (poza wiązaniami D-D i T-T) i aby związek był egzoenergetyczny i trwały w odniesieniu do swoich pierwiastków, musi mieć wiązania E-H jeszcze silniejsze niż H-H. W przypadku wodorków molekularnych pierwiastków bloku p wiązanie jest najsilniejsze z pierwiastkami okresu 2. i stopniowo słabnie w każdej grupie. Słabe wiązania utworzone przez cięższe pierwiastki bloku p wynikają ze słabego nakładania się stosunkowo zwanego orbitalu H1s i bardziej rozmytych orbitali s i p ich atomów. Chociaż pierwiastki bloku d nie tworzą dwuskładnikowych związków kowalencyjnych, wiele kompleksów zawiera jeden lub więcej ligandów wodorkowych. Siła wiązań metal-wodór w bloku d wzrasta w dół grupy, ponieważ orbitale 3d są zbyt zwarte, aby dobrze nakładać się z orbitalem H1s, a orbitale 4d i 5d zapewniają lepsze nakładanie.

(c) Reakcje związków dwuskładnikowych

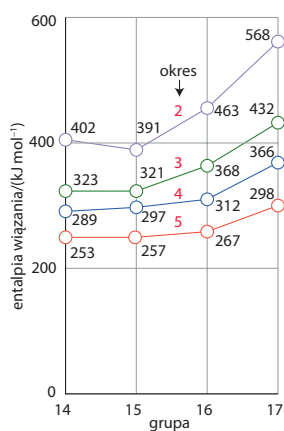
KLUCZOWY PUNKT Reakcje dwuskładnikowych związków wodoru dzielą się na trzy klasy w zależności od polarności wiązania E-H.

W związkach, w których E i H mają podobne elektroujemności, rozerwanie wiązania E-H ma zwykle charakter homolityczny, w wyniku czego początkowo powstaje atom H i rodnik, z których każdy może następnie połączyć się z innymi dostępnymi rodnikami.



Typowe przykłady rozszczepienia homojądrowego obejmują termolizę i spalanie węglowodorów.

W związkach, w których pierwiastek E jest bardziej elektroujemny niż H, następuje rozszczepienie heterolityczne z uwolnieniem protonu.



RYСУNEK 10.3 Średnie energie wiązań (kJ mol^{-1}) w dwuskładnikowych wodorkach kowalencyjnych pierwiastków bloku p

Związek zachowuje się jak kwas Brønsteda i jest w stanie przekazać H^+ zasadzie. W takich związkach atom H jest określany jako **protonowy** (kwasowy) (wiedząc z rozdz. 5, że termin **protyczny** jest opisem związku, a nie atomu H).

Heterolityczne rozerwanie wiązania występuje również w związkach, w których E jest mniej elektroujemny niż H, w tym w wodorkach typu soli.



W tym przypadku atom H jest **wodorkowy** (hydrydowy), a jon H^- jest przenoszony do kwasu Lewisa, takiego jak związek zawierający bor (podrozdz. 5.6). Odczynniki redukujące $NaBH_4$ i $LiAlH_4$, stosowane w syntezie organicz-

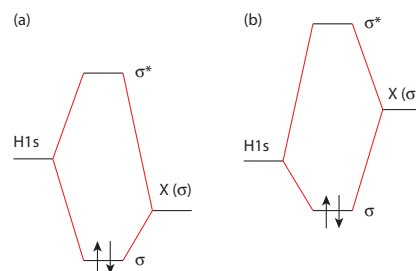
nej, są przykładami odczynników przenoszących jony wodorkowe. Analogicznie do kwasowości Brønsteda, która określa zdolność specji oddawania protonu, można opracować skalę wodorkowości (hydrydowości), która porównuje zdolności specji oddawania jonu wodorkowego. Skala ta może być oparta na obliczeniach przeprowadzonych dla specji w fazie gazowej lub danych eksperymentalnych dla równowag przeniesienia jonu wodorkowego w odpowiednim rozpuszczalniku. Dzięki swojej zdolności istnieją zarówno w stanie protonowym (H^+) jak i wodorkowym (H^-) związany atom wodoru może zachowywać się jak dwuelektronowy czynnik redoks.

PRZYKŁAD 10.1 Graniczne orbitale molekularne związków kwasowych i wodorkowych

Korzystając z prostego modelu orbitali molekularnych, porównaj właściwości (protonowe lub wodorkowe) oczekiwane w przypadku molekularnych związków dwuatomowych HX , w których (a) X jest pierwiastkiem elektroujemnym, (b) X jest pierwiastkiem elektrododatnim.

Odpowiedź Musimy jedynie wziąć pod uwagę orbitale wymagane do utworzenia wiązań σ i narysować orbitale atomowe na odpowiednich poziomach energetycznych w zależności od elektroujemności X. W przypadku (a) orbital atomowy na X ma niższą energię niż orbital H. W konsekwencji zapełniony wiązający orbital molekularny ma głównie charakter X, podczas gdy pusty orbital antywiązący ma głównie charakter H: atom H ma zatem charakter protonowy. W przypadku (b) orbital atomowy X ma wyższą energię niż orbital H i to zapełniony orbital wiąza-

cy ma najwięcej charakteru H, co powoduje, że atom H ma charakter wodorkowy.



Sprawdź, czy umiesz 10.1 Skorzystaj z danych podanych w tab. 1.7, aby przewidzieć, który z wodorków XH_3 , utworzonych przez pierwiastki 15. grupy (N, P, As, Sb, Bi), powinien zawierać najwięcej wodorkowych atomów H.

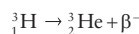
CZĘŚĆ B: Szczegóły

W tej części rozdziału przedstawiamy bardziej szczegółowe omówienie właściwości chemicznych wodoru, identyfikując i interpretując trendy. Wyjaśniamy, w jaki sposób diwodór jest otrzymywany na małą skalę w laboratorium i jak jest produkowany przemysłowo z paliw kopalnych, a następnie przedstawiamy metody jego produkcji z wody przy użyciu energii odnawialnej. Opisujemy reakcje, jakim ulega diwodór z innymi pierwiastkami, i klasyfikujemy różne rodzaje powstających związków. Na koniec przedstawiamy strategię syntezy różnych związków zawierających wodór.

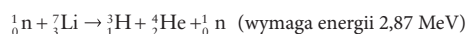
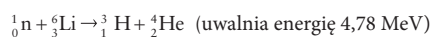
10.3 Właściwości jądrowe

KLUCZOWY PUNKT Trzy izotopy wodoru H, D i T bardzo różnią się masami atomowymi i spinem jądrowym, co powoduje łatwo obserwowalne zmiany w widmach IR, Ramana i NMR cząsteczek zawierających te izotopy.

Ani 1H , ani 2H (deuter, D) nie są promieniotwórcze, ale 3H (tryt, T) rozpada się przez utratę cząstki β^- , dając rzadki, ale trwały izotop helu:

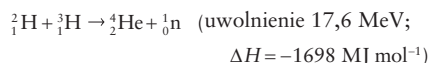


Półokres trwania tego izotopu wynosi 12,4 roku. Zwartość trytu w wodach powierzchniowych, wynosząca 1 na 10^{21} atomów wodoru, odzwierciedla stan stacjonarny między jego tworzeniem w wyniku bombardowania promieniami kosmicznymi górnych warstw atmosfery a jego utratą w wyniku rozpadu promieniotwórczego. Tryt można syntezować przez bombardowanie neutronami 6Li (egzotermiczne) lub 7Li (endotermiczne):



Ciągła produkcja trytu z litu jest kluczowym krokiem w przewidywanym przyszłym wytwarzaniu energii

w wyniku syntezy jądrowej, a nie rozszczepienia jądrowego. W reaktorze termojądrowym tryt i deuter podgrzewa się do temperatury ponad 100 MK, otrzymując plazmę, w której jądra reagują, wytwarzając ${}^4\text{He}$ i neutron:



Neutron jest wykorzystywany do bombardowania płaszczka litowego wzbogaconego w ${}^6\text{Li}$ w celu dalszego wytworzenia trytu. Proces ten niesie ze sobą znacznie mniejsze ryzyko dla środowiska niż rozszczepienie ${}^{235}\text{U}$ i jest zasadniczo odnawialny: z dwóch podstawowych wymaganych paliw, deuter jest łatwo dostępny z wody, a lit jest również szeroko rozpowszechniony (rozdz. 11).

Właściwości fizyczne i chemiczne **izotopologów**, izotopowo podstawionych cząsteczek, są zwykle bardzo podobne, ale nie wtedy, gdy D zastępuje H, ponieważ masa podstawionego atomu jest podwojona. Z tabeli 10.2 wynika, że różnice w temperaturach wrzenia i entalpii wiązań są łatwo mierzalne dla H_2 i D_2 . Różnica temperatury wrzenia D_2O i H_2O odzwierciedla większą siłę wiązania wodorowego $\text{O}\dots\text{D}-\text{O}$ niż wiązania $\text{O}\dots\text{H}-\text{O}$, ponieważ energia poziomu zerowego (podrozdz. 8.5) jest niższa w przypadku D_2O . Związek D_2O jest znany jako „ciężka woda” i jest stosowany jako moderator w energetyce jądrowej; spowalnia emitowane neutrony i zwiększa szybkość indukowanego rozszczepienia.

DOBRA RADA

Izotopolog to związek, który od związku macierzystego różni się jedynie składem izotopowym. Izotopomer to izomer o tej samej liczbie wszystkich atomów izotopowych, ale o różnym ich położeniu w cząsteczce.

Szybkości reakcji są często mierzalnie różne w przypadku procesów, w których wiązania E-H i E-D, gdzie E jest innym pierwiastkiem, są zrywane, tworzone lub rearanżowane. Wykrycie tego **kinetycznego efektu izotopowego** może często pomóc w potwierdzeniu proponowanego mechanizmu reakcji. Kinetyczne efekty izotopowe są często obserwowane, gdy atom H jest przenoszony od jednego atomu do innego w kompleksie aktywnym. Na przykład, elektrochemiczna redukcja $\text{H}^+(\text{aq})$ do $\text{H}_2(\text{g})$ zachodzi ze znacznym efektem izotopowym, przy czym H_2 jest uwalniany znacznie szybciej. Praktyczną konsekwencją różnicy szybkości tworzenia H_2 i D_2 jest to, że

TABELA 10.2 Wpływ deuterowania na właściwości fizyczne

	H_2	D_2	H_2O	D_2O
Normalna temperatura wrzenia/ $^\circ\text{C}$	-252,8	-249,7	100,0	101,4
Średnia entalpia wiązania/ (kJ mol^{-1})	436,0	443,3	463,5	470,9

D_2O może być zatężane elektrolitycznie, ułatwiając w ten sposób rozdzielenie dwóch izotopów: czyste D_2O , które się gromadzi, jest następnie wykorzystywane do wytworzenia czystego HD (w reakcji z LiAlH_4) lub D_2 (przez elektrolizę). Ogólnie reakcje z udziałem D_2O zachodzą wolniej niż z udziałem H_2O i, co nie jest zaskoczeniem, D_2O i D-podstawione produkty spożywcze w dużych ilościach są trujące dla organizmów wyższych.

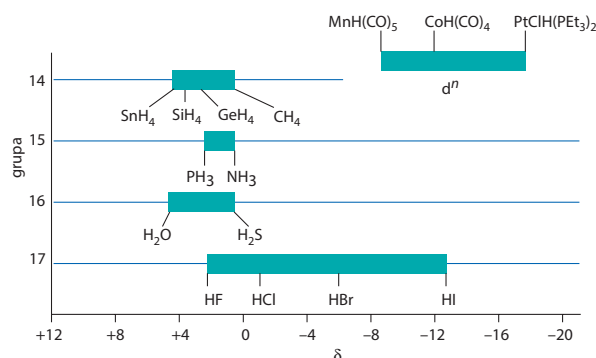
Ponieważ częstotści drgań molekularnych zależą od mas atomów, silny wpływ na nie ma podstawienie D zamiast H. W przypadku cięższego izotopu częstość jest niższa (podrozdz. 8.5). Efekt izotopowy można wykorzystać, obserwując widma IR izotopologów w celu określenia, czy konkretne pasmo absorpcyjne w widmie w podczerwieni wiąże się ze znaczącym ruchem atomu wodoru w cząsteczce.

Wyraźne właściwości izotopów sprawiają, że są stosowane jako **znaczniki**. Udział H i D w szeregu reakcji można śledzić metodami spektrometrii w podczerwieni (IR, podrozdz. 8.5) i spektrometrii mas (podrozdz. 8.11), a także spektroskopii NMR (podrozdz. 8.6). Tryt można wykryć na podstawie jego promieniotwórczości, która może stanowić podstawę bardziej czulej metody niż spektroskopia.

Kolejną ważną właściwością jądra wodoru jest jego spin. Jądro wodoru, proton, ma $I = \frac{1}{2}$; spiny jądrowe D i T wynoszą odpowiednio 1 i $\frac{1}{2}$. Jak wyjaśniono w podrozdz. 8.6, protonowy NMR wykrywa obecność jąder H w związku i jest skuteczną metodą określania struktury cząsteczek, nawet białek o masie cząsteczkowej przekraczającej 20 kDa. Na rysunku 10.4 przedstawiono zakresy typowych przesunięć chemicznych ${}^1\text{H-NMR}$ dla niektórych związków pierwiastków bloków p i d. Chociaż atomy wodoru związane z pierwiastkami elektroujemnymi („kwasowymi” atomami H) mają tendencję do wykazywania bardziej dodatnich wartości przesunięcia chemicznego niż atomy wodoru skoordynowane z jonami metali z niekompletnymi podpowłokami d (d^n , gdzie $n > 0$), na częstości przesunięcia wpływają też inne czynniki, takie jak masa atomu, do którego przyłączony jest wodór, oraz rozpuszczalnik, w którym związek jest rozpuszczony.

Wodór cząsteczkowy, H_2 , występuje w dwóch postaciach, różniących się względną orientacją spinów jądrowych: w ortowodorze spiny są równoległe ($I = 1$), w parawodorze spiny są antyrównoległe ($I = 0$). W temperaturze poniżej 20 K H_2 jest w 100% parawodorem. Konwersja między formami orto i para jest bardzo powolna. Wraz ze wzrostem temperatury udział formy orto w mieszaninie w stanie równowagi wzrasta, aż w temperaturze pokojowej wynosi około 75% orto i 25% para — proporcje odzwierciedlające współczynnik krotności 3:1 dla $I = 1$ w stosunku do $I = 0$. Większość właściwości fizycznych obu form jest taka sama, ale pojemności cieplne również znacznie się różnią, temperatury topnienia i wrzenia parawodoru są o około $0,1^\circ\text{C}$ niższe niż normalnego wodoru, a przewodność cieplna parawodoru jest o około 50% większa niż formy orto. Głównym zastosowaniem

RYSUNEK 10.4 Typowe przesunięcia chemiczne $^1\text{H-NMR}$ związków diamagnetycznych względem TMS



chemicznym jest spektroskopia NMR, ponieważ związki zawierające atomy H pochodzące z parawodoru wykazują znacznie wzmocnione sygnały, ułatwiając w ten sposób ich przypisanie i zapewniając ważny wgląd w mechanizmy. „Informacja” zawarta w parawodorze może być również przeniesiona na inne cząsteczki przez odwracalne reakcje, w których parawodór jest wiązany, rozszczepiany, a następnie uwalniany jako ortowodór.

10.4 Produkcja diwodoru

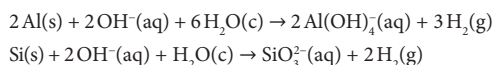
Wodór ma znaczenie zarówno jako surowiec dla przemysłu chemicznego, jak i, coraz częściej, jako paliwo. Choć nie występuje on w znaczących ilościach w atmosferze ziemskiej ani w podziemnych złożach gazu, jego obieg biologiczny jest duży, ponieważ różne mikroorganizmy wykorzystują H^+ jako utleniacz lub H_2 jako paliwo (Ramka 10.1). Na skalę przemysłową większość H_2 wytwarzana jest z gazu ziemnego w drodze reformingu parowego (w USA 50% jest produkowane w ten sposób)². Coraz częściej H_2 wytwarza się innymi metodami, zwłaszcza przez gazyfikację węgla (w przypadku idealnym z wychwytywaniem powstającego CO_2 , podrozdz. 14.9) i metodą elektrolizy wspomaganą termicznie. W 2012 roku światowa produkcja H_2 przekroczyła 65 Mt. Większość H_2 wykorzystywana jest w pobliżu miejsca jego produkcji do syntezy amoniaku (proces Habera i Boscha), uwodornienia tłuszczów nienasyconych, hydrokrakingu ropy naftowej oraz produkcji na dużą skalę związków organicznych. W przyszłości H_2 („zielony” wodór) będzie można wytwarzać ze źródeł całkowicie odnawialnych, wykorzystując energię słoneczną do rozkładu wody. Reakcja takiego „zielonego” H_2 z CO_2 lub CO w celu wytworzenia ciekłych paliw węglowodorowych oznaczałaby technologię neutralną pod względem emisji ditlenku węgla.

² W Polsce tą metodą produkuje się 96% wodoru. Jest to tzw. „szary” wodór, generujący gazy cieplarniane, takie jak CO_2 . Wodór otrzymuje się też w wyniku reformingu gazu ziemnego (wodór „niebieski”) i elektrolizy (wodór „zielony”) (przyj. tłum.).

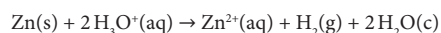
(a) Produkcja na skalę laboratoryjną

KLUCZOWE PUNKTY W laboratorium H_2 można łatwo wytworzyć w wyniku reakcji pierwiastków elektrododatnich z wodnym roztworem kwasu lub zasady lub w wyniku hydroлізу wodorków typu soli. Jest on również wytwarzany w procesie elektrolizy.

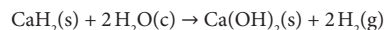
Istnieje wiele prostych metod otrzymywania małych ilości czystego H_2 . W laboratorium H_2 otrzymuje się w reakcji Al lub Si z gorącym roztworem alkaliów:



lub, w temperaturze pokojowej, w reakcji Zn z kwasami mineralnymi:



Reakcja wodorków metali z wodą pozwala w wygodny sposób otrzymać niewielkie ilości H_2 poza laboratorium. Diwodorek wapnia szczególnie nadaje się do takiej produkcji H_2 w oddalonych do laboratoriów miejscach, ponieważ jest dostępny w handlu i niedrogi, a także reaguje z H_2O w temperaturze pokojowej:



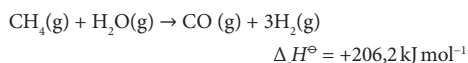
Czysty wodór jest także wytwarzany w niewielkich ilościach przy użyciu prostego elektrolizera; elektroliza ciężkiej wody to wygodny sposób na uzyskanie czystego D_2 .

(b) Produkcja ze źródeł kopalnych

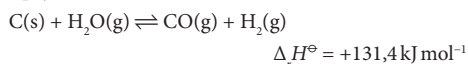
KLUCZOWY PUNKT Większość H_2 dla przemysłu wytwarzana jest w wyniku wysokotemperaturowej reakcji H_2O z CH_4 lub podobnej reakcji z koksem.

Wodór jest produkowany w ogromnych ilościach na potrzeby przemysłu, w rzeczywistości produkcja jest często zintegrowana bezpośrednio (bez transportu) z procesami chemicznymi, które wymagają H_2 jako surowca. Głównym komercyjnym procesem produkcji H_2 jest obecnie **reforming węglowodorów (parowy)**, katalizowana

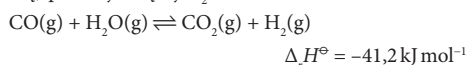
reakcja H_2O (w postaci pary) z węglowodorami (zazwyczaj metanem z gazu ziemnego) w wysokich temperaturach:



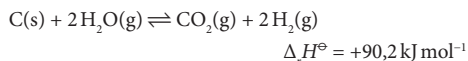
Coraz częściej wykorzystuje się węgiel lub koks. Ta reakcja **zgazowania węgla**, która zachodzi w temp. 1000°C , jest następująca:



Mieszanina CO i H_2 nazywana jest *gazem syntezowym*, a w dalszej reakcji z wodą (konwersji tlenku węgla z parą wodną) powstaje więcej H_2 :



Ogólnie rzecz biorąc, połączenie zgazowania węgla (i reformingu węglowodorów) z reakcją konwersji tlenku węgla z parą wodną skutkuje produkcją CO_2 i H_2 :

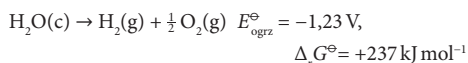


Wdrożenie systemu wychwytywania CO_2 z mieszaniny (Ramka 14.5) umożliwi wykorzystanie paliw kopalnych i zminimalizowanie emisji gazu cieplarnianego CO_2 do atmosfery. Proces ten nie jest jednak odnawialnym sposobem produkcji H_2 , ponieważ opiera się na wykorzystaniu paliw kopalnych. Diwodór przeznaczony do bezpośredniego zużycia przez pokładowe ogniwa paliwowe w pojazdach można wytwarzać z metanolu za pomocą samochodowego reformera parowego (Ramka 10.2).

(c) Produkcja ze źródeł odnawialnych

KLUCZOWE PUNKTY Produkcja H_2 przez elektrolizę wody jest kosztowna i opłacalna tylko na obszarach, w których energia elektryczna jest tania lub jeśli jest produktem ubocznym ważnego ekonomicznie procesu. Presja środowiskowa zmusza technologów do bardziej wydajnej produkcji H_2 z nadwyżek energii lub energii odnawialnej, w tym ze źródeł słonecznych i biologicznych.

Elektroliza wody służy do produkcji H_2 wolnego od zanieczyszczeń:

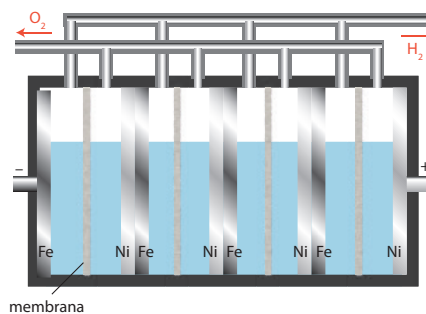


Aby wywołać tę reakcję, wymagany jest duży nadpotencjał (podrozdz. 6.18), aby zrównoważyć powolną kinetykę elektrody, szczególnie w przypadku produkcji O_2 . Najlepsze katalizatory oparte są na platynie, ale jest ona zbyt droga, aby uzasadnić jej stosowanie w fabrykach na dużą skalę. W rezultacie elektroliza wody jest ekonomiczna i nieszkodliwa dla środowiska tylko wtedy, gdy energia elektryczna pochodzi z tanich, odnawialnych źródeł lub gdy stanowi nadwyżkę w stosunku do zapotrzebowania. Warunki te są

już spełnione w krajach posiadających duże ilości energii wodnej lub jądrowej. Elektrolizę przeprowadza się za pomocą setek ogniwołączonych szeregowo, każde pracujące przy napięciu 2 V, wyposażone w elektrody żelazne lub niklowe i wodny NaOH (lub membranę jonoselektywną) jako elektrolit (rys. 10.5). W celu zwiększenia natężenia prądu elektrolizy i obniżenia nadpotencjału wymaganego do napędzania reakcji stosuje się temperaturę $80\text{--}85^\circ\text{C}$. Najważniejszą metodą elektrolitycznej produkcji H_2 jest **proces chloroalkaliczny** (Ramka 11.4), w którym H_2 powstaje jako produkt uboczny przy wytwarzaniu NaOH . W tym procesie drugim produktem gazowym jest Cl_2 , który wymaga niższego nadpotencjału niż O_2 .

Jak dotąd tylko około 0,1% globalnego zapotrzebowania na H_2 jest wytwarzane metodą elektrolizy, w tym w procesie chloroalkalicznym, a resztę czerpie się z zasobów kopalnych. Patrząc w przyszłość, produkcja H_2 z wody jest coraz częściej postrzegana jako sposób magazynowania energii pochodzącej ze światła słonecznego (czyli fotowoltaicznej, słoneczno-termicznej, wiatrowej), a tym samym niwelowania jego nieciągłości, ale wymaga jest nowa technologia, aby obniżyć koszty i poprawić wskaźniki. Niektóre fizyczne metody „słonecznego rozszczepiania wody” przedstawiono w Ramce 10.3. Nowe elektrokatalizatory do produkcji H_2 muszą opierać się na pierwiastkach występujących powszechnie, a jednym z przykładów jest stop NiMoZn , który zastosowano jako katodę w urządzeniu fotoelektrochemicznym zwanym „sztucznym liściem”. Inny przykład — wysoce aktywny kompleks Ni — opisano w podrozdz. 10.6, po wprowadzeniu do kompleksów diwodorowych i hydrokompleksów metali bloku d.

Wodór można wytwarzać przez fermentację z wykorzystaniem bakterii beztlenowych, które jako źródło energii wykorzystują biomasę uprawną lub odpady biologiczne (Ramka 10.1). Produkcja biologiczna mogłaby odbywać się w „farmach wodorowych” przez hodowlę mikroorganizmów fotosyntezujących, które zostały zmodyfikowane w celu wytwarzania H_2 oraz cząsteczek organicznych.



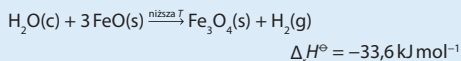
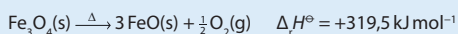
RYSUNEK 10.5 Przemysłowy elektrolizer do produkcji H_2 , wykorzystujący anody Ni i katody Fe połączone szeregowo

RAMKA 10.3 Jak można produkować H₂ z użyciem energii słonecznej?

Ziemia otrzymuje od Słońca około 100 000 TW, czyli około 7000 razy więcej niż obecne światowe tempo zużycia energii (15 TW). Energia słoneczna jest już wykorzystywana na kilka znanych sposobów, takich jak turbiny wiatrowe, fotosynteza (biomasa) i ogniwa fotowoltaiczne, ale ostatecznie wykorzystanie energii słonecznej do wytwarzania H₂ z wody (rozkładu wody) zapewni największą szansę na położenie kresu uzależnieniu świata od paliw kopalnych i ograniczenie globalnych zmian klimatycznych. Dwie technologie będące w fazie opracowywania to wysokotemperaturowa i fotoelektrochemiczna produkcja H₂ z energii słonecznej.

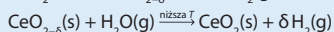
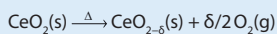
Tak zwane regiony „pasa słonecznego”, które obejmują Australię, południową Europę, Saharę i południowo-zachodnie stany USA, otrzymują około 1 kW m⁻² energii słonecznej. Regiony te są odpowiednimi miejscami do wysokotemperaturowej słonecznej produkcji H₂ przy użyciu systemów koncentracji energii słonecznej, które odbijają i skupiają promieniowanie słoneczne w piecu odbiorczym, wytwarzając temperatury przekraczające 1500 °C. Intensywne ciepło, które jest również dostępne w płaszczu otaczającym reaktor jądrowy, może zostać wykorzystane do napędzania turbiny wytwarzającej energię elektryczną lub do rozkładu wody na H₂ i O₂, tworząc w ten sposób paliwo.

Bezpośrednia, jednoetapowa termoliza wody wymaga temperatur przekraczających 4000 °C – znacznie powyżej progu łatwo osiągalnego w koncentratorze słonecznym lub możliwego do zabezpieczenia zwykłymi materiałami izolacyjnymi. Dzięki zastosowaniu wieloetapowego procesu możliwa jest produkcja H₂ w znacznie niższych temperaturach. Badanych i opracowywanych jest wiele systemów, z których najprostsze to dwuetapowe procesy z udziałem tlenków metali, takie jak sekwencja:

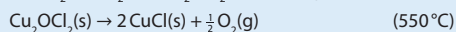
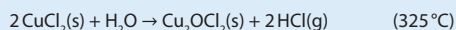
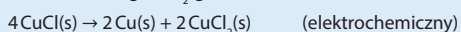
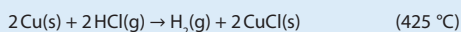


choć produkcja H₂ tą drogą nadal wymaga temperatur powyżej 2200 °C.

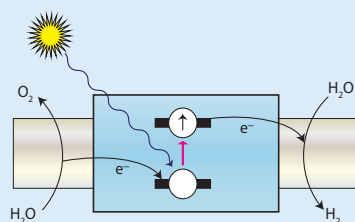
Trwają prace nad układem tlenku ceru umożliwiającym przeprowadzenie cyklu termolizy w temperaturach poniżej 2000 °C.



Rozkład wody w niższych temperaturach osiągnięto za pomocą procesów hybrydowych łączących reakcje termochemiczne i elektrochemiczne:



Fotoelektrochemiczna produkcja H₂ za pomocą energii słonecznej („sztuczna fotosynteza”) łączy i przyjmuje zasady podobne do stosowanych w ogniwach fotowoltaicznych i roślinach do naturalnej fotosyntezy. Do elektrochemicznego rozszczepienia wody wymagany jest potencjał ogniwa wyższy niż 1,23 V, który może być zapewniony przez światło o długości fali mniejszej niż 1000 nm. Podstawę fotoelektrochemicznego układu rozszczepiania wody opartego na cząstkach światłoczułych pokazano na rys. R10.3. Podstawowymi elementami są: (a) mechanizm generowania wzbudzonego stanu elektronowego przez wychwytywanie fotonów, (b) efektywny transfer elektronów pomiędzy miejscem wzbudzenia a miejscami katalitycznymi, (c) miejsca katalityczne dla reakcji półokwowej wytwarzania H₂ oraz (d) miejsca katalityczne dla reakcji półokwowej wytwarzania O₂. Fotowzbudzenie zwykle zachodzi w półprzewodniku. Miejsca katalityczne do produkcji H₂ i O₂ muszą być wystarczająco aktywne, aby konkurować z szybkością, z jaką stan fotowzbudzony relaksuje do stanu podstawowego. W przypadku H₂ katalizatorem może być Pt, chociaż konieczne są znacznie tańsze alternatywy w celu uzyskania systemu możliwego do zrealizowania na skalę przemysłową. Głównym wyzwaniem dla fotoelektrochemicznego rozkładu wody jest osiągnięcie szybkiej i wydajnej produkcji O₂, dlatego też podejmuje się intensywne wysiłki w celu znalezienia substancji naśladujących katalizator Mn, stosowany w fotosyntezie roślin (Ramka 16.2 i podrozdz. 26.10).



RYСУNEK R10.3 Zasada działania urządzenia do rozszczepiania wody w celu wytwarzania H₂ z energii słonecznej. Światło widzialne wzbudza elektron na wyższy poziom energetyczny (do pasma przewodnictwa). „Gorący” elektron jest dostarczany do katalizatora, który przekształca H⁺ (z H₂O) w H₂. „Dziura” na niższym poziomie (w pasmie walencyjnym) jest zapełniana przez elektron dostarczany z katalizatora, który przekształca H₂O w O₂.

10.5 Reakcje diwodoru

KLUCZOWE PUNKTY Wodór cząsteczkowy jest aktywowany przez dysocjację homolityczną lub heterolityczną na powierzchni metalu lub tlenku metalu albo przez koordynację z metalem bloku d. Bezpośrednie reakcje H_2 z O_2 i fluorowcami zachodzą zgodnie z rodnikowym mechanizmem łańcuchowym.

Chociaż H_2 jest cząsteczką dość obojętną, reaguje bardzo szybko w specjalnych warunkach. Warunki aktywacji H_2 są następujące:

1. Dysocjacja homolityczna na atomy H , wywołana adsorpcją na powierzchniach niektórych metali:

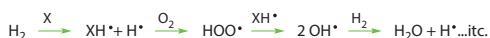


2. Dysocjacja heterolityczna na jony H^+ i H^- , indukowana przez adsorpcję na powierzchni heteroatomowej, takiej jak powierzchnia tlenku metalu:



lub reakcja z cząsteczką, która może dostarczyć zarówno zasady Brønsteda, jak i akceptora jonu wodorkowego.

3. Zainicjowanie rodnikowej reakcji łańcuchowej:

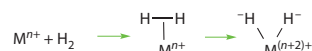


(a) Dysocjacja homolityczna

Do dysocjacji H_2 na atomy wymagane są wysokie temperatury. Ważnym przykładem dysocjacji homolitycznej w normalnych temperaturach jest reakcja H_2 z rozdrobnionym metalem Pt lub Ni. Reakcja ta, w której H_2 jest dysocjacyjnie chemisorbowany w postaci atomów H , jest wykorzystywana do katalizowania uwodornienia alkenów i redukcji aldehydów do alkoholi. Platyna jest również stosowana jako elektrokatalizator do utleniania H_2 w ogniwach paliwowych (z membraną do wymiany protonów), które nadają się do celów transportowych (Ramka 6.1). Zoptymalizowana chemisorpcja H_2 na anodach Pt, która nie jest ani zbyt słaba, ani zbyt silna, powoduje minimalne zapotrzebowanie na nadpotencjał utleniania H_2 i duże szybkości. Istnieje duże zainteresowanie znalezieniem alternatyw dla Pt, o czym wspominamy ponownie w podrozdz. 10.6.

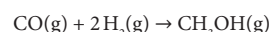
Inny przykład dysocjacji homolitycznej obejmuje początkową koordynację cząsteczkowego H_2 jako formy η^2-H_2 w odrębnych kompleksach metali, co opisano bardziej szczegółowo w podrozdz. 22.7. Kompleksy diwodorowe stanowią przykłady związków pośrednich pomiędzy cząsteczkowym H_2 i kompleksem dihydrydowym. Nie są

znane żadne kompleksy diwodoru z metalami początkowych grup (3., 4. i 5.) bloku d, bloku f lub bloku p. Jeśli metal jest wystarczająco bogaty w elektrony, oddawanie elektronów d na orbital $1\sigma_u$ powoduje rozszczępienie wiązania H-H, w wyniku czego powstaje *cis*-dihydrydokompleks, w którym formalny stopień utlenienia metalu wzrasta o 2:



(b) Dysocjacja heterolityczna

Heterolityczna dysocjacja H_2 zależy od tego, czy jon metalu (koordynujący wodorek) i zasada Brønsteda znajdują się blisko siebie. Reakcja H_2 z powierzchniową ZnO prowadzi do wodorku związanego z $Zn(II)$ i protonu związanego z O . Reakcja ta bierze udział w produkcji metanolu przez katalityczne uwodornienie tlenku węgla na $Cu/ZnO/Al_2O_3$:

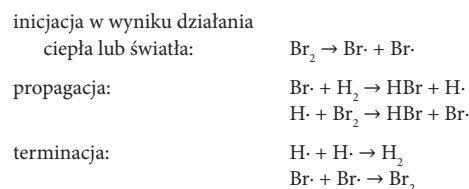


Oprócz tak ugruntowanych procesów, koncepcja „sfrustrowanej pary Lewisa” (FLP — ang. *Frustrated Lewis Pair*) wprowadzona w podrozdz. 5.10d oferuje nowe możliwości skomplikowanego projektowania cząsteczek i materiałów na poziomie atomowym do heterolitycznej dysocjacji H_2 .

Diwodor ulega bardzo szybko dysocjacji na jon wodorkowy i proton podczas utleniania w miejscu aktywnym metaloenzymów zwanych hydrogenazami (podrozdz. 26.13). Jak pokazano dalej, reakcja enzymatyczna jest naśladowana podczas opracowywania syntetycznych katalizatorów do utleniania i produkcji H_2 .

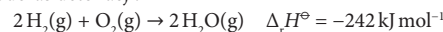
(c) Rodnikowe reakcje łańcuchowe

Rodnikowe mechanizmy łańcuchowe odpowiadają za inicjowane termicznie lub fotochemicznie reakcje pomiędzy H_2 i fluorowcami, w których powstają atomy, działające jako rodnikowe nośniki łańcuchów w reakcji propagacji. Zakończenie reakcji łańcuchowej następuje, gdy rodniki ulegają rekombinacji:



Po zainicjowaniu energia aktywacji ataku rodnika jest niska, ponieważ w wyniku utraty jednego wiązania tworzy się nowe wiązanie.

Wysoce egzotermiczna reakcja H_2 z O_2 również zachodzi według mechanizmu rodnikowego łańcuchowego. Pewne mieszaniny wodoru i tlenu wybuchają gwałtownie podczas detonacji:



10.6 Związki wodoru

Wodór tworzy związki z większością pierwiastków. Związki te dzieli się na wodorki kowalencyjne, wodorki typu soli (sole anionu wodorkowego), wodorki metaliczne (związki międzywęzłowe pierwiastków bloku d) i odrębne kompleksy pierwiastków bloku d, w których ligandami są jony wodorkowe lub diwodór.

(a) Wodorki kowalencyjne

Wodorki kowalencyjne powstają z pierwiastków bloku p i Be. Wiązanie jest kowalencyjne, ale różnice w polarności wiązania (w zależności od elektroujemności atomów, do których przyłączony jest wodór) powodują szereg różnych reakcji, w których wodór jest formalnie przenoszony jako H^+ , H^- lub H .

(i) Nomenklatura i klasyfikacja

KLUCZOWE PUNKTY Związki molekularne wodoru klasyfikuje się jako bogate w elektrony, elektronoprecyzyjne lub ubogie w elektrony. Wodorki z niedoborem elektronów stanowią jedne z najbardziej interesujących przykładów struktury molekularnej i wiązań, ponieważ ich najprostsze jednostki mają tendencję do łączenia się, przez mostkowanie atomów wodoru, w dimery i wyższe polimery.

Nazwy systematyczne molekularnych związków wodoru powstają z rdzenia nazwy łacińskiej pierwiastka i przy-

TABELA 10.3 Wybrane molekularne związki wodoru

Grupa	Wzór	Nazwa zwyczajowa	Nazwa systematyczna IUPAC
13	B_2H_6	diboran	diboran(6)
	AlH_3	glinowodór	alan
	Ga_2H_6	galowodór	digalan
14	CH_4	metan	metan
	SiH_4	krzemowodór (silan)	silan
	GeH_4	germanowodór	germanan
	SnH_4	cynowodór	stannan
15	NH_3	amoniak	azan
	PH_3	fosforowodór	fosfan
	AsH_3	arsenowodór	arsan
	SbH_3	antymonowodór	stiban
16	H_2O	woda	oksydan
	H_2S	siarkowodór	sulfan
	H_2Se	selenowodór	selan
	H_2Te	tellurowodór	tellan
	17	HF	fluorowodór
HCl		chlorowodór	chlorowodór
HBr		bromowodór	bromowodór
HI		jodowodór	jodowodór

rostka -an, jak fosfan w przypadku PH_3 . Jednak bardziej tradycyjne nazwy, takie jak fosfina i siarkowodór (H_2S , sulfan) są nadal szeroko stosowane (tab. 10.3). Nazwy zwyczajowe amoniak i woda są powszechniej stosowane niż ich nazwy systematyczne azan i oksydan.

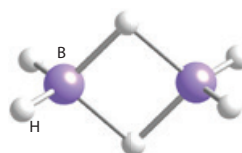
Związki molekularne wodoru dzielą się dalej na trzy podkategorie:

Elektronoprecyzyjne, w których wszystkie elektrony walencyjne atomu centralnego są zaangażowane w wiązania.

Bogate w elektrony (elektronobogate), w których przy atomie centralnym znajduje się więcej par elektronowych niż jest potrzebnych do utworzenia wiązania (tzn. przy atomie centralnym znajdują się wolne pary).

Z niedoborem elektronów (elektronubogie), w których dostępnych jest zbyt mało elektronów, aby zapełnić orbitale wiążące i niewiążące.

Elektronoprecyzyjne cząsteczkowe związki wodoru obejmują węglowodory, takie jak metan i etan, oraz ich cięższe analogi, krzemowodór (silan) SiH_4 i germanowodór (germanan) GeH_4 (podrozdz. 14.7). Wszystkie te cząsteczki charakteryzują się obecnością dwucentrowych wiązań dwuelektronowych (wiązań $2c,2e$) i brakiem wolnych par przy atomie centralnym. Związki bogate w elektrony powstają z pierwiastków grup 15.–17. Najważniejsze przykłady obejmują amoniak, wodę i halogenowodory. Związki wodoru z niedoborem elektronów są powszechne w przypadku boru i glinu. Nie znaleziono analogicznego prostego wodorku boru, BH_3 ; zamiast tego występuje dimer B_2H_6 (diboran, 4), w którym dwa atomy B są połączone mostkami przez parę atomów H w dwóch trójcentrowych wiązaniach dwuelektronowych (wiązań $3c,2e$).



4 diboran, B_2H_6

Kształty cząsteczek związków elektronoprecyzyjnych i bogatych w elektrony można przewidzieć na podstawie reguł VSEPR (podrozdz. 2.3). CH_4 jest zatem tetraedyczny (1), NH_3 ma kształt piramidy trygonalnej (2), a H_2O ma kształt kątowy (3).

Związki z niedoborem elektronów dostarczają jednych z najciekawszych i niezwykłych przykładów struktury i sposobu wiązania. Struktura Lewisa diboranu, B_2H_6 , wymagałaby co najmniej 14 elektronów walencyjnych, aby związać razem osiem atomów, ale cząsteczka ma tylko 12 takich elektronów. Prosty wyjaśnieniem jego struktury jest obecność trójcentrowych, dwuelektronowych wiązań BHB ($3c,2e$; podrozdz. 3.11), które działają jako

mostki między dwoma atomami B, dwa elektrony przyczyniają się więc do wiązania trzech atomów. Te mostkujące wiązania B–H są dłuższe i słabsze niż terminalne wiązania B–H. Innym sposobem spojrzenia na tę strukturę jest to, że każde ugrupowanie BH_3 jest mocnym kwasem Lewisa i zyskuje udział pary elektronów z wiązania B–H w drugim ugrupowaniu BH_3 . Ponieważ atomy H są tak małe, stanowią niewielką lub żadną przeszkodę przestrzenną dla tworzenia dimerów. Strukturę wodorków boru opisano szerzej w rozdz. 13.

Zgodnie z oczekiwaniami glin wykazuje podobne właściwości, które są modyfikowane przez większy promień atomowy tego pierwiastka okresu 3. Związek AlH_3 nie występuje jako monomer, ale tworzy polimer, w którym każdy stosunkowo duży atom Al jest otoczony oktaedrycznie sześcioma atomami H. Beryl, w przeciwieństwie do pierwiastków swojej grupy, wykazuje diagonalną relację z Al, a także tworzy polimeryczny kowalencyjny wodorek BeH_2 . Chociaż BH_3 i AlH_3 nie istnieją jako monomery, tworzą ważne złożone aniony w połączeniu z anionem wodorkowym. Typowe związki, tetrahydrydoboran sodu (NaBH_4) i tetrahydrydoglinian litu (LiAlH_4) są przykładami tworzenia adduktów pomiędzy BH_3 lub AlH_3 , kwasami Lewisa, i zasadą Lewisa $:\text{H}^-$.

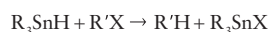
W metaloorganicznych związkach metali bloku d często spotyka się oddziaływanie między atomem metalu a wiązaniem C–H. Wiązanie $3c,2e$ M–H–C, znane jako **wiązanie agostyczne**, powstaje, gdy pusty orbital atomu metalu przyjmuje elektrony z wiązania C–H obecnego w skoordynowanym ligandzie. W ten sposób zwykle inertne wiązanie C–H zostaje osłabione, co umożliwia aktywację węglowodorów przez katalizatory zawierające metale przejściowe, omówioną szerzej w rozdz. 22.

(ii) Reakcje wodorków kowalencyjnych

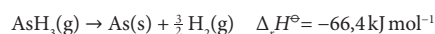
KLUCZOWE PUNKTY Homolityczna dysocjacja wiązania E–H z wytworzeniem rodnika E \cdot i atomu wodoru H zachodzi najłatwiej w przypadku wodorków ciężkich pierwiastków bloku p. Wodór przyłączony do pierwiastka elektryczniejemnego ma charakter protonowy (kwasowy), a związek jest zazwyczaj kwasem Brønsteda. Wodór przyłączony do pierwiastka elektrododatniego może zostać przeniesiony do akceptora w postaci jonu wodorkowego.

Jak krótko podsumowano w podrozdz. 10.2, reakcje binarnych wodorków molekularnych omawia się pod kątem ich zdolności ulegania dysocjacji homolitycznej, a gdy dysocjacja jest heterolityczna, pod kątem ich charakteru protonowego lub hydrydowego.

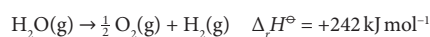
Dysocjacja homolityczna zachodzi łatwo w przypadku związków wodoru i niektórych pierwiastków bloku p, zwłaszcza pierwiastków cięższych. Na przykład zastosowanie inicjatora rodnikowego znacznie ułatwia reakcję trialkylostanianów, R_3SnH , z halogenoalkanami, RX , w wyniku powstania rodników $\text{R}_3\text{Sn}\cdot$:



Reakcje rozkładu termicznego wodorków molekularnych, w wyniku których powstają H_2 i pierwiastek, zachodzą na drodze dysocjacji homolitycznej. Temperatury rozkładu zwykle korelują z energiami wiązań E–H i odwrotnie z entalpią tworzenia. Na przykład AsH_3 (entalpia wiązania As–H 297 kJ mol^{-1}), który jest *wodorkiem endotermicznym*, czyli jego tworzenie z pierwiastków jest endotermiczne, rozkłada się ilościowo w temp. $250\text{--}300^\circ\text{C}$:



W przeciwieństwie do tego, woda (entalpia wiązania O–H 464 kJ mol^{-1}), która jest wysoce *egzotermicznym wodorkiem*, czyli jej tworzenie z pierwiastków jest egzotermiczne, jest tylko w 4% zdysocjowana na H_2 i O_2 w temp. 2200°C :

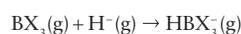


Bezpośrednia termoliza wody nie jest zatem praktycznym rozwiązaniem w produkcji H_2 .

Mówi się, że zachowanie związków reagujących przez donację protonów ma charakter protonowy (kwasowy): innymi słowy są to kwasy Brønsteda. W podrozdziale 5.1 dowiedzieliśmy się, że moc kwasu Brønsteda wzrasta od strony lewej do prawej w okresie w bloku p (w kolejności rosnącego powinowactwa elektronowego) i w dół grupy (w kolejności malejącej energii wiązania). Uderzającym przykładem tych zmian jest wzrost kwasowości od CH_4 do HF, a następnie od HF do HI. Reakcjom tym zwykle ulegają dwuskładnikowe związki wodorowe pierwiastków znajdujących się po prawej stronie układu okresowego.

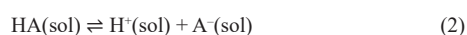
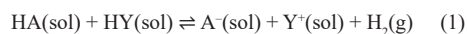
Cząsteczki, w których wodór jest związany z pierwiastkiem bardziej elektrododatnim, mogą działać jako donory jonów wodorkowych. Ważnymi przykładami są złożone hydridoaniony, takie jak BH_4^- i AlH_4^- , które są stosowane do uwodorniania związków zawierających wiązanie wielokrotne. Inne przykłady obejmują liczne związki pierwiastków bloku d, w tym wiele katalizatorów.

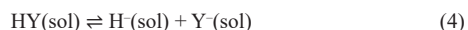
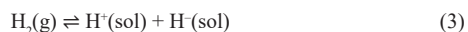
Można obliczyć powinowactwo wodorkowe (hydrydowe), analogiczne do powinowactwa protonowego. Na przykład powinowactwo wodorkowe związku boru BX_3 ($-\Delta_r H^\ominus$) to entalpia reakcji



Silny donor jonów wodorkowych jest związany z małą wartością $-\Delta_r H^\ominus$.

Praktyczna skala **wodorkowości (hydrydowości)** może być również określona eksperymentalnie przez porównanie zdolności donorowych jonów wodorkowych różnych specji HY w określonym rozpuszczalniku aproprymnym, takim jak acetonitryl. Skala ta jest wyprowadzana przez rozważenie następujących równowag, które obejmują heterolityczne rozszczepienie H_2 :





Wartości stałych równowagi (stąd ΔG^\ominus) reakcji (1) i (2) są mierzone eksperymentalnie, a ΔG^\ominus reakcji (3) w acetonitrylu ustalono na 317 kJ mol^{-1} w temp. 298 K. Zdolność HY do oddawania jonów wodorkowych ($\Delta_{\text{H}}G^\ominus$) w reakcji (4) można zatem wyznaczyć na podstawie równania:

$$\Delta_{\text{H}}G^\ominus = \Delta_{\text{H}}G^\ominus_{(1)} - 2,3RT\text{p}K_{\text{HA}} + 317$$

Silny donor jonów wodorkowych jest zatem związany z małą wartością $\Delta_{\text{H}}G^\ominus$.

PRZYKŁAD 10.2 Określanie, które atomy wodoru w cząsteczce są najbardziej kwasowe

Kwas fosforowy(III), H_3PO_3 , jest kwasem dwuprotonowym i może być zapisywany w bardziej przydatny sposób jako $\text{OP}(\text{H})(\text{OH})_2$. Wyjaśnij, dlaczego atom H związany z P jest znacznie mniej kwasowy (protonowy) niż dwa atomy H związane z O.

Odpowiedź Podchodzimy do tego problemu, przyjmując zasady stosowane do wyjaśnienia kwasowości Brønsteda prostych cząsteczek. W podrozdziale 5.1 dowiedzieliśmy się, że kwasowość Brønsteda kwasu EH zależy od entalpii wiązania E–H i powinowactwa elektronowego E. Powinowactwo elektronowe jest bezpośrednio powiązane z elektroujemnością Mullikena (podrozdz. 1.7). W $\text{OP}(\text{H})(\text{OH})_2$ wiązanie P–H (entalpia wiązania w $\text{PH}_3 = 321 \text{ kJ mol}^{-1}$) jest znacznie słabsze niż wiązanie O–H (entalpia wiązania w $\text{H}_2\text{O} = 464 \text{ kJ mol}^{-1}$) i na tej podstawie spodziewalibyśmy się, że atom H związany z P będzie bardziej kwasowy. Jednak czynnikiem decydującym jest to, że O jest pierwiastkiem znacznie bardziej elektroujemnym niż P (O ma również większe powinowactwo elektronowe niż P) i dlatego jest w stanie łatwiej pomieścić ujemny ładunek pozostawiony przez odchodzący H^+ . Kwas mrówkowy, $\text{HCO}(\text{OH})$, to kolejny przykład cząsteczki zawierającej dwa atomy H o bardzo różnym charakterze kwasowym.

Sprawdź, czy umiesz 10.2 Który z następujących związków: CH_4 , SiH_4 , czy GeH_4 , będzie (a) najmocniejszym kwasem Brønsteda, (b) najmocniejszym donorem jonów wodorkowych?

(iii) Wpływ wiązania wodorowego

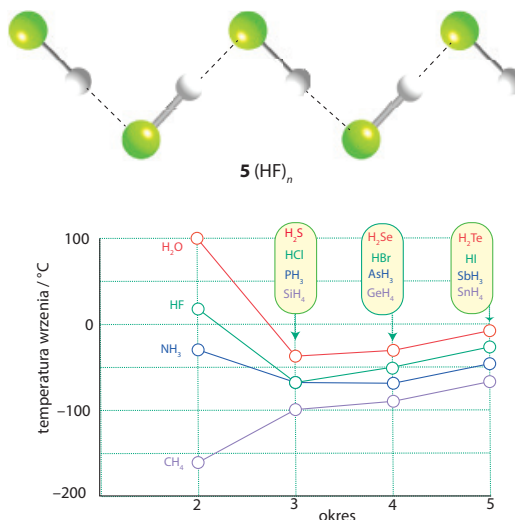
KLUCZOWY PUNKT Wiązanie wodorowe jest ważnym wyznacznikiem struktury wielocząsteczkowej i wpływa na właściwości fizyczne związków molekularnych.

W podrozdziale 5.8 dowiedzieliśmy się, że wiązanie wodorowe to oddziaływanie pomiędzy atomem wodoru kowalencyjnie związanym z atomem elektroujemnym i wolną parą elektronową sąsiedniego atomu elektro-

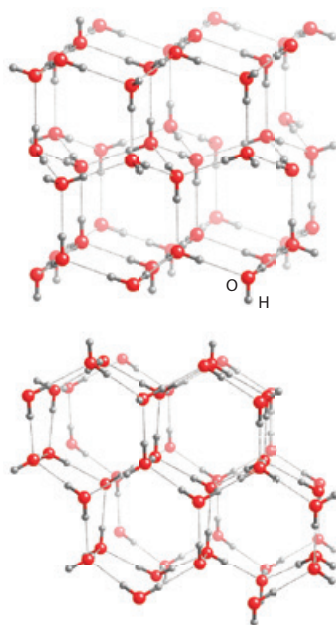
TABELA 10.4 Porównanie entalpii wiązań wodorowych z odpowiadającymi im entalpiami wiązań kowalencyjnych E–H (kJ mol^{-1})

	Wiązanie wodorowe		Wiązanie kowalencyjne
$\text{HS-H}\dots\text{SH}_2$	7	S–H	363
$\text{H}_2\text{N-H}\dots\text{NH}_3$	17	N–H	386
$\text{HO-H}\dots\text{OH}_2$	22	O–H	464
$\text{F-H}\dots\text{FH}$	29	F–H	565
$\text{HO-H}\dots\text{Cl}^{\ominus}$	55	Cl–H	428
$\text{F}\dots\text{H}\dots\text{F}^{\ominus}$	465	F–H	565

ujemnego. Chociaż poszczególne wiązania wodorowe są zwykle znacznie słabsze niż wiązania konwencjonalne (tab. 10.4), ich zbiorowy wpływ może być znaczący, co można łatwo wykazać na przykładzie cząsteczki H_2O , która w normalnych warunkach jest cieczą, a nie gazem. Normalne temperatury wrzenia (rys. 10.6) są niezwykle wysokie w przypadku cząsteczek związanych ze sobą wiązaniem wodorowym – wody (w której występują wiązania $\text{O-H}\dots\text{O}$), amoniaku (zawierającego wiązania $\text{N-H}\dots\text{N}$) i fluorowodoru (zawierającego wiązania $\text{F-H}\dots\text{F}$). Stosunkowo niskie temperatury wrzenia PH_3 , H_2S , HCl i cięższych wodorków kowalencyjnych bloku p wskazują, że cząsteczki te nie tworzą silnych wiązań wodorowych. Trójwymiarowa struktura wielu ciał stałych jest również stabilizowana przez zbiorowe działanie wiązań wodorowych, takich jak otwarta struktura sieciowa lodu (rys. 10.7). Podobnie jak w przypadku HCN (rys. 5.13), HF w stanie stałym składa się ze struktur łańcuchowych, które częściowo utrzymują się nawet w stanie pary (5).

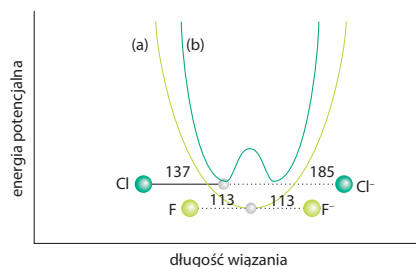


RYСУNEK 10.6 Normalne temperatury wrzenia dwuskładnikowych związków wodoru z pierwiastkami bloku p



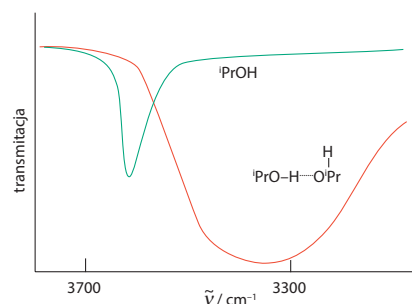
RYСУNEK 10.7 Struktura heksagonalnej formy lodu (I_h) pokazana w dwóch orientacjach

Wiązanie wodorowe jest zwykle niesymetryczne, ponieważ atom H nie znajduje się w połowie odległości między dwoma jądrami, nawet jeśli cięższe połączone atomy są identyczne. Na przykład jon $[\text{ClHCl}]^-$ jest liniowy, ale atom H nie znajduje się w połowie odległości między atomami Cl (rys. 10.8). Natomiast jon difluorkowy, $[\text{FHF}]^-$, wykazuje symetryczne wiązanie H: atom H znajduje się w połowie odległości między atomami F, a odległość F–F (226 pm) jest znacznie mniejsza niż dwukrotność promienia van der Waalsa atomu F ($2 \cdot 135$ pm).

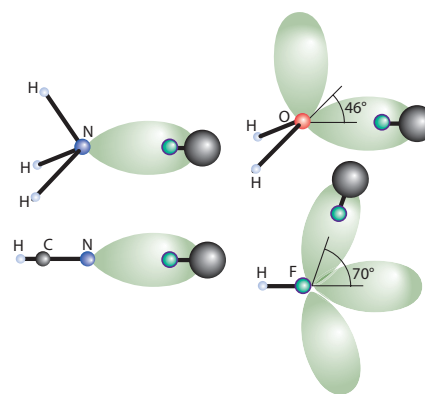


RYСУNEK 10.8 Zmiana energii potencjalnej w zależności od położenia protonu pomiędzy dwoma atomami w wiązaniu wodorowym (długości podane w pm). (a) Pojedyncze minimum potencjału charakterystyczne dla silnego wiązania wodorowego. (b) Podwójne minimum potencjału charakterystyczne dla słabego wiązania wodorowego.

Wiązanie wodorowe można łatwo wykryć, rejestrując przesunięcie do niższej częstotliwości i poszerzenie pasm odpowiadających za drgania rozciągające E–H w widmach w podczerwieni (rys. 10.9) oraz obserwując nietypowe przesunięcia chemiczne protonów w widmach $^1\text{H-NMR}$. Struktury kompleksów z wiązaniami wodorowymi wyznaczone w fazie gazowej metodą spektroskopii mikrofalowej pokazują wpływ orientacji wolnych par elektronowych, zgodnie z teorią VSEPR (podrozdz. 2.3). Na rysunku 10.10 przedstawiono oddziaływania wiązań wodorowych pomiędzy gazowym HF i innymi małymi cząsteczkami. Cząsteczka HF jest zorientowana wzdłuż potrójnej osi NH_3 (zgodnie z wolną parą), współliniowo z HCN, ponad



RYСУNEK 10.9 Widma w podczerwieni propan-2-olu. Na górnej krzywej propan-2-ol występuje w postaci niezwiązanych cząsteczek w rozcieńczonym roztworze. Na dolnej krzywej czysty alkohol jest powiązany wiązaniami wodorowymi. Asocjacja obniża częstotliwość i poszerza pasmo absorpcji odpowiadające drganiom rozciągającym O–H [N.B. Colthrup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, Academic Press, 1975]



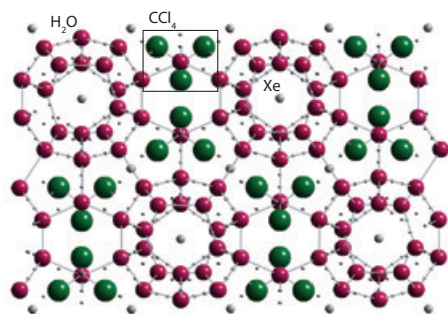
RYСУNEK 10.10 Oddziaływania w wiązaniami wodorowymi między gazowym HF i innymi małymi cząsteczkami. Cząsteczka HF (pokazana jako powiększone kule) jest zorientowana wzdłuż potrójnej osi NH_3 , współliniowo z HCN, poza płaszczyzną HOH w kompleksie z H_2O i poza osią HF w dimerze $(\text{HF})_2$

plaszczyną H_2O w jej kompleksie z H_2O i poza osią HF w dimerze HF. Struktury monokrystaliczne wyznaczone metodą dyfrakcji rentgenowskiej często wykazują takie same schematy, jak w strukturze lodu i stałego HF, ale siły upakowania w ciałach stałych mogą mieć duży wpływ na orientację stosunkowo słabego wiązania wodorowego.

Jednym z najbardziej interesujących przejawów wiązania wodorowego jest struktura lodu. Istnieje co najmniej dziesięć różnych faz lodu, ale tylko jedna jest trwała w warunkach normalnych. Znana niskociśnieniowa faza lodu, lód- I_h , krystalizuje w układzie z heksagonalną komórką elementarną, w której każdy atom O jest otoczony tetraedrycznie czterema innymi (jak pokazano na rys. 10.7). Te atomy O są połączone wiązaniami wodorowymi, a wiązania $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ i $\text{O}\dots\text{H}-\text{O}$ są w dużej mierze losowo rozmieszczone w ciele stałym. Powstała struktura jest dość otwarta, co powoduje, że gęstość lodu jest mniejsza niż gęstość wody. Kiedy lód się topi, sieć wiązań wodorowych częściowo się rozpada.

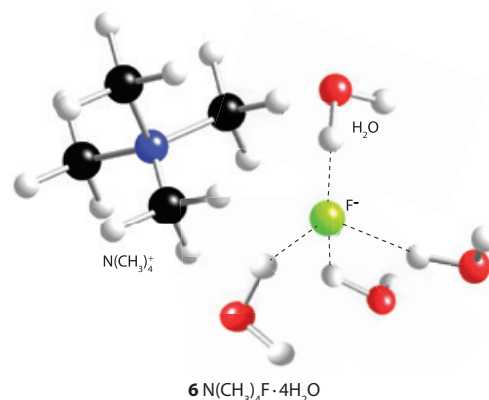
Woda może również tworzyć **hydraty klatratów**, składające się z klatek cząsteczek wody połączonych wiązaniami wodorowymi otaczających obce cząsteczki lub jony. Przykładem dobrze scharakteryzowanego strukturalnie klatratu jest hydrat klatratu o składzie $2\text{Xe}\cdot\text{CCl}_4\cdot(\text{H}_2\text{O})_{17}$ (rys. 10.11). Klatki z atomami O wyznaczającymi ich narożniki składają się z 14- i 12-ściennych wielościanów w stosunku 3:2. Atomy O są połączone wiązaniami wodorowymi, a cząsteczki gości zajmują wnętrza wielościanów. Oprócz ich interesujących struktur, które ilustrują organizację, którą mogą wymusić wiązania wodorowe, hydraty klatratów są często wykorzystywane jako modele pokazujące, w jaki sposób woda wydaje się organizować wokół grup niepolarnych, takich jak występujące w białkach. Hydraty klatratu metanu występują na Ziemi pod wysokim ciśnieniem i szacuje się, że w tych formacjach uwięzione są ogromne ilości CH_4 (Ramka 14.3).

Niektóre związki jonowe tworzą hydraty klatratów, w których anion jest włączany do struktury przez wiązanie wodorowe. Ten typ klatratu jest szczególnie powszechny w przypadku bardzo silnych akceptorów wiązań



RYСУNEK 10.11 Klatki z cząsteczek wody w hydratách klatratów, w tym przypadku $2\text{Xe}\cdot\text{CCl}_4\cdot(\text{H}_2\text{O})_{17}$

wodorowych F^- i OH^- . Jednym z takich przykładów jest $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{F}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6).



(b) Wodorki typu soli

KLUCZOWE PUNKTY Związki wodoru z większością metali elektrododatnich można uznać za wodorki o charakterze jonowym; uwalniają H_2 w kontakcie z kwasami Brønsteda i przenoszą H^- do elektrofilów. Jako bezpośrednie donory jonów wodorokowych reagują ze związkami halogenkowymi, tworząc anionowe hydrydokompleksy.

Wodorki typu soli są jonowymi ciałami stałymi zawierającymi jony H^- i są analogiczne do odpowiednich soli halogenkowych. Promień jonowy H^- waha się od 126 pm w LiH do 154 pm w CsH. Ta duża zmienność odzwierciedla słabą kontrolę, jaką pojedynczy ładunek protonu ma nad dwoma otaczającymi go elektronami, i wynikającą z niej dużą ściśliwość i polaryzowalność H^- . Wodorki pierwiastków grup 1. i 2., z wyjątkiem Be, są związkami jonowymi. Wszystkie wodorki metali grupy 1. przyjmują strukturę soli kamienną. Z wyjątkiem MgH_2 , który ma strukturę rutylu, wodorki metali grupy 2. przyjmują strukturę fluorytu w wysokiej temperaturze i związaną z nią strukturę PbCl_2 w niskiej temperaturze (tab. 10.5).

Wodorki typu soli są nierozpuszczalne w zwykłych rozpuszczalnikach niewodnych, ale rozpuszczają się w stopionych halogenkach i wodorotlenkach litowców, takich jak NaOH (t.t. 318 °C). W elektrolizie tych trwałych roztworów w stopionej soli powstaje gazowy wodór na anodzie (w miejscu utleniania):

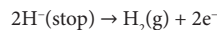
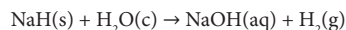


TABELA 10.5 Struktury wodorków metali bloku s

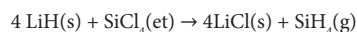
Związek	Struktura krystalograficzna
LiH, NaH, RbH, CsH	sól kamienna
MgH_2	rutyl
CaH_2 , SrH_2 , BaH_2	zniekształcony PbCl_2

Reakcja ta dostarcza chemicznych dowodów na istnienie odrębnych jonów H^- . Wodorki typu soli reagują, często gwałtownie, z wodą, tworząc H_2 :

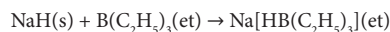


Wodorki litowców są wygodnymi odczynnikami do wytwarzania innych związków wodorkowych, ponieważ są bezpośrednimi donorami jonów H^- w użytecznych reakcjach syntezy. Należą do nich:

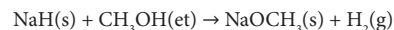
1. Metateza z halogenkiem, taka jak reakcja rozdrobnionego wodorku litu z tetrachlorkiem krzemu rozpuszczonym w bezwodnym eterze dietylowym (et):



2. Addycja do kwasu Lewisa: na przykład reakcja z trialkiloboranem daje hydrydokompleks, który jest przydatnym środkiem redukującym i źródłem jonów wodorkowych w rozpuszczalnikach organicznych:



3. Reakcja ze źródłem protonów, w wyniku której powstaje H_2 :



Brak odpowiednich rozpuszczalników ogranicza stosowanie wodorków typu soli jako odczynników, ale problem ten można częściowo rozwiązać dzięki dostępności w handlu NaH zdyspergowanego w oleju. Jeszcze lepiej rozdrobnione i reaktywne wodorki litowców można wytworzyć z alkilo metalu i wodoru.

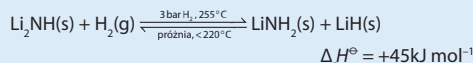
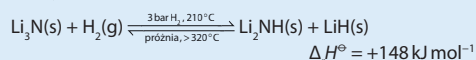
Wodorki typu soli są piroforyczne; dobrze rozdrobniony wodorek sodu może się zapalić samoistnie, jeśli zostanie wystawiony na działanie wilgotnego powietrza. Takie pożary są trudne do ugaszenia, ponieważ nawet ditlenek węgla ulega redukcji w kontakcie z gorącymi wodorkami metali (woda oczywiście tworzy jeszcze bardziej łatwopalny wodór); można je jednak zasypać obojętnym ciałem stałym, takim jak piasek.

Oprócz zastosowania diwodorku wapnia w przenośnych generatorach H_2 , prowadzi się badania diwodorku magnezu, MgH_2 , jako nośnika wodoru do celów transportowych, gdzie ważna jest lekkość (Ramki 10.4 i 12.3). Liczność atomów H w określonej objętości MgH_2 jest o około 50 % większa niż w tej samej objętości ciekłego H_2 .

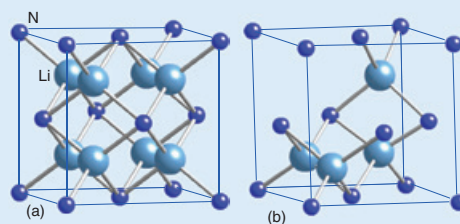
RAMKA 10.4 Jak postępują prace nad poszukiwaniem odwracalnych materiałów do magazynowania H_2 ?

Potrzeba opracowania praktycznych systemów pokładowego magazynowania wodoru jest uważana za główną przeszkodę w wykorzystaniu H_2 jako nośnika energii w pojazdach. Problem ten jest tylko częściowo rozwiązywany przez sprężanie i skraplanie. Sprężanie do wysokociśnieniowego gazowego H_2 pod ciśnieniem 200 barów (gęstość energii 0,53 kWh dm^{-3}), a następnie schładzanie do postaci ciekłego H_2 (gęstość energii 2,37 kWh dm^{-3}) wymaga znacznych kosztów energetycznych i hermetyzacji i jest szczególnie kosztowne w przypadku małych pojazdów prywatnych, dla których przestrzeń i koszty są również bardzo ważne. Wyzwaniem jest zatem zidentyfikowanie i opracowanie materiałów, które mogą przechowywać H_2 w pełni odwracalny sposób, z dużą szybkością w rozsądnych warunkach temperatury i ciśnienia. Jednym z takich materiałów jest $LaNi_5H_6$, który przechowuje H_2 w sposób odwracalny przy gęstości grawimetrycznej wynoszącej 2%; ale do transportu materiały te muszą być również lekkie. Badane materiały obejmują wodorki, borany i amidy najlżejszych metali. Przykłady tych związków i ich grawimetryczne gęstości magazynowania H_2 to MgH_2 (8%), $LiBH_4$ (20%), $LiNH_2$ (10%) oraz $Al(BH_4)_3$ (17%), który jest cieczą i topi się w temp. $-65^\circ C$. Strukturę MgH_2 opisano w Ramce 12.3.

Niektóre zasady ilustruje układ $LiNH_2$, w którym odwracalne magazynowanie wodoru odbywa się w dwóch reakcjach:



Równowaga $Li_2NH/LiNH_2-LiH$ jest termodynamicznie bardziej dostępna. Porównania struktur Li_2NH i $LiNH_2$ sugerują, w jaki sposób kinetyka absorpcji i desorpcji zależy od ruchliwości jonów (rys. R10.4). Struktura Li_2NH (antyfluorytu) jest blisko spokrewniona ze strukturą $LiNH_2$ (zdefektowaną strukturą antyfluorytu z zajęta połową miejsc Li). Małe jony Li^+ mogą migrować w obrębie takiej struktury zgodnie z mechanizmem przeskoku, obejmującym przejściowe miejsca defektów, umożliwiając w ten sposób wychwytywanie H_2 przez protonowanie NH_2^- i połączenie z tym tworzenie sąsiedniej fazy LiH .

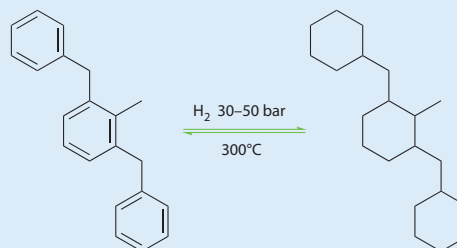


RYSUNEK R10.4 Zależność strukturalna między Li_2NH (struktura antyfluorytu) i $LiNH_2$ (zwróć uwagę na wakancje Li), która może ułatwiać transport jonów Li^+ i odwracalne pobieranie H_2 w połączeniu z tworzeniem sąsiedniej fazy LiH (nie pokazano). Dla przejrzystości pominięto atomy wodoru

Problemem, który należy przezwyciężyć w przypadku amidów i innych złożonych wodorków, jest ich tendencja do rozkładu na niepożądane produkty, takie jak NH_3 .

Szkielety metaloorganiczne (MOF, podrozdz. 24.12) to porowate materiały o małej gęstości, które adsorbują cząsteczki H_2 bez przerywania wiązania H–H. MOF-5 [$\text{Zn}_4\text{O}(\text{benzeno-1,4-dikarboksylan})_3$] fizySORBUJE 7,1% masowych H_2 w temp. 77 K i pod ciśnieniem 40 barów w sposób całkowicie odwracalny. Wodór jest uwalniany przez obniżenie ciśnienia lub zwiększenie temperatury, jednak niska temperatura prowadzenia tego procesu, ze względu na słabe oddziaływanie szkieletu z cząsteczką H_2 , powoduje, że tego typu układy raczej nie będą użyteczne komercyjnie.

Badane są ciekłe organiczne nośniki wodoru (LOHC — ang. *Liquid Organic Hydrogen Carriers*), które mogą odwracalnie pochłaniać H_2 . Jednym z takich LOHC jest 2,6-dibenzylotoluen, który reaguje z maksymalnie 9 molami H_2 pod wysokim ciśnieniem. H_2 jest uwalniany z uwodornionego paliwa w wyniku ogrzewania.



Podczas normalnej pracy rozładowany (odwodorniony) produkt zostałby po prostu wymieniony na uwodornione paliwo na stacji benzynowej. Badane są również związki oparte na imidazolu.

Przy opracowywaniu w pełni odwracalnych materiałów do przechowywania H_2 ważne jest, aby pojemnik i połączenia nie były wykonane z metali lub stopów, które ulegają kruszeniu pod wpływem H_2 .

(c) Wodorki metaliczne

KLUCZOWE PUNKTY Nie są znane żadne trwałe dwuskładnikowe wodorki metali grup 7.–9.; wodorki metali wykazują przewodnictwo elektronowe, a w wielu przypadkach wodór jest bardzo mobilny.

Wiele pierwiastków bloków d i f reaguje z H_2 , tworząc wodorki metaliczne. Większość tych związków (oraz wodorki stopów) ma metaliczny połysk i przewodzi prąd elektryczny (stąd ich nazwa). Mają one mniejszą gęstość niż metal macierzysty i są kruche — właściwość ta stanowi wyzwanie przy konstrukcji rur transportujących H_2 . Większość wodorków metalicznych ma zmienny skład (są niestechiometryczne). Na przykład w temp. 550 °C wodorek cyrkonu występuje w zakresie składu od $\text{ZrH}_{1,30}$ do $\text{ZrH}_{1,75}$; ma strukturę fluorytu (rys. 4.38) ze zmienną liczbą niezajętych miejsc anionowych. Zmienną stechiometrię i przewodnictwo metaliczne tych wodorków można zrozumieć na podstawie modelu, w którym pasmo zdekalizowanych orbitali odpowiedzialnych za przewodnictwo mieści elektrony dostarczane przez dodatkowe atomy H. W tym modelu atomy H oraz atomy metali zajmują równoważne pozycje w morzu elektronów. Przewodnictwo wodorków metalicznych zazwyczaj zmienia się w zależności od zawartości wodoru i tę zmianę można skorelować ze stopniem wypełnienia lub opróżnienia pasma przewodnictwa w miarę dodawania lub usuwania wodoru. Zatem, związki CeH_{2+x} (wartości x zazwyczaj wynoszą do 0,75) są przewodnikami metalicznymi, natomiast CeH_3 (który ma wypełnione pasmo przewodnictwa) jest izolatorem i bardziej przypomina wodorek typu soli.

Wodorki metaliczne tworzą wszystkie metale bloku d grup 3., 4. i 5. oraz prawie wszystkie pierwiastki bloku f (rys. 10.12). Jedynym wodorkiem metali grupy 6. jest CrH

i nie są znane żadne wodorki metali niestopowych grup 7., 8. i 9. Obszar układu okresowego objęty grupami od 7. do 9. jest czasami nazywany **luką wodorkową**, ponieważ te pierwiastki tworzą niewiele, jeśli w ogóle, trwałych dwuskładnikowych związków metal-wodór. Metale te są jednak ważne jako katalizatory uwodornienia, ponieważ mogą *aktywować* wodór.

Metale 10. grupy, zwłaszcza Ni i Pt, są często stosowane jako katalizatory uwodornienia, w których, jak się uważa, kluczowe jest tworzenie się wodorków na powierzchni. Jednakże, co jest nieco zaskakujące, pod umiarkowanym ciśnieniem tylko Pd tworzy trwałą fazę masową; jego skład to PdH_x , gdzie $x < 1$. Nikiel tworzy fazy wodorkowe pod bardzo wysokim ciśnieniem, a Pt w ogóle nie

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn				
MH														
MH ₂														
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd				
MH														
MH ₂														
MH ₃														
	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg				
MH														
MH ₂														
MH ₃														
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
MH														
MH ₂														
MH ₃														
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
MH ₂														
MH ₃														

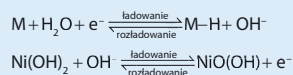
Th_2H_{15}
 Np_2H_{15}

RYСУNEK 10.12 Wodorki utworzone przez pierwiastki bloków d i f. Wzory odpowiadają granicznym stechiometriom opartym na typie struktury

RAMKA 10.5 Czym są akumulatory metalowo-wodorkowe?

Akumulator nikielowo-metalowo-wodorkowy (NiMH) to rodzaj akumulatora podobnego do powszechnie stosowanego akumulatora nikielowo-kadmowego (NiCd). Główną zaletą akumulatorów nikielowo-metalowo-wodorkowych w porównaniu z akumulatorami NiCd jest to, że są one łatwiejsze do recyklingu i nie zawierają bardzo toksycznego pierwiastka, jakim jest Cd. Jednakże akumulatory nikielowo-metalowo-wodorkowe charakteryzują się wysokim współczynnikiem samorozładowania, wynoszącym około 30% miesięcznie. Wskaźnik ten jest większy niż współczynnik akumulatorów NiCd, który wynosi około 20% miesięcznie. Mimo to bada się akumulatory nikielowo-metalowo-wodorkowe jako potencjalne źródła zasilania pojazdów elektrycznych. W przeciwieństwie do pojazdów napędzanych silnikiem spalinowym pojazdy elektryczne są bezemisyjne (jeśli pominąć wytwarzanie energii elektrycznej w innych miejscach). Ponadto efektywność energetyczna wytwarzania energii elektrycznej dla pojazdów jest prawie dwukrotnie większa niż w przypadku silnika spalinowego. Energia elektryczna zmniejsza także zależność społeczeństwa od ropy naftowej i zwiększa możliwości wykorzystania energii odnawialnej, a także wykorzystania węgla i gazu w sposób umożliwiający wychwytywanie CO₂ (Ramka 14.6).

Atrakcyjne właściwości akumulatorów nikielowo-metalowo-wodorkowych obejmują dużą moc, długą żywotność, szeroki zakres temperatur pracy, krótki czas ładowania oraz szczelną, bezobsługową pracę. Katoda wykonana jest z mieszanego stopu metali, w którym wodorki metali tworzą się w sposób odwracalny. Anoda jest wykonana z wodorotlenku nikielu. Elektrolitem jest zasadowy roztwór KOH o stężeniu 30% masowych. Reakcje elektrodowe to:



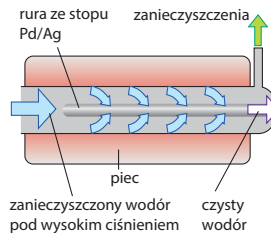
Wypadkowe stężenie elektrolitu nie zmienia się w cyklu ładowania-rozładowania.

Siła wiązania M-H w wodorku metalu ma kluczowe znaczenie dla działania akumulatora. Idealna entalpia wiązania mieści się w przedziale 25–50 kJ mol⁻¹. Jeśli entalpia wiązania jest zbyt mała, wodór nie reaguje ze stopem i zamiast tego wydzielą się H₂. Jeśli entalpia wiązania jest zbyt duża, reakcja nie jest odwracalna. Na wybór metalu wpływają też inne czynniki. Na przykład stop nie może reagować z roztworem KOH, musi być odporny na utlenianie i korozję oraz musi tolerować przeładowanie [podczas którego na elektrodzie Ni(O)OH wytwarza się O₂] i nadmierne rozładowanie [podczas którego na elektrodzie Ni(OH)₂ powstaje H₂]. Aby spełnić te różnorodne wymagania, stopy mają nieuporządkowaną strukturę i wykorzystuje się w nich metale, które nie byłyby odpowiednio do stosowania samodzielnego, w tym Li, Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Cu i Zr. Liczbę atomów H na atom metalu można zwiększyć, stosując Mg, Ti, V, Zr i Nb, a entalpię wiązania M-H można regulować za pomocą V, Mn i Zr. Reakcje ładowania i rozładowania są katalizowane przez Al, Mn, Co, Fe i Ni, a odporność na korozję poprawia się dzięki zastosowaniu Cr, Mo i W. Ten szeroki zakres właściwości pozwala na optymalizację wydajności akumulatorów nikielowo-metalowo-wodorkowych w różnych zastosowaniach.

tworzy żadnych faz. Najwyraźniej entalpia wiązania Pt-H jest wystarczająco duża, aby rozerwać wiązanie H-H, ale nie na tyle duża, aby wyrównać stratę wiązania Pt-Pt, która wystąpiłaby podczas tworzenia się wodorku platyny w masie. Zgodnie z tą interpretacją entalpie sublimacji, które odzwierciedlają entalpie wiązań M-M, rosną w kolejności Pd (378 kJ mol⁻¹) < Ni (430 kJ mol⁻¹) < Pt (565 kJ mol⁻¹). Entalpia wiązania M-H jest kluczowym czynnikiem przy projektowaniu akumulatorów wodorkowych opisanych w Ramce 10.5.

Inną uderzającą właściwością wielu wodorków metali jest duża mobilność wodoru wewnątrz materiału w lekko podwyższonych temperaturach. Mobilność ta jest wykorzystywana w ultraoczyszczaniu H₂ w wyniku jego dyfuzji przez rurkę ze stopu palladu i srebra (rys. 10.13). Duża ruchliwość zawartego w nich wodoru i ich zmienne skład sprawiają, że wodorki metali są potencjalnymi nośnikami wodoru. Po schłodzeniu z czerwonego żaru pallad pochłania do 900 razy więcej H₂ niż wynosi jego objętość, a po podgrzaniu wodór jest ponownie wydzielany. W rezultacie pallad jest czasami nazywany „gąbką

wodorową”. Związek międzymetaliczny LaNi₅ tworzy fazę wodorkową o granicznym składzie LaNi₅H₆ i przy tym składzie gęstość wodoru w nim jest większa niż ciekłego H₂. Tańszy układ o składzie FeTiH_x (x < 1,95) jest dostępny na rynku do niskociśnieniowego magazynowania wodoru.



RYSUNEK 10.13 Schemat ideowy oczyszczacza wodoru.

Ze względu na różnicę ciśnień i ruchliwość atomów H w palladzie wodór dyfunduje przez stop palladu ze srebrem w postaci atomów H, ale zanieczyszczenia nie

PRZYKŁAD 10.3 Korelacja klasyfikacji i właściwości związków wodoru

Skasuj klasyfikuj związki PH_3 , CsH i B_2H_6 i omów ich prawdopodobne właściwości fizyczne. Dla związków molekularnych określ ich podklasyfikację (z niedoborem elektronów, elektronoprecyzyjne lub bogate w elektrony).

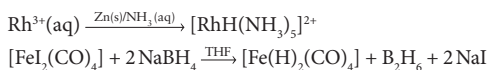
Odpowiedź Musimy rozważyć grupę, do której należy pierwiastek E. Związek CsH jest związkiem pierwiastka 1. grupy, oczekuje się zatem, że będzie to woderek typu soli, typowy dla metali bloku s. Jest izolatorem elektrycznym o strukturze soli kamiennej. Podobnie jak w przypadku związków wodoru innych pierwiastków bloku p wodorki PH_3 i B_2H_6 są związkami cząsteczkowym o małych masach molowych i dużej lotności. W normalnych warunkach są to w rzeczywistości gazy. Struktura Lewisa wskazuje, że PH_3 ma wolną parę elektronów przy atomie fosforu i dlatego jest związkiem molekularnym bogatym w elektrony. Z drugiej strony diboran, B_2H_6 , jest związkiem z niedoborem elektronów.

Sprawdź, czy umiesz 10.3 Podaj zbilansowane równania reakcji (lub BR, w przypadku braku reakcji) (a) $\text{Ca} + \text{H}_2$, (b) $\text{NH}_3 + \text{BF}_3$, (c) $\text{LiOH} + \text{H}_2$.

(d) Kompleksy wodorkowe i diwodorowe metali bloku d

KLUCZOWE PUNKTY Znanych jest wiele kompleksów metali bloku d, w których cząsteczka diwodoru lub anion wodorkowy są ligandami. Kompleksy te odgrywają ważną rolę w katalizie i aktywacji wodoru.

Atom H i cząsteczka H_2 odgrywają ważną rolę w chemii metaloorganicznej, szczególnie w katalizie homogenicznej obejmującej uwodornienie alkenów i grup karbonylowych (podrozdz. 22.28 i 22.29). Pojedynczy, związany atom H jest zwykle uważany za ligand H^- (hydrido): miękki, wysoce polaryzowalny H^- zachowuje się jak miękki, dwuelektronowy donor σ . Istnieje bardzo duża liczba kompleksów pierwiastków bloków d i f zawierających jeden lub więcej ligandów wodorkowych; należą do nich kompleksy metali z „luki wodorkowej”, które nie tworzą binarnych wodorków metalicznych. Hydrydokompleksy można syntezować na wiele sposobów, takich jak reakcja jonu metalu lub kompleksu z odpowiednim źródłem wodoru (wodą) i (zwykle) środkiem redukującym.



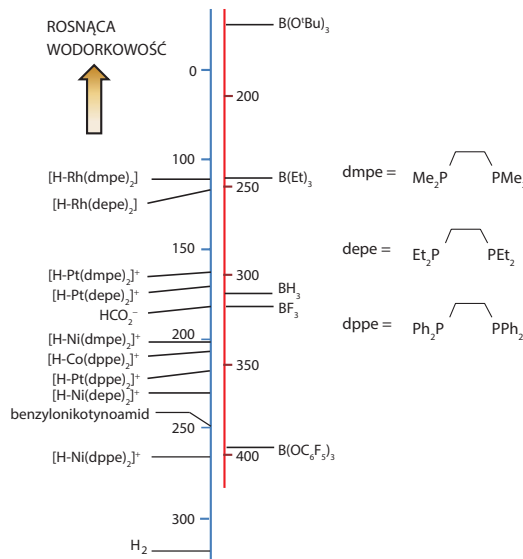
Podobnie jak w przypadku związków dwuskładnikowych metalu grupy głównej, skoordynowany ligand H może być protonowy lub wodorkowy w zależności od charakteru atomu metalu odbierającego lub oddającego elektrony, co z kolei zależy od charakteru innych ligandów. Elektronoakceptorowe ligandy CO, znajdujące się w powłoce koordynacyjnej, sprawiają, że atom H jest protonowy, ponieważ

mogą one stabilizować sprzężoną zasadę, która powstaje w wyniku uwolnienia protonu. Jak wyjaśniono bardziej szczegółowo w porozdz. 22.18, związki takie jak $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ są kwasami Bronsteda, które można uszeregować pod względem ich wartości $\text{p}K_a$, wynoszącej w przypadku $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ 8,3 przy pomiarze w acetonitrylu. Z kolei ligandy elektronodonorowe mają tendencję do nadawania większej wodorkowości. Kompleksy bis(difosfinowe) Rh (metal d) są porównywalne z trihalogenkami boru jako czynnikami przenoszącymi jon wodorkowy:



Niektóre trendy dotyczące wodorkowości zostały zilustrowane na rys. 10.14. Wartości powinowactwa wodorkowego ($-\Delta_{\text{H}}H^\ominus$), obliczone dla niektórych związków boru

zdolności wodorkodonorowe mierzone w acetonitrylu [$\Delta_{\text{H}}G^\ominus$ /(kJ mol⁻¹)]
powinowactwa wodorkowej specji obliczone dla fazy gazowej [$-\Delta_{\text{H}}H^\ominus$ /(kJ mol⁻¹)]

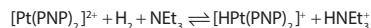


RYSUNEK 10.14 Skalowanie wodorkowości. Skala po prawej stronie pokazuje wartości powinowactwa wodorkowego ($-\Delta_{\text{H}}H^\ominus$), obliczone dla niektórych związków boru przy użyciu teorii funkcjonału gęstości. Lewa skala pokazuje zdolności wodorkodonorowe ($\Delta_{\text{H}}G^\ominus$) w przypadku kompleksów bis(difosfinowych) d-metali i innych specji, obliczone na podstawie danych eksperymentalnych uzyskanych w roztworze. Dwie skale zostały dopasowane przy użyciu obserwowanej stałej równowagi wynoszącej około 1 między $[\text{HRh}(\text{dmpe})_2]$ i BET_3 [Rysunek zaadaptowany z Mock et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14454 i innych danych]

przy użyciu teorii funkcjonału gęstości wykreślono wraz ze zdolnościami wodorkowodonorowymi ($\Delta_H G^\ominus$) w przypadku kompleksów bis(difosfina) metalu d i innych specji, obliczonymi na podstawie danych eksperymentalnych uzyskanych w roztworze. Zdolności wodorkowodonorowe różnią się w zależności od siły donorowej ligandu (grupy metylowe > etylowe > fenylowe jako podstawniki), grupy (grupa 17. > izoelektronowa grupa 18.) i szeregu (3d < 4d > 5d). Na rysunku 10.14 przedstawiono wartości dla mrowczanu i benzylonikotynoamidu, analogu NADH, organicznego czynnika przenoszącego wodorek, wykorzystywanego w biologii.

PRZYKŁAD 10.4 Wyznaczanie wodorkowości kompleksów metalu d na podstawie równowag przeniesienia wodorku w rozpuszczalnikach aprotycznych

Kompleks $[\text{Pt}(\text{PNP})_2]^{2+}$ (PNP = $\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{PEt}_2$) jest w równowadze z H_2 i NEt_3 w acetonitrylu. Mieszanina zawiera także HNEt_3 i $[\text{PtH}(\text{PNP})_2]^{2+}$. Na podstawie stężeń $[\text{Pt}(\text{PNP})_2]^{2+}$ i $[\text{PtH}(\text{PNP})_2]^{2+}$ obecnych w równowadze pod ciśnieniem 1 atmosfery H_2 (określonych metodą ^{31}P NMR) wyznaczono stałą równowagi reakcji

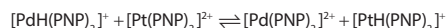


która wynosi 790 atm^{-1} . Biorąc pod uwagę, że $\text{p}K_a$ HNEt_3 w acetonitrylu wynosi 18,8, oblicz zdolność wodorkowodonorową $[\text{PtH}(\text{PNP})_2]^{2+}$ ($\Delta_H G^\ominus$).

Odpowiedź Używamy argumentów termodynamicznych opisanych w podrozdz. 10.6a(ii), wykorzystując wartość 317 kJ mol^{-1} dla heterolizy H_2 w acetonitrylu. Otrzymujemy

$$\Delta_H G^\ominus = 2,3RT \log(790) - 2,3RT(18,8) + 317 = 232 \text{ kJ mol}^{-1}$$

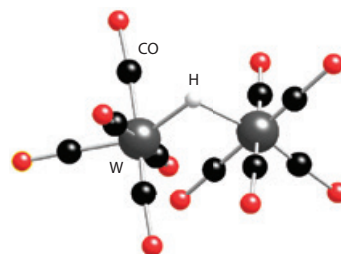
Sprawdź, czy umiesz 10.4 Analogiczny kompleks $[\text{Pd}(\text{PNP})_2]^{2+}$ nie reaguje z H_2 w obecności NEt_3 , ale stała równowagi reakcji wymiany wodorku:



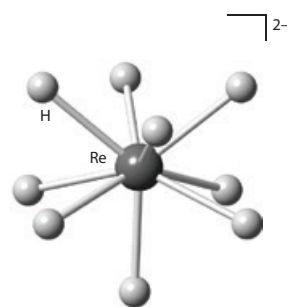
wynosi 450 w temp. 298 K. Oblicz zdolność wodorkowodonorową $[\text{PdH}(\text{PNP})_2]^{2+}$.

Podobnie jak w przypadku niektórych wodorków grup głównych, atom H może również zajmować pozycję mostkującą (w wiązaniu $3c,2e$) między dwoma atomami metalu, zwykle w połączeniu z wiązaniem metal-metal. Kompleks $[(\mu\text{-H})\text{W}_2(\text{CO})_{10}]^-$ (7) stanowi rzadki przykład atomu H łączącego dwa atomy metalu, które nie są w inny sposób związane.

Kompleks homoleptyczny to kompleks, który zawiera tylko jeden rodzaj ligandu. Homoleptyczne hydrokompleksy tworzą na przykład metale Fe, Rh i Tc. Ciemnozielony związek Mg_2FeH_6 , który zawiera oktaedryczny anion kompleksowy $[\text{FeH}_6]^{4-}$, otrzymuje się w wyniku reakcji pierwiastków pod ciśnieniem. Anion kompleksowy ReH_5^{2-} (8) powstaje przez redukcję renianu(VII) $[\text{ReO}_4]^-$,



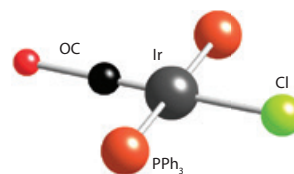
7 $[(\mu\text{-H})\text{W}_2(\text{CO})_{10}]^-$



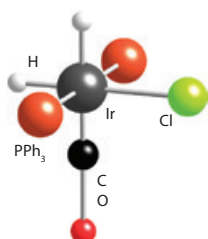
8 $[\text{ReH}_5]^{2-}$

za pomocą K lub Na w etanolu. W stanie stałym atomy H tworzą pryzmat trygonalny wokół Re, który formalnie znajduje się na VII stopniu utlenienia. Kompleks $[\text{TcO}_4]^{2-}$ ma taką samą strukturę.

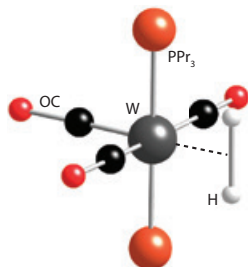
Cząsteczka H_2 może również koordynować jako niernaruszona cząsteczka, wykorzystując orbital $1\sigma_g$ do przekazania pary elektronowej i orbital $1\sigma_u$ do przyjęcia pary elektronowej z powrotem od metalu, w tak zwanym **wiązaniu zwrotnym π** lub **wiązaniu synergicznym** (podrozdz. 22.7). Jeśli metal jest bogaty w elektrony i znajduje się na wystarczająco niskim stopniu utlenienia, wiązanie zwrotne π powoduje homolityczne rozszczepienie wiązania H-H, a dwa atomy H są redukowane do ligandów H^- z jednoczesnym utlenieniem metalu. Proces ten znany jest jako **reakcja oksydacyjnej addycji** i został omówiony bardziej szczegółowo w rozdz. 22. Przykładem oksydacyjnej addycji H_2 jest „kompleks Vaski” $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (9). W produkcie (10) dwa atomy H są uważane za ligandy wodorkowe (H^-), a formalny stopień utlenienia Ir wzrasta o 2. Wyizolowano wiele kompleksów pierwiastków bloku d,



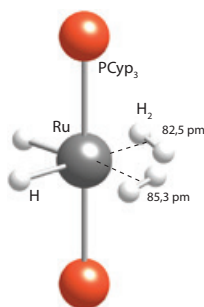
9 $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$

10 $[\text{IrCl}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$

które zawierają stosunkowo trwałe, nienaruszony ligand H_2 . Pierwszym takim zidentyfikowanym związkiem był $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (11), w którym ^iPr oznacza izopropyl, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

11 $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$

Zarówno atomy H, jak i cząsteczki H_2 mogą być skoordynowane jako ligandy z tym samym atomem metalu. Kompleks $[\text{Ru}(\text{H})(\text{H}_2)(\text{PCyp}_3)]$ (12) zawiera sześć atomów H w wewnętrznej sferze koordynacyjnej: dwa rodzaje ligandów, H^- i H_2 , można rozróżnić metodą dyfrakcji neutronów.

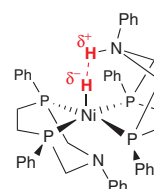
12 $[\text{Ru}(\text{H})(\text{H}_2)(\text{PCyp}_3)]$, Cyp = cyklo- C_5H_9

(e) Katalizatory stosowane do wydajnej elektrochemicznej produkcji H_2 lub utleniania H_2

KLUCZOWE PUNKTY Proste związki i materiały, które mogą być skutecznymi elektrokatalizatorami w produkcji H_2 lub w utlenianiu H_2 z szybkością i wydajnością podobną do za-

pewnianej przez Pt, cieszą się dużym zainteresowaniem. Enzymy znane jako hydrogenazy, które zawierają jony Fe i Ni, wykonują to zadanie z dużą łatwością i stawiają wymagające cele przed chemikami nieorganikami.

Aby obniżyć koszty produkcji odnawialnego H_2 , należy wyciągnąć wnioski z biologii i zaprojektować katalizatory, podobne w działaniu do hydrogenaz (podrozdz. 26.13). Powinny one optymalizować wzajemną heterolityczną przemianę H_2 i H^+/H^- . Łatwa wzajemna wymiana wymaga, aby wodór wodorkowy i wodór protonowy były blisko siebie i miały odpowiednią energię, aby ułatwić tworzenie wiązań H-H. Zasada „sfrustrowanej pary Lewisa” (FLP) (podrozdz. 5.10 i 10.5) może być stosowana do katalizycznego utleniania lub produkcji H_2 przez wprowadzenie reakcji elektrochemicznych w celu zamknięcia cyklu. Jeden z takich katalizatorów (13) jest przedstawiony w postaci możliwego stanu przejściowego. Ni jest skoordynowany przez dwa siedmioczłonowe cykliczne ligandy difosfinowe, w skrócie $\text{P}_2\text{N}^{\text{Ph}}$ (= 1,3,6-trifenyl-1-aza-3,6-difosfacykloheptan), przy czym „wiszący” zasadowy N umieszczony jest nad atomem Ni. Elektrochemiczne przełączanie Ni między Ni(II) i Ni(0) powoduje, że proton, który został wychwycony z rozpuszczalnika przez wiszący N, przenosi się do Ni, gdzie staje się wodorkiem; przeniesienie drugiego protonu do wiszącego N — zasady, inicjuje tworzenie wiązania H-H, a cykl jest kontynuowany po uwolnieniu H_2 . Takie katalizatory wykazują duże szybkości (wysoką częstość obrotów) przy małych nadpotencjałach.



13

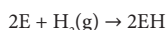
10.7 Podstawowe metody syntezy dwuskładnikowych związków wodoru

KLUCZOWE PUNKTY Podstawowe sposoby otrzymywania dwuskładnikowych związków wodoru to bezpośrednia reakcja H_2 i pierwiastka, protonowanie anionów niemetalu oraz metateza między źródłem wodoru a halogenkiem lub pseudohalogenkiem.

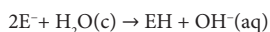
Ujemna entalpia swobodna tworzenia jest wskazówką, że bezpośrednie połączenie wodoru i pierwiastka może być preferowaną drogą syntezy związku wodoru. Gdy związek jest termodynamicznie nietrwały w stosunku do swoich pierwiastków, często można znaleźć pośrednią drogę syntezy z innych związków, ale każdy etap na drodze pośredniej musi być termodynamicznie korzystny.

Istnieją trzy typowe metody syntezy dwuskładnikowych związków wodoru:

1. Bezpośrednie połączenie pierwiastków (uwodornianie, hydrogenoliza):



2. Protonowanie anionowej zasady Brønsteda:



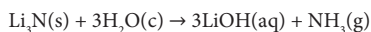
3. Reakcja wodoru jonowego lub donora wodoru (MH) z halogenkiem (metateza):



W takich ogólnych równaniach symbol E może również oznaczać pierwiastek o wyższym stopniu utlenienia, z odpowiednimi zmianami szczegółów we wzorach i współczynnikach stechiometrycznych.

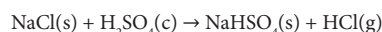
Reakcja bezpośrednia jest wykorzystywana komercyjnie do syntezy związków o ujemnej entalpii swobodnej tworzenia, z włączeniem NH_3 oraz wodorów litu, sodu i wapnia. Jednak w niektórych przypadkach wysokie ciśnienie, wysoka temperatura i katalizator są niezbędne do pokonania niekorzystnych barier kinetycznych. Przykładem jest wysoka temperatura stosowana w reakcji litu: powoduje stopienie metalu, a tym samym pomaga rozbić powierzchniową warstwę wodoru, która w przeciwnym razie spowodowałaby pasywację metalu. Tej niedogodności można uniknąć w przypadku wielu preparatów laboratoryjnych, przyjmując jedną z alternatywnych dróg syntezy, którą można również zastosować do otrzymania związków o dodatnich entalpiach swobodnych.

Przykładem protonowania zasady Brønsteda, takiej jak jon azotkowy, jest reakcja

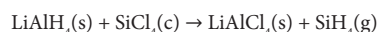


Azotek litu jest zbyt drogi, aby reakcja ta była odpowiednia do komercyjnej produkcji amoniaku, ale jest bardzo przydatny w laboratorium do przygotowania ND_3 (przy użyciu D_2O zamiast H_2O). Woda jest wystarczająco mocnym kwasem do protonowania bardzo mocnej

zasady N^{3-} , ale do protonowania słabej zasady Cl^- wymagany jest mocniejszy kwas, taki jak H_2SO_4 :



Przykładem syntezy przez metatezę jest otrzymywanie silanu:

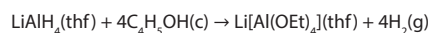


Wodorki bardziej elektrododatnich pierwiastków (LiH , NaH i anion AlH_4^-) są najbardziej aktywnymi źródłami H^- . Sole takie jak $LiAlH_4$ i $NaBH_4$ są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach eterowych, które solwują jony litowców. Spośród dwóch kompleksów anionowych AlH_4^- ma znacznie większą zdolność wodorowodonorową.

PRZYKŁAD 10.5 Wykorzystanie związków wodoru w syntezie

Zaproponuj procedurę syntezy tetraetoksyglianianu litu $Li[Al(OEt)_4]$ z $LiAlH_4$ oraz wybranych przez siebie odczynników i rozpuszczalników.

Odpowiedź Należy zauważyć, że AlH_4^- jest silnym donorem H^- . Ponieważ H^- jest mocniejszą zasadą Brønsteda niż etanolan ($CH_3CH_2O^- = EtO^-$), powinien reagować z etanolem, wytwarzając H_2 i EtO^- , który w ten sposób zastępuje H^- . Reakcja słabo kwasowego etanolu z silnie wodorowym AlH_4^- powinna dać pożądany alkohol i wodor. Reakcję można przeprowadzić, rozpuszczając $LiAlH_4$ w tetrahydrofuranie i powoli wkraplając etanol do tego roztworu:



Ten typ reakcji należy prowadzić powoli w strumieniu gazu obojętnego (N_2 lub Ar) w celu rozcieńczenia H_2 , który jest wybuchowo palny.

Sprawdź, czy umiesz 10.5 Zaproponuj sposób otrzymania trietylometylostannanu, $MeEt_3Sn$, z trietylostannanu, Et_3SnH , i wybranego odczynnika.

LITERATURA DODATKOWA

- T.I. Sigfusson, „Pathways to hydrogen as an energy carrier”, *Philos. Trans. R. Soc., A*, 2007, **365**, 1025.
- B. Sorensen, *Hydrogen and fuel cells*, Elsevier Academic Press, 2005.
- G.A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, 1997.
- P. Ball, *H₂O: a biography of water*, Phoenix, 2004. Zabawne spojrzenie na chemię i fizykę wody.
- G.W. Crabtree, M.S. Dresselhaus, M.V. Buchanan, „The hydrogen economy”, *Phys. Today*, 2004, **39**, 57.
- „Hydrogen” (red. W. Lubitz, W. Tumas), *Chem. Rev.* (100th thematic issue), 2007, **107**.
- S.-I. Orimo, Y. Nakamori, J.R. Eliseo, A. Züttel, C.M. Jensen, „Complex hydrides for hydrogen storage”, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 4111.
- T. Kodama, N. Gokon, „Thermochemical cycles for high-temperature solar hydrogen production”, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 4048.
- N.S. Lewis, D.G. Nocera, „Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2006, **103**, 157.
- A. Kudo, Y. Miseki, „Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting”, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 253.
- S.Y. Reece, J.A. Hamel, K. Sung, T.D. Jarvi, A.J. Esswein, J.J.H. Pijpers, D.G. Nocera, „Wireless solar water splitting using si-

- liron-based semiconductors and earth-abundant catalysts”, *Science*, 2011, **334**, 645.
- „Fuel cells and hydrogen storage” (red. A. Bocarsly, D.M.P. Min-gos), *Struct. Bonding*, 2011, **141**.
- M.J. Schultz, T.H. Vu, B. Meyer, P. Bisson, „Water: a responsive small molecule”, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 15.
- R.W. Adams, J.A. Aguilar, K.D. Atkinson, M.J. Cowley, P.I.P. El-liott, S.B. Duckett, G.G.R. Green, I.G. Khazal, J. López-Serrano, D.C. Williamson, „Reversible interactions with *para*-hydrogen enhance NMR sensitivity by polarization transfer”, *Science*, 2010, **323**, 1708.
- Frustrated Lewis pairs* (red. G. Erker, D.W. Stephan), Topics in Current Chemistry, Springer 2013. Dwutomowy zbiór artykułów opisujących rozwój dziedziny FLP.
- „Metal hydrides” (J.R. Norton, J. Sowa), *Chem. Rev.*, 2016, **116**, Issue 15. Seria artykułów opisujących najnowocześniejsze aspekty chemii wodoroków metali.
- D. Teichmann, W. Arit, P. Wasserscheid, R. Freymann, „A future energy supply based on liquid organic hydrogen carriers (LOHC)”, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 2767. Omówienie perspektyw odwracalnego magazynowania H₂ przez cząsteczki organiczne.
- L. Sobczyk, *Wiązanie wodorowe*, PWN, 1969.
- B. Staliński, J. Terpiłowski, *Wodór i wodoroki*, WNT, 1986.
- T. Chmielniak, T. Chmielniak, *Energetyka wodorowa*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2020.
- G. Jastrzębska, *Energia ze źródeł odnawialnych i jej wykorzystanie*, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, 2017.
- N. Jelley, *Energetyka odnawialna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2022.
- J.L. Kavanau, *Struktura wody i oddziaływanie międzycząsteczkowe w roztworach wodnych*, PWN, 1968.
- J. Wowk, *Naturalna technologia wody. Nowe rozwiązania pozyskiwania, uzdatniania i dostawy użytkownikom*, WNT, 2017. Książka dotyczy nowych rozwiązań pozyskiwania wody, jej uzdatniania i dostawy użytkownikom.
- <https://przemyslprzyszlosci.gov.pl/polskie-plany-wodorowe/>

ZADANIA

- 10.1** Zasugerowano, że wodór można umieścić w grupie 1., grupie 14. lub grupie 17. układu okresowego. Podaj argumenty za i przeciw każdemu z tych stanowisk.
- 10.2** Przypisz stopnie utlenienia pierwiastkom w (a) H₂S, (b) KH, (c) [ReH₅]²⁻, (d) H₂SO₄, (e) H₂PO(OH).
- 10.3** Napisz zbilansowane równania reakcji chemicznych dla trzech głównych metod przemysłowego otrzymywania gazowego wodoru. Zaproponuj dwie różne reakcje, które byłyby dogodnie do wytwarzania wodoru w laboratorium.
- 10.4** Najlepiej bez korzystania z materiałów odniesienia skonstruuj układ okresowy, zidentyfikuj pierwiastki i (a) wskaż pozycje wodoroków typu soli, metalicznych i kowalencyjnych, (b) dodaj strzałki, aby wskazać tendencje w $\Delta_{\text{m}}G^\ominus$ związków wodoru pierwiastków bloku p, (c) zidentyfikuj obszary, w których wodoroki kowalencyjne są ubogie w elektrony, elektronoprecyzyjne i bogate w elektrony.
- 10.5** Opisz oczekiwane właściwości fizyczne wody przy braku wiązań wodorowych.
- 10.6** Które wiązanie wodorowe będzie według Ciebie silniejsze, S–H...O czy O–H...S? Dlaczego?
- 10.7** Nazwij i sklasyfikuj następujące związki wodoru: (a) BaH₂, (b) SiH₄, (c) NH₃, (d) AsH₃, (e) PdH_{0,9}, (f) HI.
- 10.8** Zidentyfikuj związki z Zadania 10.7, które stanowią najbardziej wyraźny przykład następujących cech chemicznych i podaj zbilansowane równanie reakcji chemicznej, które ilustruje każdą z cech: (a) charakter wodorokowy, (b) kwasowość Brønsteda, (c) zmienny skład, (d) zasadowość Lewisa.
- 10.9** Podziel związki z Zadania 10.7 na ciała stałe, ciecze lub gazy w temperaturze i ciśnieniu pokojowym. Które z ciał stałych mogą być dobrymi przewodnikami elektrycznymi?
- 10.10** Skomentuj następujące promienie jonów H⁺, obliczone na podstawie struktur związków jonowych.
- | | | | | | | | |
|------------|-----|-----|-----|-----|------------------|------------------|------------------|
| | LiH | NaH | KH | CsH | MgH ₂ | CaH ₂ | BaH ₂ |
| promień/pm | 114 | 129 | 134 | 139 | 109 | 106 | 111 |
- 10.11** Zidentyfikuj reakcję, w której najprawdopodobniej powstanie najwięcej HD i podaj uzasadnienie: (a) H₂ + D₂ równowaga na powierzchni platyny, (b) D₂O + NaH, (c) elektroliza HDO.
- 10.12** Zidentyfikuj związek na następującej liście, który najprawdopodobniej ulega reakcjom rodnikowym z halogenkami alkilów i uzasadnij swój wybór: H₂O, NH₃, (CH₃)₃SiH, (CH₃)₃SnH.
- 10.13** Jaka jest zmiana w wodorokowym charakterze BH₄⁻, AlH₄⁻ i GaH₄⁻? Który z nich jest najsilniejszym środkiem redukującym? Podaj równania reakcji GaH₄⁻ z nadmiarem roztworu HCl o stężeniu 1 mol dm⁻³.
- 10.14** Opisz istotne różnice fizyczne i chemiczne pomiędzy każdym ze związków wodorowych pierwiastków bloku p w 2. okresie i ich odpowiednikami w 3. okresie.
- 10.15** Antymonowodór (stiban), SbH₃ ($\Delta_{\text{m}}H^\ominus = +145,1 \text{ kJ mol}^{-1}$), rozkłada się w temperaturze powyżej -45°C . Oceń trudności w przygotowaniu próbki BiH₃ ($\Delta_{\text{m}}H^\ominus = +277,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) i zaproponuj metodę jego syntezy.
- 10.16** Jaki rodzaj substancji powstaje w wyniku oddziaływania wody i kryptonu w niskich temperaturach i pod podwyższonym ciśnieniem kryptonu? Opisz ogólnie strukturę tej substancji.
- 10.17** Naszkicuj przybliżone powierzchnie energii potencjalnej wiązania wodorowego między H₂O i jonem Cl⁻ i porównaj je z powierzchnią energii potencjalnej wiązania wodorowego w [FHF]⁻.
- 10.18** Diwodór jest znanym środkiem redukującym, ale jest również środkiem utleniającym. Wyjaśnij to stwierdzenie, podając przykłady.
- 10.19** Skomentuj obserwację, że dodanie gazowego wodoru do kompleksu *trans*-[W(CO)₃(PCy₃)₂] (Cy = cykloheksyl) powoduje powstanie dwóch kompleksów, które są ze sobą w równowadze. Jeden kompleks ma centrum wolframowe na formalnym stopniu utlenienia W(0), podczas gdy drugi jest na formalnym stopniu utlenienia W(II). Usunięcie atmosfery H₂ regeneruje materiał wyjściowy.

10.20 Popraw błędne stwierdzenia w następującym opisie związków wodoru. „Wodór, najlżejszy pierwiastek, tworzy termodynamicznie trwałe związki ze wszystkimi niemetalami i większością metali. Izotopy wodoru mają liczby masowe 1, 2 i 3, a izotop o liczbie masowej 2 jest promieniotwórczy. Struktury wodorków pierwiastków grup 1. i 2. są typowe dla związków jonowych, ponieważ jon H^- jest zwarty i ma dobrze zdefiniowany promień. Struktury związków wodoru i niemetalu są odpowiednio opisane przez teorię VSEPR. Związek $NaBH_4$ jest uniwersalnym odczynnikiem, ponieważ ma bardziej wodorkowy charakter niż proste wodorki 1. grupy, takie jak NaH . Wodór-

ki pierwiastków ciężkich, takie jak wodorki cyny, często ulegają reakcjom rodnikowym, częściowo ze względu na niską energię wiązania E–H. Wodorki boru nazywane są związkami z niedoborem elektronów, ponieważ są łatwo redukowane przez wodór”.

10.21 Jaka jest oczekiwana liczba falowa drgań rozciągających w widmie w podczerwieni gazowego $^3H^{35}Cl$, biorąc pod uwagę, że odpowiadająca jej wartość dla $^1H^{35}Cl$ wynosi 2991 cm^{-1} ?

10.22 Zapoznaj się z rozdziałem 8, a następnie naszkicuj jakościowy schemat rozszczepienia i względne natężenia sygnałów w każdym zestawie widm 1H - i ^{31}P -NMR dla PH_3 .

ZADANIA SEMINARIJNE

10.1 W artykule „Hydrogen storage in metal-organic frameworks” (*Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1294) Jeffrey Long i współpracownicy omawiają niektóre zasady projektowania materiałów do magazynowania wodoru. Wymień zalety i wady magazynowania H_2 z wykorzystaniem słabych, a nie silnych oddziaływań wiązających.

10.2 W swoim artykule „The proper place for hydrogen” (*J. Chem. Educ.*, 2003, **80**, 947) M.W. Cronyn argumentuje, że wodór powinien być umieszczony na czelu grupy 14. bezpośrednio nad węglem. Podsumuj jego rozumowanie.

10.3 Uzyskano dowody spektroskopowe na istnienie kompleksu $[Ir(C_5H_5)(H_3)(PR_3)]^+$, w którym jednym z ligandów jest formalnie H_3^- . Opracuj prawdopodobny schemat orbitali molekularnych dla wiązania w kompleksie, zakładając, że jednostka

kątowa H_3 zajmuje jedno miejsce koordynacyjne i oddziałuje z orbitalami e_g i t_{2g} metalu. Alternatywnym sformułowaniem struktury kompleksu jest jednak specja trihydrydowa z bardzo dużymi stałymi sprzężenia (patrz *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 6074 i zawarte tam odnośniki, a zwłaszcza *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 909 i 920). Omów dowody potwierdzające to alternatywne sformułowanie.

10.4 W artykule „Reversible, metal-free hydrogen activation” (*Science* 2006, **314**, 1124) Douglas Stephan i współpracownicy opisują, w jaki sposób H_2 jest heterolitycznie rozszczepiany na cząsteczce zawierającej tylko pierwiastki grup głównych. Odnosząc się także do podrozdz. 5.10, wyjaśnij podstawy tej reakcji, procedury stosowane do badania mechanizmu i możliwe konsekwencje dla magazynowania H_2 .

Fragment pochodzi z książki:

Chemia Nieorganiczna Tom 2

Mark Weller, Tina Overton, Jonathan Rourke, Fraser Armstrong

Wydawnictwo Naukowe PWN 2024



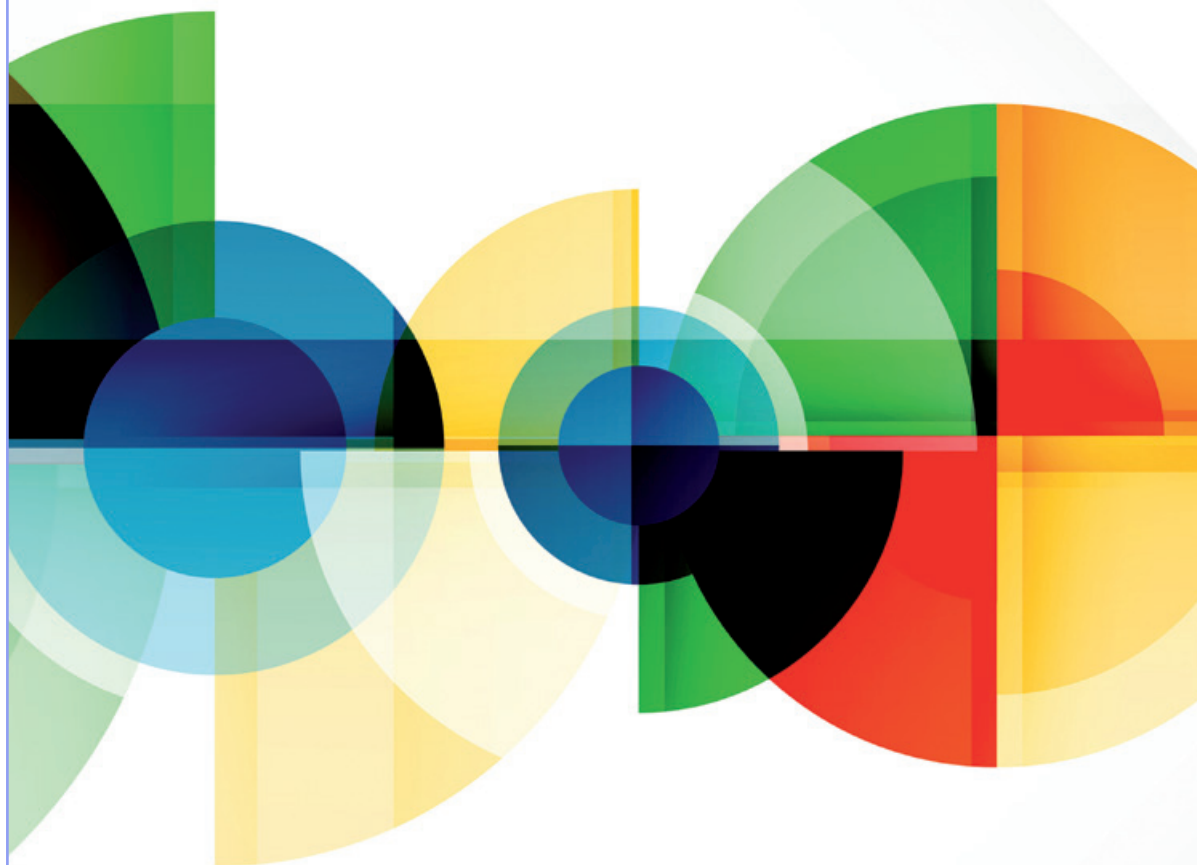
SPRAWDŹ

Mark Weller ■ Tina Overton
Jonathan Rourke ■ Fraser Armstrong

tom 3

Chemia

NIEORGANICZNA



 PWN

 PZWL

Spis treści tomu III

TOM 3 Poszerzanie horyzontów: postępy i zastosowania	301	24.23 Terminologia i historia nanomateriałów	815
24 Chemia materiałów i nanomateriały	753	24.24 Synteza nanocząstek w roztworach	816
Synteza materiałów	754	24.25 Synteza nanocząstek przez osadzanie z fazy gazowej	818
24.1 Tworzenie materiałów o dużej masie	755	24.26 Synteza nanomateriałów z wykorzystaniem szkieletów, nośników i podłoży	819
Defekty i transport jonów	757	24.27 Charakteryzowanie i tworzenie nanomateriałów przy użyciu mikroskopii	821
24.2 Defekty rozszerzone	757	Nanostruktury i ich właściwości	821
24.3 Dyfuzja atomów i jonów	759	24.28 Jednowymiarowa kontrola: nanorurki węglowe i nanodruty nieorganiczne	821
24.4 Elektrolity stałe	760	24.29 Dwuwymiarowa kontrola: grafen, studnie kwantowe i supersieci stałe	823
Tlenki, azotki i fluorki metali	764	24.30 Trójwymiarowa kontrola: mezoporowate materiały i kompozyty	827
24.5 Monotlenki metali szeregu 3d	764	24.31 Specjalne właściwości optyczne nanomateriałów	831
24.6 Wyższe tlenki i tlenki złożone	766	Heterogeniczne katalizatory z nanocząstek	833
24.7 Szklą tlenkowe	778	24.32 Natura katalizatorów heterogenicznych	834
24.8 Azotki, fluorki i fazy mieszanych anionów	780	24.33 Reakcje z udziałem heterogenicznych katalizatorów z nanocząstek	838
Siarczki, związki interkalacyjne i fazy bogate w metale	782	LITERATURA DODATKOWA	839
24.9 Warstwowe związki MS_2 i interkalacja	782	ZADANIA	840
24.10 Fazy Chevrela i termoelektryki chalcogenkowe	786	ZADANIA SEMINARYJNE	842
Struktury szkieletowe i kataliza heterogeniczna w materiałach porowatych	787	25 Zielona chemia	845
24.11 Struktury oparte na tetraedrycznych oksoanionach	787	Dwanaście zasad	846
24.12 Struktury oparte na połączonych oktaedrycznych i tetraedrycznych centrach metalicznych	791	25.1 Zapobieganie	846
24.13 Zeolity i struktury mikroporowate w katalizie heterogenicznej	796	25.2 Ekonomika atomowa	847
Wodorki i materiały magazynujące wodór	799	25.3 Mniej niebezpieczne specje chemiczne	848
24.14 Wodorki metali	799	25.4 Projektowanie bezpieczniejszych substancji chemicznych	849
24.15 Inne nieorganiczne materiały magazynujące wodór	801	25.5 Bezpieczniejsze rozpuszczalniki i środki pomocnicze	850
Właściwości optyczne materiałów nieorganicznych	802	25.6 Projektowanie pod kątem efektywności energetycznej	851
24.16 Barwne ciała stałe	804	25.7 Wykorzystanie surowców odnawialnych	853
24.17 Białe i czarne pigmenty	805	25.8 Ograniczenie pochodnych	854
24.18 Fotokatalizatory	806	25.9 Kataliza	854
Chemia półprzewodników	807	25.10 Projektowanie z myślą o degradacji	857
24.19 Półprzewodniki 14. grupy	807	25.11 Analiza w czasie rzeczywistym w celu zapobiegania zanieczyszczeniom	858
24.20 Układy półprzewodnikowe izoelektronowe z krzemem	809	25.12 Bezpieczniejsza chemia dla zapobiegania wypadkom	858
Materiały molekularne i fullerydy	809	LITERATURA DODATKOWA	859
24.21 Fullerydy	810	ZADANIA	859
24.22 Chemia materiałów molekularnych	811	ZADANIA SEMINARYJNE	860
Nanomateriały	815		

26 Chemia bionieorganiczna	861	LITERATURA DODATKOWA	922
Organizacja komórek	862	ZADANIA	923
26.1 Fizyczna budowa komórek	862	ZADANIA SEMINARYJNE	924
26.2 Skład nieorganiczny organizmów żywych	862		
26.3 Biologiczne miejsca koordynacji jonów metali	865		
Jony metali w komunikacji i transporcie	870	27 Chemia nieorganiczna w medycynie	925
26.4 Transport sodu i potasu	870	Chemia pierwiastków w medycynie	925
26.5 Wapniowe białka sygnalizacyjne	872	27.1 Kompleksy nieorganiczne w leczeniu nowotworów	927
26.6 Selektywny transport i magazynowanie żelaza	874	27.2 Leki przeciw zapaleniu stawów	931
26.7 Transport i magazynowanie tlenu	876	27.3 Bizmut w leczeniu wrzodów żołądka	931
26.8 Przeniesienie elektronu	880	27.4 Lit w leczeniu choroby afektywnej dwubiegunowej	932
Procesy katalityczne	886	27.5 Leki metaloorganiczne w leczeniu malarii	933
26.9 Kataliza kwasowo-zasadowa	886	27.6 Kompleksy metali jako leki przeciwwirusowe	934
26.10 Enzymy przetwarzające H_2O_2 i O_2	893	27.7 Leki zawierające kompleksy metali, które powoli uwalniają CO: środek przeciw stresowi pooperacyjnemu	935
26.11 Enzymy przetwarzające rodniki i grupy alkilowe	903	27.8 Terapia chelacyjna	935
26.12 Przeniesienie atomu tlenu przez enzymy molibdenowe i wolframowe	906	27.9 Substancje obrazujące	936
26.13 Hydrogenazy, enzymy aktywujące H_2	909	27.10 Nanocząstki w celowanym dostarczaniu leków	939
26.14 Cykl azotowy	910	27.11 Perspektywy	940
Metale w procesie regulacji genów	913	LITERATURA DODATKOWA	940
26.15 Czynniki transkrypcyjne i rola cynku	913	ZADANIA	940
26.16 Białka zawierające żelazo jako sensory	914	ZADANIA SEMINARYJNE	941
26.17 Białka wykrywające poziomy miedzi i cynku	917	Dodatek 1: Wybrane promienie jonowe	943
26.18 Biomineralizacja	918	Dodatek 2: Właściwości elektronowe pierwiastków	945
Perspektywy	919	Dodatek 3: Potencjały standardowe	948
26.19 Udział poszczególnych pierwiastków	919	Dodatek 4: Tablice charakterów	961
26.20 Przyszłe kierunki rozwoju	921	Dodatek 5: Orbitale SALC	965
		Dodatek 6: Wykresy Tanabe–Sugano	969
		Skorowidz	S-1



Zielona chemia

25

Dwanaście zasad

- 25.1 **Zapobieganie**
- 25.2 **Ekonomika atomowa**
- 25.3 **Mniej niebezpieczne specje chemiczne**
- 25.4 **Projektowanie bezpieczniejszych substancji chemicznych**
- 25.5 **Bezpieczniejsze rozpuszczalniki i środki pomocnicze**
- 25.6 **Projektowanie pod kątem efektywności energetycznej**
- 25.7 **Wykorzystanie surowców odnawialnych**
- 25.8 **Ograniczenie pochodnych**
- 25.9 **Kataliza**
- 25.10 **Projektowanie z myślą o degradacji**
- 25.11 **Analiza w czasie rzeczywistym w celu zapobiegania zanieczyszczeniom**
- 25.12 **Bezpieczniejsza chemia dla zapobiegania wypadkom**

Literatura dodatkowa


Zadania

Zadania seminaryjne

Zrównoważony rozwój stał się kulturowym, naukowym i technicznym imperatywem XXI wieku. Mantrą zrównoważonego rozwoju jest zaspokajanie potrzeb terażniejszości bez narażania zdolności przyszłych pokoleń do zaspokajania ich własnych potrzeb. W przypadku chemii zrównoważony rozwój jest rozumiany jako wdrażanie zielonej chemii. Przez większość dziesięcioleci XX wieku przemysł chemiczny był postrzegany przez wielu jako brudny i zanieczyszczający środowisko. W przemyśle poczyniono ogromne postępy w celu oczyszczenia procesów

W tym rozdziale przedstawiamy koncepcje zielonej chemii. W ostatnich dziesięcioleciach przemysł chemiczny przyjął zasady zielonej chemii, dążąc do tego, by być bardziej zrównoważonym środowiskowo i opłacalnym ekonomicznie. Zasady zielonej chemii mają również zastosowanie do chemii w skali laboratoryjnej, choć czasami w tym kontekście są mniej brane pod uwagę. W tym rozdziale dokonujemy przeglądu zasad przewodnich, na których opiera się zielona chemia. Zasady te obejmują kwestie od wydajności reakcji, produkcji odpadów, poszukiwania alternatywnych i bezpieczniejszych rozpuszczalników, po projektowanie mniej niebezpiecznych produktów i produktów ubocznych oraz z natury bezpieczniejszych procesów. Podchodzimy do koncepcji zielonej chemii z punktu widzenia chemii nieorganicznej i dostrzegamy ważną rolę niektórych związków nieorganicznych w ułatwianiu bardziej ekologicznych procesów.

i zminimalizowania wpływu na środowisko i zasoby naturalne. Ruch zielonej chemii przenosi te zmiany na wyższy poziom i projektuje zrównoważone praktyki w procesach chemicznych. Motywacje wdrażania zasad zielonej chemii nie są całkowicie altruistyczne; wiele innowacji wynika ze zmian legislacyjnych i presji ekonomicznej. Bardziej ekologiczne procesy chemiczne są niezmiennie bardziej opłacalne ekonomicznie dzięki niższym kosztom energii, mniejszej ilości przetwarzanych odpadów, mniejszemu zużyciu energii i niższym kosztom kapitałowym.

Rysunki oznaczone symbolem  w podpisie można znaleźć online jako interaktywne struktury 3D. Wpisz następujący adres URL w przeglądarce, dodając odpowiedni numer rysunku: [www.chemtube3d.com/weller7/\[numer rozdziału\]\[numer rysunku\]](http://www.chemtube3d.com/weller7/[numer rozdziału][numer rysunku]). Na przykład, dla rysunku 3 w rozdziale 7 wpisz

www.chemtube3d.com/weller7/7F03. Wiele z **ponumerowanych struktur** można również znaleźć online jako interaktywne struktury 3D: odwiedź [www.chemtube3d.com/weller7/\[numer rozdziału\]](http://www.chemtube3d.com/weller7/[numer rozdziału]), aby uzyskać dostęp do wszystkich zasobów 3D uporządkowanych według rozdziałów.

Dwanaście zasad

Zielona chemia jest dobrze opisana przez 12 zasad zielonej chemii, które zostały zaproponowane przez Anastasa i Warnera w 1998 roku. W tym rozdziale dokonamy przeglądu każdej z 12 zasad i przyjrzymy się im na przykładach z chemii nieorganicznej.

25.1 Zapobieganie

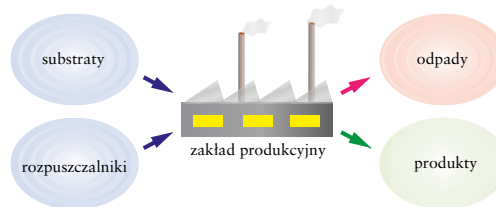
KLUCZOWY PUNKT Pierwszą zasadą zielonej chemii jest to, że lepiej jest zapobiegać wytwarzaniu odpadów, niż być zmuszonym do ich przetwarzania.

Wiele procesów chemicznych jest z natury bardzo marnotrawnych – czasami wytwarza się w nich znacznie większą masę odpadów niż wartościowych produktów (rys. 25.1). Pierwsza zasada zielonej chemii mówi, że unikanie wytwarzania odpadów jest korzystne w porównaniu z wysiłkiem i kosztami związanymi z oczyszczaniem lub oddzielaniem wszelkich wytworzonych odpadów. Stopień marnotrawstwa chemicznego mierzy się za pomocą współczynnika E:

współczynnik E = masa odpadów/masa produktu (25.1)

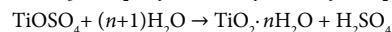
Współczynnik E jest łatwy do zmierzenia, ponieważ każdy zakład produkcyjny wie, ile materiału wchodzi i ile wychodzi w postaci odpadów i produktów. Wartości współczynników E różnią się ogromnie, od przemysłu rafinacji ropy naftowej z wartościami współczynników E około 0,1 do przemysłu farmaceutycznego z wartościami w zakresie 10–1000 (tab. 25.1). Ekonomia tych branż w dużym stopniu wyjaśnia te wartości. Marże zysku są niewielkie w przemyśle rafinacji ropy naftowej, wiele wysiłku włożono więc w zmniejszenie ilości odpadów i znalezienie alternatywnych zastosowań dla produktów ubocznych. W przeciwieństwie do tego marże zysku są wysokie w przemyśle farmaceutycznym, gdzie nacisk kładziony jest bardziej na wytwarzanie wysokiej jakości produktu końcowego niż na minimalizację ilości odpadów. Współczynniki E nie uwzględniają jednak rozpuszczalników pochodzących z recyklingu, ani ponownego wykorzystania katalizatorów.

Przykładem zapobiegania powstawaniu odpadów w chemii nieorganicznej jest produkcja pigmentu tlenku tytanu(IV). Tlenek tytanu(IV) jest najczęściej stosowanym

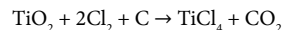


RYSUNEK 25.1 Produkcja odpadów w przemyśle chemicznym

białym pigmentem na świecie (podrozdz. 24.17) i jest wytwarzany na masową skalę zarówno w procesie z wykorzystaniem siarczanów, jak i chlorków. W starszym procesie produkcji, z wykorzystaniem siarczanu, TiO_2 wytwarza się z tańszej rudy ilmenitu (FeTiO_3) lub żużla tytanowego jako materiału wyjściowego. Jednym z kluczowych etapów procesu produkcyjnego jest trawienie przygotowanej rudy stężonym kwasem siarkowym(VI), a następnie hydroliza w celu uzyskania uwodnionej formy TiO_2 :



W wyniku tego procesu można otrzymać 3–4 tony odpadów TiOSO_4 i FeSO_4 oraz 8 ton rozcieńczonego kwasu siarkowego na tonę wyprodukowanego TiO_2 . Odpady stale można sprzedać do wykorzystania w procesie uzdatniania wody i do produkcji materiałów budowlanych, a kwas siarkowy(VI) można odzyskać i poddać recyklingowi, ale dodatkowe etapy związane z ich izolacją są oczywiście kosztowne, energochłonne i niewygodne. Proces produkcji z wykorzystaniem siarczanów jest coraz częściej zastępowany procesem z wykorzystaniem chlorków, w którym wykorzystuje się drogą rudę rutil TiO_2 do produkcji TiO_2 . W tym procesie ruda jest przekształcana w TiCl_4 przez ogrzewanie w gazowym chlorze w obecności węgla.



TiCl_4 jest następnie poddawany reakcji z tlenem w celu utworzenia pigmentu i regeneracji gazowego Cl_2 , który z kolei jest poddawany recyklingowi:

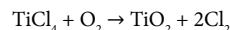


TABELA 25.1 Typowe wartości współczynnika E dla różnych branż przemysłowych

Rodzaj przemysłu	Roczna produkcja/tony	Wartość współczynnika E	Roczna produkcja odpadów/tony
Rafinacja ropy naftowej	10^6 – 10^8	<0,1	< 10^5 do 10^7
Masowe substancje chemiczne	10^4 – 10^6	<1–5	10^4 do $5 \cdot 10^6$
Drobne substancje chemiczne	10^2 – 10^4	5 do >50	500 do >500 000
Farmaceutyczny	10 – 10^3	25 do >100	250 do >100 000

Proces z wykorzystaniem chlorków został opracowany w latach 1950. i był postrzegany jako mający mniejszy wpływ na środowisko niż proces z wykorzystaniem siarczanów. Został on opracowany częściowo w odpowiedzi na ogromne ilości odpadów wytwarzanych podczas starszego procesu. Jednak pomimo wyeliminowania odpadów stałych proces z wykorzystaniem chlorków wytwarza około 1 tony CO_2 na każde 2 tony TiO_2 . Proces ten został wprowadzony w czasach, gdy CO_2 nie był uważany za zanieczyszczenie lub gaz cieplarniany, jak ma to miejsce obecnie. W 2000 roku opatentowano proces Altair do produkcji TiO_2 . Ten opatentowany proces opiera się na trawieniu taniej rudy ilmenitu w stężonym kwasie solnym, a następnie ekstrakcji rozpuszczalnikami i hydrolizie natryskowej w celu wytworzenia hydratu TiO_2 , który jest z kolei kalcynowany w celu wytworzenia pigmentu TiO_2 . Powstające odpady w postaci chlorków i tlenków żelaza są poddawane recyklingowi. Proces ten uważany jest za najbardziej ekologiczny z trzech wymienionych. Jednak proces ten nie jest obecnie powszechnie stosowany, ponieważ może być stosowany tylko na podstawie licencji i jest głównie wykorzystywany do produkcji wysokiej jakości nanocząsteczkowego TiO_2 , który jest stosowany w filtrach przeciwsłonecznych o wysokim współczynniku i jako fotokatalizator (podrozdz. 25.9c).

Przykład 25.1 Obliczanie wartości współczynników E

Na podstawie danych podanych w tekście oblicz współczynnik E dla produkcji TiO_2 w procesie z wykorzystaniem siarczanów.

Odpowiedź Zakładamy, że na tonę TiO_2 przypada 3,5 tony odpadów TiOSO_4 i FeSO_4 oraz 8 ton rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI). Wykorzystując równ. (25.1), otrzymujemy $E = 11,5/1 = 11,5$. Chociaż w procesie wytwarza się dużo odpadów, widzimy, że nie jest on tak marnotrawny jak wiele innych procesów przemysłowych.

Sprawdź, czy umiesz 25.1 1,3,5-Benzenotriol jest półproduktem w produkcji farmaceutyków i materiałów wybuchowych. W produkcji 1 kg 1,3,5-benzenotriolu powstaje 40 kg odpadów stałych, zawierających $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, NH_4Cl , FeCl_2 i KHSO_4 . Czy współczynnik E tego procesu sugeruje, że ten poziom odpadów może być lepiej tolerowany przez przemysł chemiczny lub farmaceutyczny?

25.2 Ekonomika atomowa

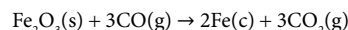
KLUCZOWY PUNKT Druga zasada zielonej chemii mówi, że metody syntezy powinny być zaprojektowane tak, aby zmaksymalizować włączenie do produktu końcowego wszystkich materiałów użytych w procesie.

Ekonomika atomowa jest jedną z najważniejszych koncepcji w zielonej chemii i wskazuje wydajność reakcji

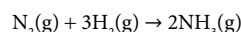
chemicznej pod względem konwersji materiałów wyjściowych w produkty. W idealnej reakcji wszystkie atomy materiałów wyjściowych są obecne w produkcie. Ekonomikę atomową określa równanie

$$\text{ekonomika atomowa}(\%) = \frac{\text{masa cząsteczkowa żadanego produktu}}{\text{suma mas cząsteczkowych wszystkich substratów}} \cdot 100 \quad (25.2)$$

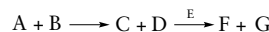
Wydajne reakcje mają dużą wartość ekonomiki atomowej, wytwarzają niewiele odpadów i są postrzegane jako zrównoważone środowiskowo. Ekonomiki atomowej nie należy mylić z wydajnością, ponieważ procentowa wydajność nie wskazuje ilości odpadów lub wytworzonych produktów ubocznych. Ekonomika atomowa może być mała nawet przy wysokiej wydajności. Przykładem może być produkcja stali w wielkim piecu:



Jeśli założymy, że zaczynamy od 1 mola Fe_2O_3 (160 g) i produkujemy 2 mole Fe (112 g), to wydajność wyniesie 100%. Jednak ekonomika atomowa wyniesie tylko $112/(160 + 84) \cdot 100 = 45,9\%$, co wyraźnie nie jest tak wydajne, jak mogłoby być. W rzeczywistości reakcje typu $A + B \rightarrow C + D$, w których C lub D to pożądane produkty, zazwyczaj mają słabą ekonomikę atomową. Reakcje typu $A + B \rightarrow C$ są znacznie bardziej pożądane i wydajne. Na przykład, synteza amoniaku



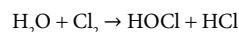
ma ekonomikę atomową $34/(28 + 6) \cdot 100$, czyli 100%. W przypadku wieloetapowej reakcji, takiej jak

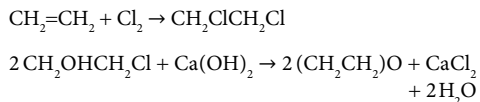


w której F jest pożądanym produktem, ekonomika atomowa jest określona stosunkiem masy cząsteczkowej F do sumy mas cząsteczkowych A, B i E.

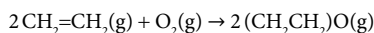
Należy pamiętać, że obliczenia ekonomiki atomowej nie uwzględniają rozpuszczalników, stechiometrii reagentów, reagentów, które nie są włączone do produktu, ani katalizatorów. Obliczenia ekonomiki atomowej dają jednak bardzo proste wskazanie względnej ekologiczności procesu. Wysoka ekonomika atomowa jest zawsze lepsza niż niska.

Katalizatory odgrywają kluczową rolę w zwiększaniu ekonomiki atomowej reakcji. Drogi katalityczne zazwyczaj obejmują mniej etapów reakcji, większą selektywność i regenerację katalizatora. Na przykład, obecnie przestarała, niekatalityczna metoda przemysłowej produkcji tlenku etylenu (CH_2CH_2)O, którego każdego roku na całym świecie produkuje się ponad 15 milionów ton, była wieloetapowym procesem z ekonomiką atomową wynoszącą 26% — powstawało 3,5 kg odpadów CaCl_2 na 1 kg wyprodukowanego tlenku etylenu.





Obecnie stosowana jest wyłącznie metoda katalityczna. Wykorzystuje się w niej heterogeniczny katalizator srebrny w jednoetapowej reakcji addycji tlenu do etenu z ekonomiką atomową na poziomie 100%:



Przykład 25.2 Obliczanie ekonomiki atomowej

Gdy 2 g sproszkowanego magnezu poddano reakcji z rozcieńczonym kwasem azotowym(V), wyizolowanym produktem było 5,67 g azotanu(V) magnezu. Oblicz wydajność i ekonomikę atomową tej reakcji.

Odpowiedź Równanie reakcji to $\text{Mg} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2$. 2 g Mg to 0,082 mola Mg. Teoretyczna wydajność reakcji otrzymywania $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ wynosi zatem 0,082 mola $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ lub 12,16 g. Dlatego wydajność $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 = \frac{5,67}{12,16} \cdot 100 = 46,6\%$.

Ekonomika atomowa dana jest ułamkiem $\frac{148,3}{24,3+2(63)} \cdot 100 = 98,7\%$. W tym przykładzie wydajność jest dość niska. Jednak ekonomika atomowa jest wysoka, ponieważ jedynymi atomami, które nie zostaną włączone do produktu, są atomy wodoru o małej masie cząsteczkowej.

Sprawdź, czy umiesz 25.2 Krzem dla przemysłu elektronicznego jest otrzymywany z krzemionki, SiO_2 , w procesie redukcji wysokotemperaturowej węglem w piecu łukowym: $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$. Oblicz ekonomikę atomową tej reakcji.

25.3 Mniej niebezpieczne specje chemiczne

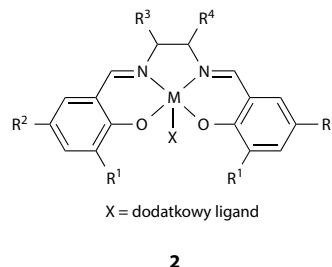
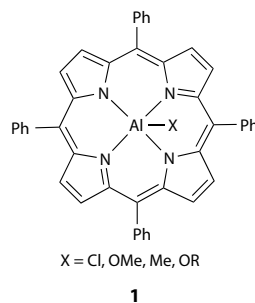
KLUCZOWY PUNKT Trzecia zasada zielonej chemii mówi, że wszędzie tam, gdzie jest to możliwe, syntezy powinny być zaprojektowane tak, aby wykorzystywać i wytwarzać substancje, które powodują niewielkie szkody dla zdrowia ludzkiego lub środowiska.

Eliminacja cząsteczek, które są niebezpieczne dla zdrowia ludzkiego lub szkodliwe dla środowiska, jest jedną z głównych zasad zielonej chemii. Chemicy czasami syntezują toksyczne lub biologicznie aktywne cząsteczki, takie jak niektóre farmaceutyki lub pestycydy, lub wykorzystują toksyczne lub niebezpieczne substraty w syntezie nowej cząsteczki. Przemysł chemiczny poczynił jednak ogromne postępy w modyfikowaniu metod syntezy, tak aby używać lub produkować mniej niebezpiecznych substancji. Na przykład poliwęglany to rodzina termoplastycznych polimerów, które są wytrzymałe i przezroczyste oraz wykorzy-

stywane w różnych dziedzinach, w tym w przemyśle budowlanym. Poliwęglany mogą być syntezowane z użyciem prekursorów dichloru karbonylu, COCl_2 , lub węglanu dimetylu, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$. Dichlorek karbonylu jest wytwarzany z niebezpiecznego monotlenku węgla i gazowego chloru i sam w sobie jest toksyczny. Mniej niebezpieczny węglan dimetylu jest wytwarzany w reakcji metanolu z monotlenkiem węgla i tlenem w fazie ciekłej, a zatem jest to znacznie łagodniejsza metoda. Inna metoda otrzymywania poliwęglanów opiera się na kopolimeryzacji ditlenku węgla z epoksydem:



Wykorzystanie CO_2 w tej reakcji oznacza zastąpienie węglanu dimetylu syntezowanego z metanolu i gazu syntezowego odnawialnym CO_2 . Występuje również jednoczesny spadek poziomu CO_2 w atmosferze, chociaż skala tej produkcji prawdopodobnie nie doprowadzi do znacznego jego obniżenia. Ta katalizowana reakcja polimeryzacji jest przeprowadzana w niektórych instalacjach wychwytywania i składowania ditlenku węgla (CCS — ang. *carbon capture and storage*) w elektrowniach (Ramka 14.6). Wszystkie homogeniczne katalizatory tej reakcji zawierają specje M(III) i są oparte na strukturze porfiryny (1) lub salenu (2). Katalizatory są wyjątkowo odporne na zatrucie zanieczyszczeniami zawartymi w wychwyconym CO_2 , w tym wodą, CO i N_2 .



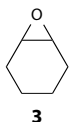
Przykład 25.3 Wychwytywanie ditlenku węgla z atmosfery

Jednym z epoksydów powszechnie stosowanych w syntezie poliwęglanu przez kopolimeryzację z CO₂ jest tlenek cyklopropenu. Oblicz procent masy powstałego polimeru, która wynika z wychwyconego CO₂.

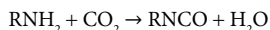
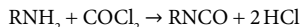


Odowiedź Reakcja kopolimeryzacji została przedstawiona powyżej. Masa molowa jednej powtarzalnej jednostki wynosi 102 g mol⁻¹, z czego 44 g mol⁻¹ pochodzi z CO₂. Dlatego 43,1% masy polimeru jest syntezowane z wychwyconego CO₂.

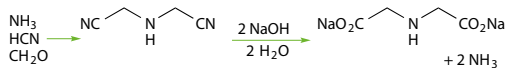
Sprawdź, czy umiesz 25.3 Oblicz procent masowy polimeru powstałego w wyniku kopolimeryzacji CO₂ z tlenkiem cykloheksenu (**3**), który pochodzi z wychwyconego CO₂.



Stosowanie dichloroku karbonylu zostało również wyeliminowane z syntezy polimerów poliuretanowych, które są wykorzystywane do produkcji sztywnych pianek i wytrzymałych przedmiotów, takich jak koła i opony. Nowa metoda opracowana przez Monsanto zastąpiła dichlorek karbonylu w syntezie prekursorów izocyjanianowych ditlenkiem węgla. Dodatkową zaletą nowej metody jest to, że jej produktem ubocznym jest woda, a nie kwas solny.



Firma Monsanto syntezuje iminodiocjan sodu do produkcji środka chwastobójczego Roundup®. Wcześniej firma Monsanto stosowała metodę wykorzystującą cyjanowodor, kwas solny, formaldehyd i amoniak:



W metodzie tej wytwarza się również 7 kg odpadów na każdy 1 kg produktu i jest ona egzotermiczna, co prowadzi do możliwości niekontrolowanej reakcji. Oczywiście wszystkie odczynniki biorące udział w tej syntezie są niebezpieczne, ale cyjanowodor jest silnie toksyczny i powinien zostać wyeliminowany z użycia, jeśli to w ogóle możliwe. Firma Monsanto właśnie to osiągnęła, opracowując alternatywną metodę, opartą na katalizowanym miedzią odwodornieniu dietanoloaminy:



Ta nowa reakcja pozwala uniknąć stosowania cyjanowodoru, formaldehydu, kwasu solnego i amoniaku. Jest również endotermiczna, a więc nawet jeśli wymagany jest wkład energii, w przypadku przemysłowej produkcji na dużą skalę pozwala uniknąć ryzyka niekontrolowanej reakcji. Reakcja ma również mniej etapów, jest bardziej wydajna, a otrzymany produkt jest tak wysokiej jakości, że dalsze oczyszczanie jest zbędne.

Zastąpienie niebezpiecznych substancji chemicznych mniej niebezpiecznymi wydaje się stosunkowo prostym sposobem na zapewnienie większej ekonomiczności procesu. Jednak wpływ procesu chemicznego na środowisko można właściwie ocenić jedynie za pomocą środowiskowej analizy cyklu życia (LCA – ang. *life cycle analysis*). LCA ocenia wpływ wytwarzania produktu od początku do końca i obejmuje zapotrzebowanie na energię, surowce, proces produkcyjny, reaktory, rozpuszczalniki, przetwarzanie wszelkich odpadów lub produktów ubocznych oraz utylizację produktu pod koniec jego okresu użytkowania. Dopiero po przeprowadzeniu takiej analizy można ocenić rzeczywisty wpływ procesu lub produktu na środowisko.

25.4 Projektowanie bezpieczniejszych substancji chemicznych

KLUCZOWY PUNKT Produkty chemiczne należy projektować tak, aby spełniały pożądaną funkcję, minimalizując jednocześnie toksyczność.

Historia syntezy toksycznych substancji chemicznych w ciągu ostatniego stulecia w znacznym stopniu wpłynęła na reputację chemii wśród ogółu społeczeństwa. Skutki stosowania niesławnych przykładów, takich jak talidomid i DDT, znacznie zwiększyły jednak wiedzę społeczności naukowej na temat toksyczności dla ludzi i środowiska, a tym samym doprowadziły do dążenia, aby produkcja cząsteczek, które wykazują funkcjonalność, była prowadzona przy jednoczesnym minimalizowaniu szkodliwych jej skutków. Jednym z przykładów rzadkiej sytuacji, w której cały przemysł chemiczny pracował w celu rozwiązania problemu środowiskowego, było poszukiwanie zamienników chlorofluorowęglowodorów (CFC). Do lat 70. XX wieku CFC były szeroko stosowane jako czynniki chłodnicze i propelenty (podrozdz. 17.4), dopóki nie stwierdzono, że zubożają one warstwy ozonu atmosferycznego (Ramka 17.2). Przemysł chemiczny współpracował w celu znalezienia mniej szkodliwych dla środowiska zamienników CFC i dość szybko opracował wodorofluorowęglowodory (HFC), takie jak najczęściej stosowany CF₃CH₂F. Jednak mimo że HFC nie niszczą warstwy ozonowej, są gazami cieplarnianymi o sile działania wielokrotnie większej niż CO₂. HFC są bardzo trwałe i utrzymują się

w atmosferze do 50 lat, stanowiąc długotrwałe zagrożenie dla środowiska. W ten sposób rozwój, który zapewnił rozwiązanie jednego problemu środowiskowego, nieumyślnie zaostriżył inny. W zastosowaniach takich jak systemy klimatyzacji samochodowej i przemysłowe urządzenia chłodnicze HFC są obecnie zastępowane przez NH_3 i CO_2 .

25.5 Bezpieczniejsze rozpuszczalniki i środki pomocnicze

KLUCZOWY PUNKT W miarę możliwości należy unikać stosowania substancji pomocniczych w układach, a gdy są one stosowane, powinny być nieszkodliwe.

Rozpuszczalniki są szeroko stosowane w chemii i wiele procesów chemicznych nie mogłoby się bez nich obyć. Jednak rozpuszczalniki są często toksyczne, łatwopalne lub lotne, a w takich przypadkach znalezienie bezpieczniejszych zamienników jest koniecznością. Rozpuszczalniki są również odpowiedzialne za znaczną część energii zużywanej podczas syntezy chemicznej. Muszą być podgrzewane, filtrowane, destylowane, zwracane, pompowane, a najlepiej odzyskiwane i poddawane recyklingowi. Dlatego bardzo pożądanym jest znalezienie metod syntezy, które nie wymagają rozpuszczalników lub wymagają ich niewielkiej ilości. Jednym z podejść do problemu stosowania rozpuszczalników jest projektowanie reakcji bezrozpuszczalnikowych, w których same substraty służą jako rozpuszczalnik lub w których substraty są adsorbowane na stałej powierzchni, takiej jak materiał gliniasty.

Substancje pomocnicze to dodatkowe substancje dodawane do reakcji, często w celu ułatwienia oddzielenia produktów od rozpuszczalników. Mogą to być ciała stałe, ciecze lub gazy i mogą wspomagać kompleksowanie, strącanie lub adsorpcję. Substancje te mogą być toksyczne lub szkodliwe dla środowiska i mogą wymagać odzysku i recyklingu. Unikanie stosowania substancji pomocniczych może zminimalizować kwestie bezpieczeństwa i zmniejszyć zużycie energii.

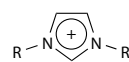
Jedną z branż, która poczyniła znaczne postępy w ograniczaniu stosowania szkodliwych rozpuszczalników, jest przemysł farbiarski, choć głównie w odpowiedzi na zmiany w przepisach. Farby do użytku domowego i przemysłowego zazwyczaj składają się z nieorganicznego pigmentu, żywicy polimerowej wiążącej cząsteczki pigmentu i przylegającej do malowanej powierzchni oraz rozpuszczalnika. Jeszcze kilkadziesiąt lat temu rozpuszczalniki stosowane w farbach były w przeważającej mierze organiczne, zazwyczaj toluen, ksylen, terpentyna lub keton metylo-etylowy. Te lotne rozpuszczalniki parowały podczas suszenia, wytwarzając silny zapach i często wywołując mdłości. Przemysł zainwestował znaczne środki w wyeliminowanie tych lotnych rozpuszczalników organicznych z wielu farb i zastąpił je wodą. Oczywiście receptury musiały ulec zmianie, aby zapewnić utrzymanie

wydajności i utrzymanie składników w stanie rozproszonym w rozpuszczalniku.

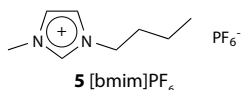
Płyny nadkrytyczne zastępują rozpuszczalniki organiczne w wielu procesach chemicznych i dlatego są klasyfikowane jako ekologiczne rozpuszczalniki, mimo że prowadzenie procesów w stanie nadkrytycznym może wymagać więcej energii. Nadkrytyczny CO_2 (scCO_2 – ang. *supercritical* CO_2) jest stosowany jako rozpuszczalnik ekstrakcyjny (podrozdz. 5.15f). Wyekstrahowane specje są następnie izolowane przez usunięcie scCO_2 w wyniku zmniejszania ciśnienia, co eliminuje potrzebę etapu destylacji i oszczędza energię. CO_2 uwalniany do atmosfery podczas tego procesu nie wnosi udziału do wypadkowego poziomu gazów cieplarnianych, ponieważ jest izolowany jako produkt uboczny przemysłu, zazwyczaj browarniczego. scCO_2 jest coraz częściej wykorzystywany do ekstrakcji na małą i średnią skalę w przemyśle spożywczym i perfumeryjnym, na przykład do dekofeinizacji kawy i ekstrakcji olejków eterycznych. Jest on również wykorzystywany do usuwania tłuszczu z chipsów ziemniaczanych w celu produkcji chipsów o małej zawartości tłuszczu oraz do ekstrakcji olejów roślinnych z białka sojowego. Zastępuje również chlorowane rozpuszczalniki w pralniach chemicznych.

Woda w stanie nadkrytycznym, scH_2O , jest stosowana do oczyszczania wody i ścieków, ponieważ wiele związków organicznych łatwo utlenia się w scH_2O . Wysokotemperaturowe utlenianie odpadów wodą jest powszechne, ale scH_2O utlenia większą liczbę związków i znacznie przyspiesza oczyszczanie. Większość związków organicznych ulega całkowitemu utlenieniu w scH_2O w ciągu dwóch minut. Została ona również wykorzystana do dekontaminacji gleby zaimpregnowanej odpadami przemysłowymi, takimi jak poliaromatyczne węglowodory i polichlorowane bifenyle.

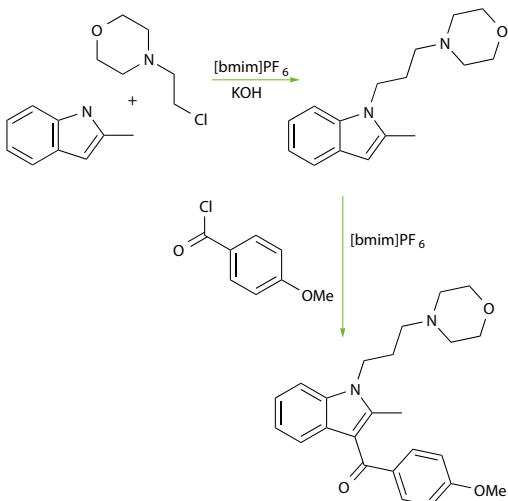
Ciecze jonowe to materiały jonowe, które są ciekłe w temperaturze zbliżonej do pokojowej z powodu słabego upakowania jonów. Ciecze jonowe są zwykle otrzymywane z kationów 1,3-dialkylimidazoliowych (**4**) z przeciwnymi, takimi jak PF_6^- , BF_4^- i CF_3SO_3^- . Układy te mają temperaturę topnienia niższą (a często znacznie niższą) niż 100°C , mogą mieć bardzo dużą lepkość i praktycznie zerową prężność par. Właściwości takie jak lepkość i temperatura topnienia mogą być regulowane przez modyfikację długości łańcucha alkilowego lub stosunku kationu do anionu. Gęstość i lepkość różnią się w zależności od anionu. Gęstość zmienia się w kolejności $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, a lepkość zmienia się w odwrotnej kolejności. Wiele cieczy jonowych jest trwałych do temperatury około 300°C , dzięki czemu nadają się do syntez w wysokich temperaturach. Są one niemieszalne z wodą i rozpuszczalnikami organicznymi, są więc bardzo przydatne do ekstrakcji w układzie ciecze–ciecz.



4

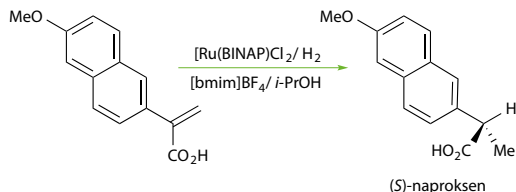


Przykładem reakcji, w której ciecz jonowa jest stosowana jako rozpuszczalnik, jest synteza leku przeciwpalnego, prawadoliny. Reakcja, którą przeprowadza się w [bmim]PF₆ (**5**) (heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy) w temp. 150 °C, ma wysoką wydajność produktu, który jest łatwo izolowany, a rozpuszczalnik jest regenerowany:



Ciecze jonowe znajdują również zastosowanie jako rozpuszczalniki w reakcjach katalizowanych homogenicznie (podrozdz. 2.14 i 25.9), ponieważ katalizator jest rozpuszczalny w cieczy jonowej i może być łatwo wyizolowany i ponownie użyty. Dzięki temu wiele zalet katalizy heterogenicznej można uzyskać w układach jednorodnych. Jeśli katalizatory są preferencyjnie rozpuszczalne w ciekłej fazie jonowej (podrozdz. 5.15e) (na przykład przez przekształcenie ich w jony), do ekstrakcji produktów organicznych można użyć niemieszających się rozpuszczalników organicznych. Jako przykład rozważmy hydroformylowanie alkenów przez katalizator Rh z ligandami fosfinowymi (podrozdz. 22.29). Gdy zastosowanym ligandem jest tryfenylofosfina, katalizator jest ekstrahowany z cieczy jonowej wraz z produktami. Jednakże, gdy jako ligand stosowana jest jonowa sulfonowana tryfenylofosfina, katalizator pozostaje w cieczy jonowej, a oddzielenie produktu od katalizatora jest całkowite. Należy pamiętać, że jonowa faza ciepla nie zawsze jest niereaktywna i może wywoływać alternatywne reakcje.

Przykładem zastosowania cieczy jonowej jako rozpuszczalnika jest synteza niesteroidowego leku przeciwpalnego Naproksenu. Lek ten jest syntezowany przez asymetryczne uwodornienie katalizowane przez [Ru(BINAP)Cl₂] (podrozdz. 22.6) w [bmim]BF₄, co umożliwia łatwe oddzielenie produktu z dużą przewagą enancjomeru (S):

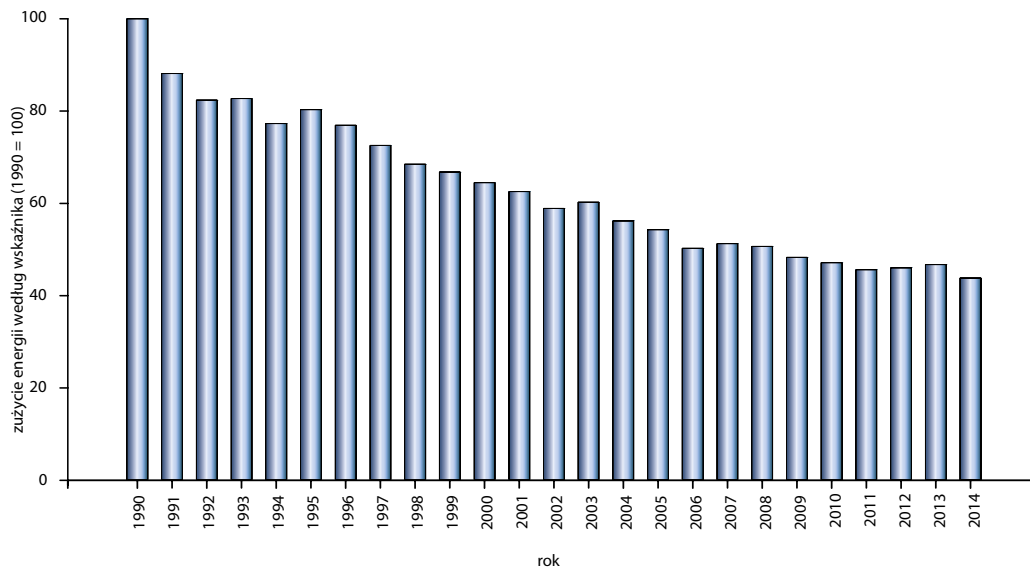


25.6 Projektowanie pod kątem efektywności energetycznej

KLUCZOWE PUNKTY Należy rozważyć i zminimalizować wpływ energetycznych wymagań procesów chemicznych na środowisko i gospodarkę. Reakcje powinny być przeprowadzane w temperaturze i ciśnieniu otoczenia, gdy tylko jest to możliwe.

Produkcja substancji chemicznych na dużą skalę w przemyśle chemicznym może być bardzo energochłonna, ponieważ wymaga wielu etapów, ogrzewania i wysokich ciśnień. Nawet chemia na skalę laboratoryjną może być bardzo energochłonna. Roztwory są podgrzewane lub poddawane refluksowi, rozpuszczalniki są destylowane i poddawane recyklingowi, a produkty są izolowane. Niektóre reakcje wymagają wkładu energii do napędzania reakcji chemicznej, na przykład w elektrolizie. Ta zasada zielonej chemii wzywa chemików do wzięcia odpowiedzialności za wpływ, jaki zapotrzebowanie reakcji na energię ma na środowisko, i do podjęcia próby zaprojektowania reakcji, które zminimalizują ten wpływ. Chemicy powinni brać pod uwagę konsekwencje energetyczne w taki sam sposób, w jaki starają się zmaksymalizować wydajność lub zminimalizować liczbę etapów syntezy. Większość zużywanej energii jest nadal generowana z paliw kopalnych lub jądrowych, ze wszystkimi związanymi z tym konsekwencjami dla środowiska i zasobów. Najnowsze dane Międzynarodowej Agencji Energii Odnawialnej wskazują, że globalny przemysł chemiczny i petrochemiczny zużywa (30–40) · 10¹⁸ J rocznie. Dla porównania, całkowite zużycie energii w USA wynosi 95 · 10¹⁸ J rocznie. Liczba ta jest tak duża ze względu na bardzo wysokie temperatury robocze większości procesów przemysłowych. Z pewnością przemysł chemiczny wziął pod uwagę tę zasadę i poczynił realne oszczędności w zużyciu energii w ciągu ostatnich trzydziestu lat (rys. 25.2), zmniejszając zużycie energii przy jednoczesnym zwiększeniu wydajności.

Zasada ta jest dobrze zilustrowana dwoma procesami, które już omówiliśmy. Przemysłowa produkcja pigmentu ditlenku tytanu odbywa się w procesie z wykorzystaniem siarczanów lub chlorków (podrozdz. 25.1). Proces z wykorzystaniem siarczanów zużywa pięć razy więcej energii niż proces z wykorzystaniem chlorków, głównie ze względu na potrzebę odparowania dużych ilości roztworu wodnego w celu odzyskania odpadowych siarczanów tytanu i żelaza. Jest to kolejny powód, dla którego proces z wykorzystaniem chlorków stał się szerzej stosowany niż



RYSUNEK 25.2 Energochłonność europejskiego przemysłu chemicznego w latach 1990–2014. Energochłonność jest definiowana jako nakład energii na jednostkę substancji chemicznych. 1990 = 100 [Dane z Cefic, *Facts and Figures*, 2016.]

proces z wykorzystaniem siarczanów. W procesie Habera syntezy amoniaku (podrozdz. 25.9b) wykorzystuje się katalizator w celu obniżenia energii aktywacji reakcji. Niekatalizowana reakcja wymaga temperatury ponad 3000 °C, ale współczesna produkcja jest jedną z najbardziej energooszczędnych syntez chemicznych na dużą skalę. Jednak nawet proces katalizowany wymagał podwyższonej temperatury 400–500 °C i ciśnienia 200–250 atm. W naturze enzym nitrogenaza przekształca N_2 w amoniak bez potrzeby stosowania ciśnienia lub ciepła, ale na każdy mol N_2 przekształcony w NH_3 zużywa się 16 moli ATP. Proces biologiczny nie jest zatem zbyt wydajny, ale zapewnia drogę do powstania NH_3 w temperaturach występujących w układach biologicznych. Podejmowane są intensywne wysiłki, aby zrozumieć, w jaki sposób aktywne miejsca nitrogenazy i innych enzymów katalizują ważne reakcje przy użyciu powszechnie dostępnych metali i łagodnych warunków (podrozdz. 26). Biomimikra prawdopodobnie odegra ważną rolę w przyszłym rozwoju katalizatorów. Produkcja glinu jest jednym z najbardziej energochłonnych procesów przemysłowych, ponieważ obejmuje elektrolizę stopionego boksytu (podrozdz. 13.4). Aby zmniejszyć zapotrzebowanie na energię w tym procesie, huty aluminium były zwykle budowane w pobliżu źródeł taniej i obfitej energii wodnej, takich jak Lochaber w Szkocji i Bell Bay na Tasmanii. Strategia ta nie zmniejsza zużycia energii, ale zmniejsza koszty.

Ultradźwięki i mikrofałe coraz częściej znajdują zastosowanie w syntezie chemicznej. Częstotki ulegają wzbudzeniu w promieniowaniu mikrofalowym i generowane jest ciepło. Gdy przegrzanie odbywa się w zamkniętym

naczyniu pod wysokim ciśnieniem, reakcje, które normalnie mogą trwać godzinami, można zakończyć w ciągu kilku minut. Na przykład synteza barwników ftalocyjaninowych z metalami przejściowymi jest zwykle przeprowadzana przez ogrzewanie suchych reagentów w konwencjonalnym piecu lub przez ogrzewanie z rozpuszczalnikiem pod chłodnicą zwrotną (reflaks) przez trzy godziny. Przy użyciu kuchenki mikrofalowej reakcje są zakończone w ciągu pięciu minut. Ultradźwięki powodują gwałtowne zmiany ciśnienia w cieczy, prowadząc do powstawania wnęk lub pęcherzyków. Zapadanie się tych wnęk powoduje fale uderzeniowe w układzie i powstawanie reaktywnych rodników, co może prowadzić do powstawania związków chemicznych nieosiągalnych w konwencjonalnych warunkach. Obróbka ultradźwiękowa $[Mo(CO)_6]$ w obecności siarki prowadzi do tworzenia klastrów MoS_2 w skali nanometrowej, które są wykorzystywane jako katalizator odsiarczania paliw kopalnych.

Wiele procesów chemicznych wytwarza ciepło, które może być wykorzystane zamiast rozpraszać się w bezpośrednim otoczeniu. Na przykład w przemysłowej syntezie amoniaku wytwarzane są energia cieplna i ditlenek węgla. Niektórzy świadomi producenci sprzedają te produkty odpadowe do ogrzewania szklarni, wykorzystywanych przez przemysł uprawy warzyw i owoców. Niektóre branże produkują własną energię elektryczną na miejscu, co pozwala zaoszczędzić na stratach związanych z jej przesyłem.

Ostatecznie efektywność energetyczna procesu chemicznego nie powinna być badana w izolacji, ale jako część szerszej analizy cyklu życia.

25.7 Wykorzystanie surowców odnawialnych

KLUCZOWY PUNKT Jeśli to możliwe, surowce do reakcji i procesów chemicznych powinny być odnawialne.

Ludzie wykorzystali paliwa kopalne i minerały do budowy i zasilania nowoczesnego społeczeństwa. Nie są to zasoby odnawialne i stale się wyczerpują (Ramka 25.1). Ich wykorzystanie przyczynia się również do wzrostu poziomu gazów cieplarnianych w atmosferze. Termin surowce odnawialne odnosi się zazwyczaj do surowców biologicznych. Dytlenek węgla jest usuwany z atmosfery

w procesach fotosyntezy, dzięki czemu rośnie biomasa: drzewa, rośliny uprawne, rośliny i algi. Ta biomasa jest surowcem, który przyczyni się do zasilania przyszłości przez syntezę biopaliw, bioetanolu, biodiesla, polimerów, żywic, celulozy i chemikaliów, przy jednoczesnym obniżeniu poziomu CO_2 w atmosferze. W rzeczywistości prawie każdą materię organiczną można przekształcić w gaz syntezowy, czyli mieszaninę wodoru i tlenku węgla ze śladowymi ilościami ditlenku węgla, przez reforming parowy i procesy termochemiczne. Gaz syntezowy jest następnie uniwersalnym surowcem do syntezy niemal każdego innego związku organicznego (podrozdz. 10.4b).

RAMKA 25.1 Jaka jest rola chemii nieorganicznej w energii odnawialnej?

Energia odnawialna jest definiowana jako energia wytwarzana z zasobów, które same w sobie są odnawialne, takich jak wiatr, światło, pływy, energia geotermalna, fale, a także biomasa i biopaliwa. Zielona chemia powinna dążyć do wykorzystania energii pochodzącej z jednego z tych odnawialnych źródeł. Nie jest to miejsce na wyczerpujący przegląd wszystkich form energii odnawialnej, a rola związków nieorganicznych nie jest dominująca w szybko rozwijającym się sektorze biopaliw. Jednak związki nieorganiczne dostarczają rozwiązań w innych formach energii odnawialnej.

Energia słoneczna nie byłaby możliwa bez istnienia technologii półprzewodnikowej. Energia słoneczna jest generowana, gdy fotony światła padają na panele słoneczne, przekształcając energię świetlną w energię elektryczną przez efekt fotowoltaiczny. Panele słoneczne wykonane są z materiałów półprzewodnikowych, takich jak krzem, arsenek galu i tellurek kadmu (podrozdz. 13.5).

Wodór jest doskonałym paliwem (Ramka 10.2). Opracowanie materiałów zdolnych do odwracalnego magazynowania wodoru ma istotne znaczenie dla praktycznego wdrożenia wodorowych ogniw paliwowych. Źródłem wodoru w ogniwach paliwowych jest często metan, pochodzący z paliw kopalnych. Ogniwa paliwowe wytwarzają energię elektryczną znacznie wydajniej niż na przykład elektrownie węglowe i produkują mniej zanieczyszczeń, takich jak tlenki azotu. Jednak metan pochodzący z takich źródeł jak wysypiska śmieci i oczyszczalnie ścieków jest coraz częściej wykorzystywany, zmniejszając w ten sposób poziom metanu przedostającego się do atmosfery. Wodorek magnezu w postaci nanocząstek jest również wykorzystywany jako źródło wodoru. Wykazuje on odwracalne uwalnianie i pochłanianie wodoru w temperaturze powyżej $300\text{ }^\circ\text{C}$, a jego wydajność zwiększa domieszkowanie TiH_2 . Niektóre związki boru, w tym NaBH_4 , BH_3NH_3 i $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, były również badane jako materiały magazynujące wodór (Ramka 13.1). Ogniwa paliwowe są zwarte, bardzo niezawodne i wykorzystywane w obszarach, takich jak statki kosmiczne i odległe obszary

wiejskie. Ogniwa paliwowe są również wykorzystywane w pojazdach, choć trudność w produkcji i przechowywaniu wodoru na pokładzie może ograniczać ich zastosowanie (Ramka 6.1).

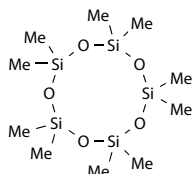
Postępy w technologii produkcji akumulatorów sprawiają, że pojazdy elektryczne stają się rzeczywistością. Większość akumulatorów oparta jest na litie lub jego związkach, a ich mała masa molowa sprawia, że są lekkie w porównaniu, na przykład, z akumulatorami ołowiowymi (Ramka 11.2, podrozdz. 24.6h). W akumulatorach litowych wykorzystuje się związki litu na katodzie. Baterie litowe stosowane w pojazdach elektrycznych są oparte na LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , LiMn_2O_3 i $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ ze względu na ich długą żywotność i bezpieczeństwo. Baterie oparte na LiNiCoAlO_2 i $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ stają się coraz szerzej stosowane ze względu na krótki czas ładowania. Jednak wytwarzane napięcie jest niższe niż w przypadku tradycyjnych akumulatorów litowo-jonowych. Nowe akumulatory Li-S i Na-S, które zawierają lit lub sód w polisiarczkach, zapewniają dużą gęstość energii, krótki czas ładowania i niższe koszty dzięki zastosowaniu stosunkowo taniej siarki (Ramka 11.5). Inną tańszą alternatywą dla akumulatorów litowych są akumulatory niklowo-wodorkowe, które są stosowane w samochodach elektrycznych i zastąpiły akumulatory niklowo-kadmowe w akumulatorach konsumenckich i ręcznym sprzęcie elektronicznym. W tych bateriach katodą jest $\text{NiO}(\text{OH})$, a anodą jest związek międzymetaliczny zawierający cer lub neodym z nikiem, kobaltem, manganem lub glinem. Baterie cynkowo-powietrzne są wykorzystywane do różnych zastosowań, od małych baterii używanych w aparatach słuchowych po duże akumulatory do pojazdów elektrycznych. Są one oparte na anodzie cynkowej i reakcji tlenu z powietrza na katodzie w celu utworzenia jonów wodorotlenkowych.

Chociaż te zastosowania akumulatorów są w większości korzystniejsze niż źródła energii z paliw kopalnych, nie są one zbudowane z zasobów odnawialnych. Ich powszechne stosowanie prowadzi do obaw o dostępność źródeł litu i niektórych lantanowców, takich jak cer i neodym.

Termin surowce odnawialne odnosi się również do surowców, które są odnawialne w ludzkiej skali czasowej. Dytlenek węgla byłby uważany za odnawialny, ponieważ może być wytwarzany na przykład w procesie fermentacji. Metan byłby również uważany za odnawialny, ponieważ jest otrzymywany z różnych źródeł, w tym z jelit dużych ssaków i przez beztlenową fermentację biomasy, taką jak naturalny proces wytwarzania gazu bagiennego. Produkcja metanu jako surowca odnawialnego ma ogromne możliwości, a szereg źródeł biomasy jest w tym zastosowaniu przydatnych, w tym ścieki, odpady komunalne, rośliny odpadowe i odpady z wycinki drzew. Jednak niektóre z tych potencjalnych surowców wymagają znacznej obróbki wstępnej w celu oddzielenia użytecznej biomasy. Wyzwaniem jest również niebezpieczeństwo uwolnienia metanu do atmosfery. Jednym z najbardziej obiecujących źródeł biomasy są wodorosty lub popiół z wodorostów, które wymagają niewielkiej obróbki wstępnej, zapewniają wysoką wydajność energetyczną i nie wymagają wykorzystania cennych gruntów rolnych do ich uprawy, co ma miejsce w przypadku wielu innych surowców.

Szczegółowe omówienie syntezy biopaliw wykracza poza zakres chemii nieorganicznej, ale chemia nieorganiczna ma tutaj do odegrania swoją rolę. Biodiesel jest wytwarzany w procesie transestryfikacji zużytych lub pierwotnych olejów roślinnych i łożu. Proces transestryfikacji jest katalizowany przez KOH, NaOH, CH_3ONa i CH_3OK .

Polimery silikonowe to polimery o szerokim zakresie zastosowań w zależności od ich struktury i masy cząsteczkowej (podrozdz. 14.16). Polimery silikonowe pochodzą z surowców mineralnych, na przykład minerałów krzemianowych i piasku. Chociaż nie są to surowce odnawialne, nie stwarzają one problemów, z jakimi mamy do czynienia w przypadku polimerów pochodzących z paliw kopalnych, takich jak poliuretany, czyli generowania gazów cieplarnianych i przyczyniania się do globalnego ocieplenia. Ciekły silikon, dekametylocyklopentasiloksan (6), jest stosowany jako alternatywa dla rozpuszczalników organicznych, takich jak tetrachloroeten, jako środek do czyszczenia na sucho.



6

25.8 Ograniczenie pochodnych

KLUCZOWY PUNKT W miarę możliwości należy unikać derywatywacji, ponieważ może ona prowadzić do stosowania większej ilości substancji chemicznych, wytwarzania większej ilości odpadów i zużywania większej ilości energii.

Ten podrozdział jest bardzo krótki, co odzwierciedla raczej niedostatek przykładów z chemii nieorganicznej, niż znaczenie tej zasady. Ta zasada zielonej chemii mówi, że liczba etapów reakcji chemicznej powinna być zminimalizowana w celu zmniejszenia ilości wytwarzanych odpadów i zużywanej energii. Derywatywacja może obejmować wykorzystanie grup ochronnych podczas syntezy w celu skierowania reakcji w określonym kierunku. Derywatywacji można w dużej mierze uniknąć, stosując enzymy w syntezie, ponieważ zwykle reagują one tylko z jednym miejscem w cząsteczce, pozostawiając resztę bez zmian. Enzymy zostały omówione w rozdz. 26.

25.9 Kataliza

KLUCZOWY PUNKT Reakcje katalizowane są bardziej wydajne niż reakcje niekatalizowane.

Chemia nieorganiczna, w tym chemia metaloorganiczna (rozdz. 22), wnosi ogromny wkład w rozwój zielonej chemii, ponieważ kompleksy mogą być aktywnymi katalizatorami. Szacuje się, że katalizatory stanowią jedną szóstą wartości wszystkich towarów wytwarzanych w krajach uprzemysłowionych. Jak pokazano w tab. 25.2, 16 z 20 najważniejszych syntetycznych substancji chemicznych w USA jest wytwarzanych bezpośrednio lub pośrednio przez katalizę. Katalizatory odgrywają stale rosnącą rolę w osiągnięciu czystszej środowiska przez, na przykład, niszczenie zanieczyszczeń, rozwój procesów przemysłowych, które są bardziej efektywne z wyższą wydajnością produktu i mniejszą ilością niepożądanych produktów ubocznych, a także w wytwarzaniu czystej energii w ogniwach paliwowych.

Zasady katalizy zostały przedstawione w podrozdz. 2.14, a szczegółowe przykłady zastosowania związków metaloorganicznych w katalizie omówiono w podrozdz. 22.27–22.32. Tutaj rozważamy aspekty ich wykorzystania w przemyśle w celu opracowania bardziej ekologicznych procesów. Katalizatory odgrywają kluczową rolę w zwiększaniu atomowej ekonomiki reakcji, a metody katalityczne zazwyczaj obejmują mniej etapów reakcji, większą selektywność i regenerację katalizatora, zmniejszając w ten sposób ilość odpadów. W przemyśle homogeniczne procesy katalityczne, w których substraty i katalizatory znajdują się w tej samej fazie, oferują wysoką selektywność i są preferowane w przypadku reakcji egzotermicznych, w których ciepło musi być skutecznie rozpraszone. Katalizatory heterogeniczne, w których katalizator i substraty znajdują się w oddzielnych fazach, tolerują wysokie temperatury i szeroki zakres warunków pracy, dając wyższą wydajność z danej ilości katalizatora i czasu reakcji, niż katalizatory homogeniczne działające w niższych temperaturach. Do oddzielenia produktu od katalizatora heterogenicznego nie są potrzebne dodatkowe etapy, co przekłada się na większą wydajność procesów.

TABELA 25.2 Lista 20 najważniejszych syntetycznych substancji chemicznych w USA w 2008 roku (na podstawie masy)

Miejsce	Substancja chemiczna	Proces katalityczny	Miejsce	Substancja chemiczna	Proces katalityczny
1	kwask siarkowy(VI)	utlenianie SO ₂ , heterogeniczne	11	wodorotlenek sodu	elektroliza, niekatalityczna
2	eten	kraking węglowodorów, heterogeniczny	12	azotan(V) amonu	prekursory katalityczne
3	propen	kraking węglowodorów, heterogeniczny	13	mocznik NH ₃	prekursor katalityczny
3	polietylen	polimeryzacja, heterogeniczna	14	etylobenzen	alkilowanie benzenu, homogeniczne
5	chlor	elektroliza, niekatalityczna	15	styren	odwodornienie etylobenzenu
6	amoniak	N ₂ + H ₂ , heterogeniczny	16	HCl	heterogeniczny
7	kwask fosforowy(V)	niekatalityczny	17	kumen	prekursory katalityczne
8	1,2-dichloroetan	eten + Cl ₂ , heterogeniczny			alkilowanie benzenu
9	polipropylen	polimeryzacja, heterogeniczna	18	tlenek etylenu	eten + O ₂ , heterogeniczny
10	kwask azotowy(V)	NH ₃ + O ₂ , heterogeniczny	19	siarczan(VI) amonu	heterogeniczny
			20	węglan sodu	prekursory katalityczne

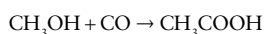
Źródło: Facts & Figures Of The Chemical Industry, Chem. Eng. News, 2009, 87, 33.

W tym podrozdziale dokonujemy przeglądu rozwoju procesów katalitycznych w syntezie kwasu etanowego (octowego) i amoniaku oraz przeglądu wykorzystania fotokatalizatorów. Synteza kwasu etanowego pokazuje ewolucję układów katalitycznych w celu zapewnienia bardziej wydajnych i opłacalnych reakcji, które zmniejszają ilość odpadów. Synteza amoniaku pokazuje, w jaki sposób układy katalizatorów zostały zaprojektowane w celu uwzględnienia etapu determinującego szybkość reakcji i jak znajduje to odzwierciedlenie w warunkach reakcji. Przykład fotokatalizy pokazuje, jak można wykorzystać światło do usuwania zanieczyszczeń organicznych.

(a) Synteza kwasu etanowego

KLUCZOWY PUNKT Kompleksy rodu i irydu są wysoce aktywne i selektywne w karbonylowaniu metanolu do kwasu etanowego.

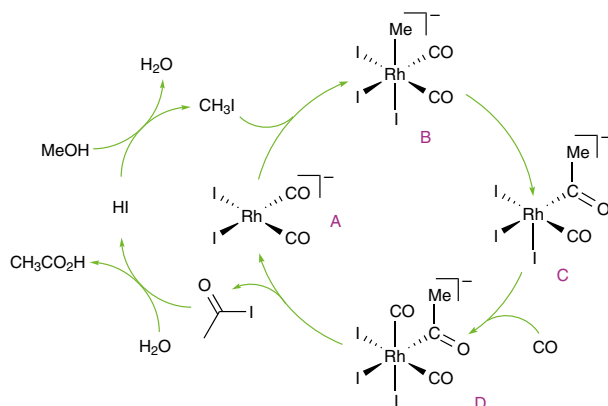
Tradycyjna metoda syntezy kwasu etanowego (octowego) polega na działaniu bakterii tlenowych na rozcieńczony wodny roztwór etanolu, w wyniku czego powstaje ocet. Proces ten wykorzystuje zasoby odnawialne i ma niskie wymagania energetyczne, ale wytwarza duże ilości odpadów, chociaż ulegają one biodegradacji. Proces ten jest jednak nieekonomiczny jako źródło stężonego kwasu etanowego dla przemysłu. Bardzo udany proces komercyjny opiera się na karbonylowaniu metanolu:



Reakcja jest katalizowana przez wszystkie pierwiastki 9. grupy (Co, Rh i Ir). W oryginalnym katalizowanym procesie przemysłowym zastosowano kompleks Co, ale następnie katalizator Rh opracowany w Monsanto znacznie obniżył koszty procesu, umożliwiając stosowanie niższych ciśnień. W rezultacie proces Monsanto oparty na rodzie był stosowany na całym świecie i był do niedawna dominują-

cą metodą. Główną zaletą tego procesu jest bardzo wysoka wydajność i selektywność. Jednak nakłady inwestycyjne są wysokie, ponieważ proces wymaga reaktorów wyłożonych cyrkonem, aby zapobiec korozji. Następnie British Petroleum opracowało proces **Cativa**, w których wykorzystano katalizator Ir z dodatkiem promotorów. W procesie Cativa wykorzystuje się bardziej trwały katalizator i reakcja jest szybsza. Proces charakteryzuje się również lepszym wykorzystaniem CO, mniejszą ilością odpadów i mniejszym zużyciem energii. Oba procesy są wysoce selektywne, a produkowany kwas etanowy ma wystarczającą czystość, aby można go było stosować w żywności dla ludzi.

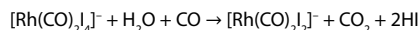
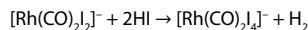
Procesy Monsanto i Cativa mają zasadniczo taką samą sekwencję reakcji, opisany tutaj cykl oparty na rodzie zawiera więc również główne cechy procesu opartego na irydzie (rys. 25.3). W zastosowanych warunkach jony jodkowe reagują z metanolem, tworząc znaczne stężenie jodometanu w pierwszym etapie reakcji. Począwszy od czterokoordynacyjnego, 16-elektronowego kompleksu $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ (A), następnym krokiem jest utleniająca addycja jodometanu w celu utworzenia sześciokoordynacyjnego, 18-elektronowego kompleksu $[\text{Rh}(\text{Me})(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ (B). Po tym etapie następuje migracja grupy metylowej, dając 16-elektronowy kompleks acylowy (C). Koordynacja CO przywraca 18-elektronowy kompleks (D), który jest następnie poddawany redukcijnej eliminacji jodku acetylu z regeneracją $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$. Następnie woda hydroлізуje jodek acetylu do kwasu octowego i regeneruje HI. W normalnych warunkach pracy etapem decydującym o szybkości dla układu opartego na rodzie jest utleniająca addycja jodometanu, podczas gdy dla układu opartego na irydzie jest to migracja grupy metylowej. Ważną cechą jest to, że migracji grupy metylowej na irydzie sprzyja tworzenie obojętnego produktu pośredniego, a promotor przyłączający jodki ułatwiają podstawienie ligandu jodkowego przez CO w irydowym analogu kompleksu (B).



RYSUNEK 25.3 Cykl katalityczny otrzymywania kwasu etanowego (octowego) przy użyciu katalizatora na bazie rodru. Etap utleniającej addycji (A → B) determinuje szybkość

Przykład 25.4 Przewidywanie skutków reakcji ubocznych

W reakcji Monsanto etapem decydującym o szybkości jest utleniająca addycja CH_3I do katalizatora Rh. Zachodzi konkurencyjna reakcja katalizatora z HI, która generuje H_2 , a następnie CO_2 :



Określ sumaryczną reakcję konkurencyjną i spróbuj przewidzieć, w jaki sposób reakcje te zmniejszają efektywność procesu Monsanto.

Odpowiedź Sumaryczną reakcją jest reakcja powstania gazu syntezowego $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Konsekwencją tej reakcji ubocznej jest to, że H_2 i CO_2 muszą zostać usunięte z układu, a przy tym część CO jest również nieuchronnie tracona, zmniejszając w ten sposób ilość dostępną do karbonylowania metanolu.

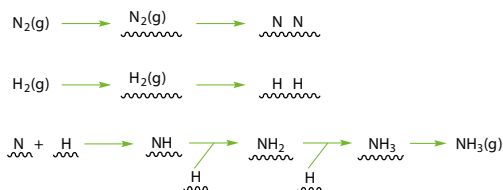
Sprawdź, czy umiesz 25.4 Reakcja powstania gazu syntezowego nie jest istotna w procesie Cativa. Wyjaśnij, dlaczego zwiększa to względną aktywność katalizatora.

(b) Synteza amoniaku

KLUCZOWY PUNKT Katalizatory oparte na żelazie metalicznym są wykorzystywane do syntezy amoniaku z azotu i wodoru.

Synteza amoniaku została już omówiona z kilku różnych punktów widzenia (podrozdz. 15.6, 25.2 i 25.6). Tutaj skoncentrujemy się na szczegółach etapów katalitycznych. Powstawanie amoniaku jest egzoenergetyczne i egzotermiczne w temperaturze 25 °C, a odpowiednie dane termodynamiczne to $\Delta_f G^\ominus = -16,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\ominus = -46,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ oraz $\Delta_f S^\ominus = -199,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Ujemna entropia tworzenia odzwierciedla fakt, że w miejsce czterech cząsteczek substratów tworzą się dwie cząsteczki produktu NH_3 .

Duża obojętność N_2 (i w mniejszym stopniu H_2) wymaga użycia katalizatora do reakcji. Jako katalizator stosuje się żelazo metaliczne wraz z niewielkimi ilościami tlenku glinu i soli potasu oraz innych promotorów. Szeroko zakrojone badania nad mechanizmem syntezy amoniaku wskazują, że etapem determinującym szybkość w warunkach normalnych pracy jest dysocjacja N_2 skoordynowana z powierzchnią katalizatora. Drugi substrat, H_2 , ulega znacznie łatwiejszej dysocjacji na powierzchni metalu, a seria reakcji insercji między zaadsorbowanymi substratami prowadzi do powstania NH_3 :



Ze względu na powolność dysocjacji N_2 konieczne jest prowadzenie syntezy amoniaku w wysokich temperaturach, zazwyczaj 400 °C. Ponieważ jednak reakcja jest egzotermiczna, wysoka temperatura zmniejsza stałą równowagi reakcji. Aby odzyskać część tej zmniejszonej wydajności, stosuje się ciśnienia rzędu 100 atm, aby sprzyjać powstawaniu produktów. Od dawna poszukiwano katalizatora działającego w temperaturze pokojowej, który dawałby dobrą równowagową wydajność NH_3 , takiego jak enzym nitrogenaza (podrozdz. 26.14).

W trakcie opracowywania oryginalnego procesu syntezy amoniaku Haber, Bosch i ich współpracownicy zbadali aktywność katalityczną większości metali z układu okresowego i odkryli, że najlepsze są Fe, Ru i U, wspierane przez niewielkie ilości tlenku glinu i soli potasu. Względy związane z kosztami i toksycznością doprowadziły do wyboru żelaza jako podstawy komercyjnego katalizatora. Rola różnych promotorów, w szczególności K,

w katalizatorze metalicznym Fe była przedmiotem wielu badań naukowych. G. Ertl¹ odkrył, że w obecności potasu cząsteczki N₂ łatwiej adsorbują się na powierzchni metalu, a entalpia adsorpcji jest bardziej egzotermiczna o około 12 kJ mol⁻¹, prawdopodobnie w wyniku zwiększonych zdolności elektronodonorowych powierzchni Fe/K. Silniej zaadsorbowana cząsteczka N₂ jest następnie rozszczepiana łatwiej w decydującym o szybkości etapie procesu.

(c) Fotokataliza

KLUCZOWY PUNKT Fotokatalizator inicjuje aktywność katalityczną przy użyciu energii świetlnej, a proces ten może być wykorzystywany do oczyszczania wody z zanieczyszczeń.

Światło może napędzać reakcje w chemii nieorganicznej, a reakcje te mogą zużywać mniej energii niż reakcje napędzane ciepłem. **Fotokataliza** to kataliza fotoreakcji. Tam, gdzie światło słoneczne może być wykorzystane do fotokatalizy użytecznej reakcji, proces może być wysoce energooszczędny. Najbardziej znanym fotokatalizatorem jest TiO₂. TiO₂ był używany od wieków jako biały pigment (podrozdz. 24.16), a wynik jego aktywności fotokatalitycznej w odniesieniu do potencjalnych zastosowań w rozszczepianiu wody w celu produkcji wodoru jako paliwa został opisany w podrozdz. 24.18.

TiO₂ występuje naturalnie w dwóch krystalicznych odmianach polimorficznych, rutylu i anatazy, a obie formy absorbują promieniowanie w zakresie nadfioletu, przy długości fali < 390 nm. Absorpcja ta prowadzi do powstania par elektronów i dziur. Dziury dyfundują na powierzchnię TiO₂ i reagują z zaadsorbowanymi cząsteczkami wody, tworząc rodniki hydroksylowe, •OH. Elektrony zazwyczaj reagują z tlenem cząsteczkowym, tworząc anionorodniki ponadtlenkowe O₂⁻. Te rodniki i anionorodniki •OH i O₂⁻ mogą utleniać materię organiczną, tworząc CO₂ i H₂O, a ta moc utleniająca doprowadziła do zastosowania TiO₂ do oczyszczania ropy naftowej, dekontaminacji wody i rozkładu zanieczyszczeń węglowodorami wielopierścieniowymi. W tych zastosowaniach można użyć zawiesziny sproszkowanego TiO₂ w wodzie, chociaż często jest on unieruchomiony na stałym podłożu w celu ułatwienia obsługi i oddzielenia. Reakcje utlenienia zachodzą tylko na powierzchni TiO₂, cienkie warstwy są więc bardziej skuteczne i wydajne niż proszki luzem. Cienkie warstwy anatazu są stosowane jako fotokatalityczne powłoki samoczyszczące (Ramka 24.4) na szkle okiennym i żaluzjach. Proces czyszczenia jest skuteczny tylko wtedy, gdy liczba padających fotonów jest znacznie większa niż liczba cząsteczek organicznych docierających do powierzchni, stopień samoczyszczenia jest więc ograniczony w niektórych klimatach.

25.10 Projektowanie z myślą o degradacji

KLUCZOWY PUNKT Po zakończeniu użytkowania produkty chemiczne powinny ulec degradacji, aby nie powodowały zagrożenia ani nie utrzymywały się w środowisku.

Zastosowanie pierwszej zasady zielonej chemii, omówionej w podrozdz. 25.1, prowadzi do zmniejszenia ilości odpadów powstających podczas reakcji chemicznych. Jednak użyteczne produkty muszą być również degradowalne do związków, które są nieszkodliwe dla środowiska po zakończeniu okresu ich użytkowania. W idealnym przypadku biodegradowalność musi być zaplanowana w projekcie produktu. Jedną z najbardziej kłopotliwych klas produktów nieulegających biodegradacji są polimery. Zdecydowana większość polimerów jest wytwarzana z nieodnawialnych surowców kopalnych i pozostaje w środowisku przez setki lat, zaśmiecając lądy i morza oraz wypełniając cenną ograniczoną pojemność składowisk odpadów. Można sobie z nimi poradzić przez spalanie, ale proces ten wytwarza CO₂, co zwiększa problem gazów cieplarnianych. Dlatego potrzebne są biodegradowalne polimery, które idealnie nadają się do produkcji z odnawialnych surowców biomasy. Najpowszechniej stosowanym biodegradowalnym polimerem jest poli(kwas mlekowy), otrzymywany w procesie fermentacji polisacharydów, wykorzystywany w produkcji opakowań. Polimer ulega degradacji przez hydrolizę do oligomerów o krótszych łańcuchach. Następnie bakterie przekształcają oligomery w wodę i ditlenek węgla. Niestety, wiele innych właściwości poli(kwasu mlekowego), takich jak elastyczność, odkształcenia cieplne, przepuszczalność gazu i lepkość stopionego polimeru (co jest ważne w przetwarzaniu), sprawia, że materiał ten nie nadaje się do wielu zastosowań. Chociaż poli(kwas mlekowy) jest związkiem organicznym, jego funkcjonalność można zwiększyć przez włączenie do jego struktury materiałów nieorganicznych. Materiały kompozytowe mogą być tworzone z poli(kwasu mlekowego) z minerałami krzemianowymi i glinami modyfikowanymi związkami organicznymi. Na przykład, biodegradowalny polimer może być utworzony z poli(kwasu mlekowego) z gliną montmorylonitową, miękkim minerałem krzemianowym, modyfikowanym kationem oktaedecylamoniumowym, [CH₃(CH₂)₁₇NH₄]⁺. Te zmodyfikowane polimery wykazują również lepszą biodegradowalność w porównaniu z niezmodyfikowanym poli(kwasem mlekowym). Uważa się, że poprawa ta wynika z obecności grup hydroksylowych na odsłoniętych warstwach krzemianowych inicjujących hydrolizę polimeru.

Tlenek tributylocyny (podrozdz. 14.17) był stosowany przez wiele lat w celu zapobiegania wzrostowi roślin morskich i przyczepianiu się zwierząt morskich, takich jak mięczaki, do kadłubów statków morskich. Jednak tributylocyna jest bardzo trwała w środowisku, bardzo toksyczna i bioakumuluje się w skorupiakach. Problemy te zostały rozwiązane dzięki opracowaniu środka przeciwporostowego Sea-Nine[®], który zawiera 4,5-dichloro-2-*n*-oktylo-4-izotiazolin-3-on. Główną zaletą Sea-Nine

¹ Gerhard Ertl otrzymał Nagrodę Nobla w roku 2007 za prace nad chemicznymi procesami na powierzchniach ciał stałych.

w porównaniu z tributyllocyną jest to, że ulega szybkiej degradacji. Podczas gdy okres półtrwania tlenku tributyllocyny w osadach wynosi do dziewięciu miesięcy (Ramka 27.1), okres półtrwania Sea-Nine wynosi zaledwie jedną godzinę. Innym rozwiązaniem tego problemu jest wykładanie części kadłubów statków miedzią lub malowanie ich farbą zawierającą miedź. Miedź ma właściwości biobójcze i zapobiega zanieczyszczeniom, nie ma też problemu z wymywaniem.

25.11 Analiza w czasie rzeczywistym w celu zapobiegania zanieczyszczeniom

KLUCZOWY PUNKT Podczas procesów chemicznych należy stosować techniki analityczne w celu monitorowania i kontrolowania powstawania substancji niebezpiecznych.

Stałe monitorowanie reakcji chemicznych jest ważne dla sprawdzania postępu reakcji, sprawdzania wartości temperatury lub pH, monitorowania stanu katalizatora, monitorowania produkcji produktów ubocznych lub monitorowania jakości strumieni ścieków. Ten obszar działań znany jest jako chemia analityczna procesów i ma coraz większe znaczenie w przemyśle chemicznym, gdzie wiele analiz przenosi się z laboratorium do zakładu przez pobieranie próbek w czasie rzeczywistym i *in situ*, które mogą znajdować się w procesie lub w strumieniu reakcji. Wydawać by się mogło, że chemia nieorganiczna odgrywa niewielką rolę w tym aspekcie zielonej chemii, ale, jak widzieliśmy wcześniej, chemia nieorganiczna może być dobrym czynnikiem wspomagającym. Materiały nieorganiczne są często stosowane w czujnikach wykorzystywanych do ciągłego monitorowania różnych analitów. Półprzewodzące tlenki metali, takie jak SnO_2 , ZnO , WO_3 i In_2O_3 , są stosowane w monitorach gazu do wykrywania obecności małych cząsteczek, takich jak H_2 , CO i CO_2 . Wykorzystanie grafenu jest obecnie badane w celu opracowania ultraczułych czujników gazu (podrozdz. 14.6). Grafen oferuje zwiększoną czułość, ponieważ każdy atom struktury jest wystawiony na działanie analitu. Czujniki wykorzystujące jednościenne nanorurki węglowe są stosowane do wykrywania związków organicznych zawierających azot, takich jak pirydyna i anilina. W tych czujnikach mała cząsteczka gazu jest chemisorbowana na powierzchni, co prowadzi do zmiany stężenia nośników ładunku. Powoduje to zmianę przewodnictwa materiału, które jest mierzone jako odpowiedź czujnika. Biosensor na bazie ferrocenu został opracowany w celu monitoro-

wania poziomu glukozy *in situ* w zbiornikach fermentacyjnych.

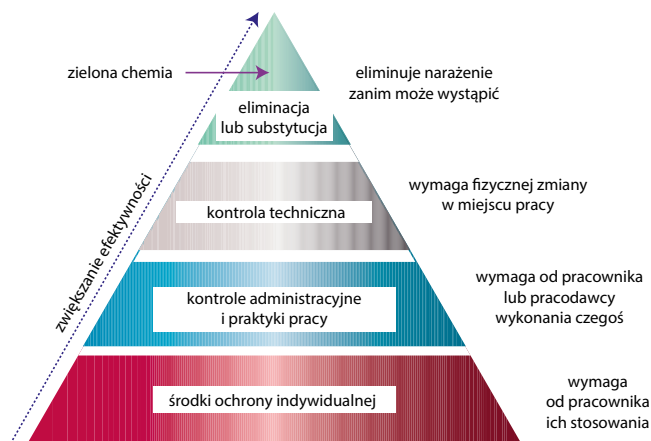
25.12 Bezpieczniejsza chemia dla zapobiegania wypadkom

KLUCZOWY PUNKT Substancje używane w procesie chemicznym powinny być wybierane w taki sposób, aby zminimalizować ryzyko wypadków, w tym wybuchów i pożarów.

Zasada ta ma ogromne znaczenie niezależnie od tego, czy chemia jest stosowana na skalę przemysłową czy laboratoryjną. Bezpieczniejsza chemia i zapobieganie wypadkom to kultura, która powinna przenikać wszystkie środowiska, w których stosowana jest chemia. W przeszłości nowatorska chemia lub ekonomia miały pierwszeństwo przed bezpieczeństwem, niezależnie od tego, czy była to nowa synteza w skali laboratoryjnej, czy proces chemiczny na dużą skalę. Coraz częściej chemicy biorą pod uwagę bezpieczeństwo reakcji lub procesu podczas jego projektowania. Zasada ta znana jest jako zasada bezpieczeństwa i pod wieloma względami stanowi zwieńczenie wielu poprzednich. Zasada ta dotyczy kontrolowania znanych zagrożeń w celu osiągnięcia akceptowalnego poziomu ryzyka. Termin zagrożenie odnosi się do wszystkiego, co może wyrządzić szkodę ludziom, mieniu lub środowisku. Ryzyko jest miarą prawdopodobieństwa, że zagrożenie faktycznie wyrządzi szkodę. Odpowiednie zarządzanie zagrożeniami lub ich ograniczanie zminimalizuje ryzyko. Dlatego chemicy i przemysł chemiczny powinni dążyć do zmniejszenia zagrożeń, na przykład przez stosowanie bezpieczniejszych materiałów, ograniczenie stosowania rozpuszczalników i zmniejszenie produkcji odpadów. Ryzyko można zmniejszyć również przez ścisłą kontrolę narażenia na materiały niebezpieczne, na przykład przez monitorowanie ich produkcji. Miejsce zielonej chemii w zarządzaniu ryzykiem przedstawiono na rys. 25.4.

Rozwój praktyki zielonej chemii jest niewątpliwie korzystny dla środowiska. Stosowanie wielu zasad prowadzi również do korzyści ekonomicznych dla przemysłu chemicznego. Ruch zielonej chemii prawdopodobnie będzie kontynuowany w przyszłości, ponieważ wiele z jego praktyk zostało pobudzonych w odpowiedzi na rosnący poziom regulacji na poziomie krajowym we wszystkich częściach uprzemysłowionego świata. Przepisy te mają na celu kontrolę narażenia na zagrożenia środowiskowe i zawodowe i prawdopodobnie będą nadal kształtować sposób produkcji substancji chemicznych.

RYSUNEK 25.3 Zasada bezpieczeństwa zielonej chemii [<http://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry/principles/green-chemistry-principle-12.html>]



LITERATURA DODATKOWA

- P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green chemistry: theory and practice*, Oxford University Press, 1998. Kompletny przewodnik po zielonej chemii.
- M. Lancaster, *Green chemistry: an introductory text*, Royal Society of Chemistry, 2002. Czytelny tekst z przykładami przemysłowymi.
- A. Matlack, *Introduction to green chemistry*, CRC Press, 2010. Dyskusja z perspektywy przemysłowej z interesującymi studiami przypadków.
- R.A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, *Green chemistry and catalysis*, John Wiley & Sons, 2007. Nacisk na znaczenie katalizy w zielonej chemii.

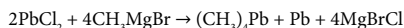
- B. Burczyk, *Zielona chemia. Zarys*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2014.
- The European Chemical Industry Council, <http://www.cecic.org/> [dostępne 15 June 2016]. Ta bardzo przydatna strona internetowa zawiera wiele danych dotyczących europejskiego przemysłu chemicznego i koncentruje się na zrównoważonym rozwoju i zielonej chemii.

ZADANIA

25.1 W niekatalitycznej metodzie produkcji tlenku etylenu wytwarza się 3,5 kg odpadów na każdy 1 kg produktu. Oblicz współczynnik E tego procesu.

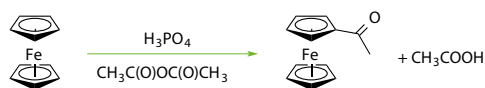
25.2 W starym procesie produkcji iminodictanu disodu stosowanym przez firmę Monsanto na każdy 1 kg produktu przypada 7 kg odpadów. Oblicz współczynnik E tego procesu.

25.3 Tetrametylołów może być otrzymany w laboratorium z chlorku ołowiu(II) i odczynnika Grignarda zgodnie z następującym równaniem reakcji:



Zakładając, że do syntezy użyto 4,0 g PbCl_2 i nadmiaru odczynnika Grignarda oraz że wyizolowano 1,54 g produktu, oblicz wydajność i ekonomikę atomową. Porównaj te dwie wartości i skomentuj wydajność reakcji.

25.4 Ferrocen może być acetylowany w reakcji z nadmiarem bezwodnika octowego zgodnie z następującą reakcją:



Jeśli w reakcji otrzymano 1,5 g ferrocenu i 1,15 g acetyloferrocenu, oblicz wydajność i ekonomikę atomową reakcji i skomentuj wartości.

25.5 Zdefiniuj pojęcia (a) częstość obrotów, (b) selektywność, (c) katalizator, (d) cykl katalityczny, (e) nośnik katalizatora.

25.6 Pokaż, w jaki sposób reakcja MeCOOMe z CO w warunkach procesu produkcji kwasu etanowego metodą Monsanto może prowadzić do bezwodnika etanowego.

25.7 Zdefiniuj pojęcia ryzyka i zagrożenia.

25.8 Czym jest zasada bezpieczeństwa zielonej chemii?

25.9 Dlaczego monitorowanie procesów w czasie rzeczywistym jest korzystne dla chemicznych procesów ekologicznych?

ZADANIA SEMINARIJNE

25.1 DDT jednym z pierwszych syntetycznych pestycydów, który był szeroko stosowany jako skuteczny środek kontroli malarii, duru brzuszego i innych chorób przenoszonych przez owady podczas II wojny światowej. W latach 1950–1960 był bardzo szeroko stosowany do zwalczania owadów w uprawach, u zwierząt i w domach. Został jednak zakazany w latach 70., a późniejsza popularność doprowadziła do zmian w przepisach w wielu krajach. Omów historię DDT, problemy, które spowodowało, oraz prawodawstwo stymulowane przez tę sprawę. Opisz, w jakich okolicznościach DDT jest obecnie zalecane do stosowania.

25.2 W artykule „Industrial research: drug companies must adopt green chemistry” (*Nature*, 2016, 534, 27) J. Tucker i M. Faul opisują, w jaki sposób zmienili swoje podejście do produkcji, aby zaoszczędzić czas i pieniądze, wytwarzając leki w bardziej zrównoważony sposób. Podsumuj zastosowane przez nich podejścia i określ, które z 12 zasad zielonej chemii zostały wykorzystane.

25.3 W latach 60. XX wieku lek przeciw nudnościom, talidomid, powodował poważne wady wrodzone u dzieci urodzonych przez matki, które przyjmowały lek w celu złagodzenia porannych mdłości. Omów powody, dla których był to poważny problem w Europie, ale nie w Stanach Zjednoczonych. Opisz, dlaczego lek jest toksyczny i w jakich okolicznościach jest obecnie przepisywany. Jakie zmiany w ustawodawstwie wprowadzono w Europie w następstwie tych przypadków?

25.4 Omów, czym różni się recykling od zielonej chemii. Oceń zalety i wady każdego z nich.

25.5 Chlorofluorowęglowodory (CFC) zostały opracowane jako nowe, bezpieczne środki chłodnicze. Jakie środki chłodnicze miały one zastąpić i jakie były związane z nimi zagrożenia? Jakie były problemy związane z CFC? Omów najnowsze związki stosowane jako czynniki chłodnicze.

25.6 Dodanie promotorów może dodatkowo zwiększyć szybkość katalizowanej reakcji. Opisz, w jaki sposób promotory pozwoliły procesowi Cativa, opartemu na irydzie, konkurować z procesem opartym na rodzie w karbonylowaniu metanolu. (Zob. A. Haynes, P.M. Maitlis, G.E. Morris, G.J. Sunley, H. Adams, P.W. Badger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 2847.)

25.7 Krótko opisz różne procesy przemysłowe stosowane do produkcji bezwodnika octowego. Omów ekologiczne referencje każdego procesu.

25.8 J.A. Botas i współpracownicy omawiają katalityczną konwersję olejów roślinnych do węglowodorów nadających się do wykorzystania jako biopaliwa (*Catal. Today*, 2012, 195, 59). Jakie są najważniejsze cechy katalizatorów stosowanych w tych reakcjach? W jaki sposób włączenie metali przejściowych miało zmodyfikować właściwości katalizatora? Przedstaw sposób przygotowania i scharakteryzowania zmodyfikowanych katalizatorów. Jakie reakcje zachodziły w reaktorze oprócz krakingu katalitycznego? Które reakcje prowadziły do powstania produktów aromatycznych? Który ze zmodyfikowanych katalizatorów wytwarzał najwięcej koksu? Wyjaśnij, dlaczego nie spowodowało to dezaktywacji katalizatora.

25.9 A. Arbaoui i C. Redshaw (*Polym. Chem.*, 2010, 1, 801) dokonali przeglądu katalizatorów do syntezy biodegradowalnych polimerów przez metatezę z otwarciem pierścienia. Podsumuj zapotrzebowanie na biodegradowalne polimery i odpowiedz, dlaczego potrzebne są nowe katalizatory. Na podstawie podanych szczegółów określ, które grupy metali dają najbardziej aktywne katalizatory i z jakimi rodzajami ligandów. Zilustruj to przykładami.

25.10 Ciecze jonowe mogą być stosowane zarówno jako katalizatory, jak i rozpuszczalniki. Napisz artykuł przeglądowy o wykorzystaniu cieczy jonowych jako katalizatorów.

25.11 Czujniki są coraz częściej wykorzystywane *in situ* do monitorowania reakcji i strumieni ścieków w przemyśle. Jakie są zalety i wady stosowania czujników *in situ* w porównaniu z tradycyjną analizą laboratoryjną?

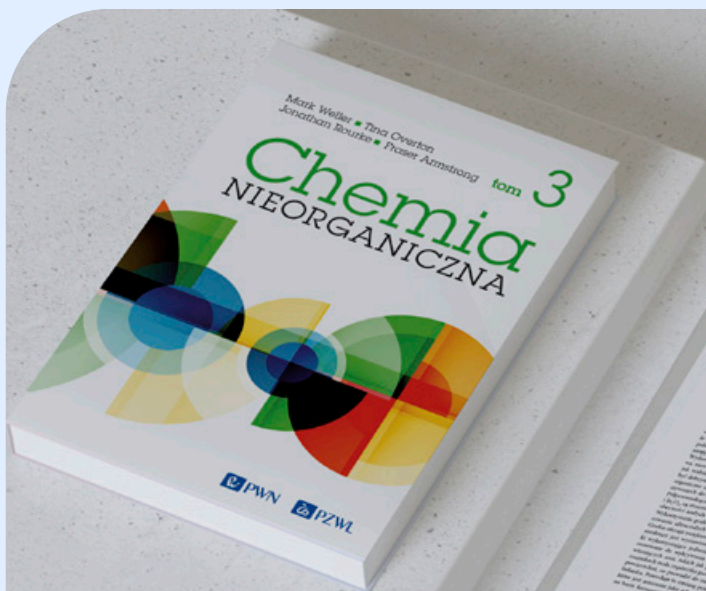
25.12 Ostatecznie, ogólne „zielone” referencje każdego procesu można ocenić jedynie przez analizę cyklu życia (LCA). Określ, jakie składniki byłyby brane pod uwagę w analizie LCA syntezy amoniaku w procesie Habera–Boscha.

Fragment pochodzi z książki:

Chemia Nieorganiczna Tom 3

Mark Weller, Tina Overton, Jonathan Rourke, Fraser Armstrong

Wydawnictwo Naukowe PWN 2024



SPRAWDŹ



Dzięki Twojej bibliotece czytasz gdzie chcesz i kiedy chcesz!

Wejdź na libra.ibuk.pl

SPRAWDŹ, JAKIE MOŻLIWOŚCI DAJE CI IBUK LIBRA:

- stwórz **własne notatki** w książce
- **dodawaj zakładki** do fragmentów
- **wyszukuj** w publikacjach interesujące słowa i frazy
- korzystaj z dostępu online do **Słownika języka polskiego PWN** oraz **Encyklopedii PWN**
- dodawaj książki do **Mojej półki** lub czytaj w **myIBUK**
- **korzystaj z trybu Projekty** w pisaniu pracy naukowej
- **wybieraj spośród wielu książek zakupionych przez bibliotekę**
- nie instaluj aplikacji, **wystarczy przeglądarka www**



Zapytaj w bibliotece,
jak zacząć korzystać
z IBUKA Libry



Pobierz Przewodnik
użytkownika ze strony
libra.ibuk.pl/pomoc



Wejdź na
[facebook.com/PWNNauka](https://www.facebook.com/PWNNauka)
i dodaj do obserwowanych



Czytaj 24/7 na urządzeniach:



Zainteresowały Cię nasze książki?

Znajdziesz je w:

IBUK LIBRA  PWN

[Przejdź do IBUK Libra](#)

IBUK Libra to czytelnia on-line czynna całą dobę. Dostępne w niej są tysiące e-booków oraz e-czasopism z niemal każdej dziedziny. Do IBUKA Libry możesz zalogować się z dowolnego miejsca, o każdej porze. Korzystanie z IBUKA Libry jest bezpłatne – poproś o dostęp w swojej bibliotece.

 IBUK

[Przejdź do IBUK.pl](#)

IBUK.pl jest platformą pozwalającą kupować i wypożyczać e-booki. Można je wypożyczać zarówno pojedynczo – już od 4,92 PLN za dobę oraz w abonamentach – ceny zaczynają się od 19,90 PLN miesięcznie. W ofercie dostępne są także audiobooki

 PWN KSIĘGARNIA
INTERNETOWA

[Przejdź do ksiegarnia.pwn.pl](#)

Księgarnia Internetowa PWN oferuje szeroki zakres publikacji: podręczniki akademickie, książki naukowe i popularnonaukowe, słowniki języka polskiego i słowniki języków obcych. Znajdziesz w niej zarówno publikacje papierowe, jak i książki w wersji elektronicznej – e-booki i audiobooki.

Śledź nas na Facebooku





Niniejszy e-book jest dziełem twórcy i wydawcy. Prosimy, abyś przestrzegał praw, które im przysługują. Nie publikuj go w Internecie. Cytując jego fragmenty, nie zmieniaj ich treści i koniecznie zaznacz, czyje to dzieło. Kopiując jego część, rób to jedynie na użytek osobisty.

© **Wydawnictwo Naukowe PWN S.A.**

02-460 Warszawa, ul. Gottlieba Daimlera 2