

ИЗОЕЛЕКТРОННИ МОЛЕКУЛИ И ЙОНИ ПРИ p-ЕЛЕМЕНТИТЕ

Е. КИРКОВА

Резюме. Сходството в електронните структури определя голямо сходство или монотонно изменение на много от свойствата на изоелектронните молекули и йони, като стабилност, реакционна способност, пространствена структура и др. Изоелектронните молекули и йони могат да бъдат еднакви по общия брой електрони или по броя само на валентните електрони. В статията е направен подробен преглед на връзката между структурата и свойствата на бинарни изоелектронни молекули и йони, изградени от p-елементи. Някои тенденции и закономерности са проследени по периоди в Периодичната система, обяснени и илюстрирани с редица примери.

Keywords: isoelectronic molecules and ions, p-elements, molecular geometry

Проблемът за изоелектронните молекули и йони е широко застъпен в учебниците по неорганична химия. Сходството в електронните структури определя голямо сходство или монотонно изменение на много свойства на молекулите и йоните, включително и физикохимични характеристики, енергетична устойчивост, реакционна способност, пространствена структура и др. Изоелектронните молекули и йони могат да бъдат еднакви по общия брой електрони или само по броя на валентните електрони (Douglas et al., 1994). Към първата група типични примери са бинарните съединения, компонентите на които са разположени симетрично на IVA група в кратката форма на периодичната система. Тази група служи като разделителна граница между електроннодефицитните и електронноизлишните елементи. Това са т.н. $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ и $A^I B^{VII}$ съединения (Угай, 1989):

$C_2 - BN, BeO, LiF$

$Si_2 - AlP, MgS, NaCl$

$Ge_2 - GaAs, CaSe, KBr$

$\alpha-Sn_2 - InSb, SrTe, RbI$

В рамките на p-елементите интерес представляват:

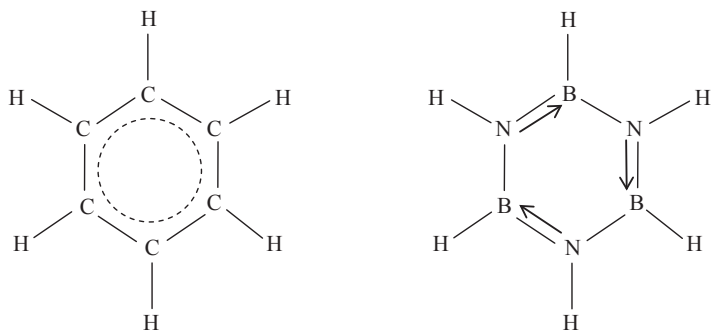
$BN, AlP, GaAs$ и $InSb$

Въглеродът съществува в природата в две алотропни форми – диамант и графит. Диамантът кристализира в пространствена тетраедрична структура (sp^3 -хибридизация), кубична сингония с к.ч. 4, а графитът – в слоеста хексагонална сингония (sp^2 -хибридизация) с по-слаби връзки между слоевете. Борният нитрид (BN) също образува диамантеноподобна кубична (сфалеритова) структура с к.ч. 4 и графито-

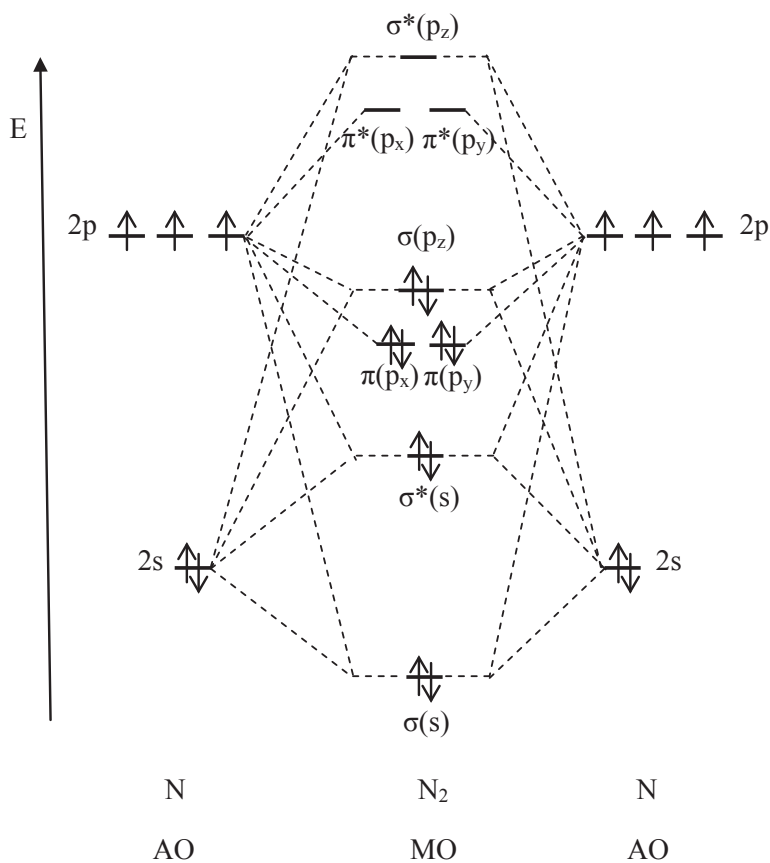
подобни слоести кристали. Двете форми са известни с голямата си инертност към много агресивни агенти като въглерода и с високите стойности на енталпията на атомизация: за BN (кубична модификация) е 1292 kJ.mol^{-1} , а за диаманта – 1430 kJ.mol^{-1} . Силицият, германият и α -калаят кристализират в кубичната сингония диамантен тип, а AlP, GaAs и InSb – в кубичната сингония тип сфалерит. Както Si и Ge, AlP и GaAs имат полупроводникови свойства, а InSb клони към металите. Така например GaAs има около 5 пъти по-голяма подвижност на токовите носители, отколкото Si и Ge, и на негова основа се създават бързодействащи електронноизчислителни машини. Слънчевите батерии, направени на основата на GaAs, са с по-голям КПД от силициевите.

Освен борен нитрид между борните и азотните атоми се осъществява и съединението боразин (триборен триимид) $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, изоелектронен на бензена C_6H_6 – Фиг. 1 (Дуков, 2007; Корольков, 1992). Физичните им свойства са много близки, затова често боразинът се нарича „неорганичен бензен“. Различават се по това, че връзките N–H и B–H са с различна полярност, а при бензена връзките C–H са еднакви. Това определя различни температури на кипене: 55°C за $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ и 80°C за C_6H_6 .

Друг изоелектронен ред от първата група е N_2 , CO, BF, при молекулите на който е налице тройна връзка. Тя определя голяма енергия между атомите, която е съответно 953 , 1070 и 757 kJ.mol^{-1} (Корольков, 1992). Към този ред могат да се прибавят цианидните CN^- и нитрозилните NO^+ йони с енергия на дисоциация съответно 1045 и 961 kJ.mol^{-1} . Наличието на заряд не пречи на близките им свойства – например при образуването на карбонилни и нитрозилни комплекси с преходните d-елементи. Тройната връзка е налице в енергетичните им диаграми, които показват също и реактивната способност на бинарните молекули и йони, за разлика от голямата инертност на азотната молекула. На Фиг. 2 са представени енергетичните диаграми на N_2 и CO (Дроздов et al., 2011; Киркова, 2007). Като се изключат σ_s и σ_s^* молекулни орбитали (МО) в диаграмата на N_2 , тройната връзка се осъществява от припокриването на p-орбиталите на двата азотни атома. При CO енергетичната разлика между 2s- и 2p-орбиталите при C-атом е 8 eV , а при O-атом – $18,9 \text{ eV}$. Затова p-орбиталите при този атом се припокриват освен с 2p-, още и с 2s-орбиталите на въглерода и в енергетичната диаграма се появява една несвързваща σ^n -орбитала с двойка електрони. Те са причина за по-голямата реактивоспособност на CO, за разлика от инертността на N_2 . Аналогични на диаграмата на CO са и диаграмите на CN^- и NO^+ . Общото обаче във всички диаграми са свободните антисвързващи МО, с които се осъществяват допълнителни π^* -дативни връзки с електронни двойки от преходните d-елементи в образуваните карбонилни, цианидни и нитрозилни комплексни съединения (Киркова, 2007). Това служи като теоретична основа на провежданите експерименти за мекото свързване на азота: включването на неговата



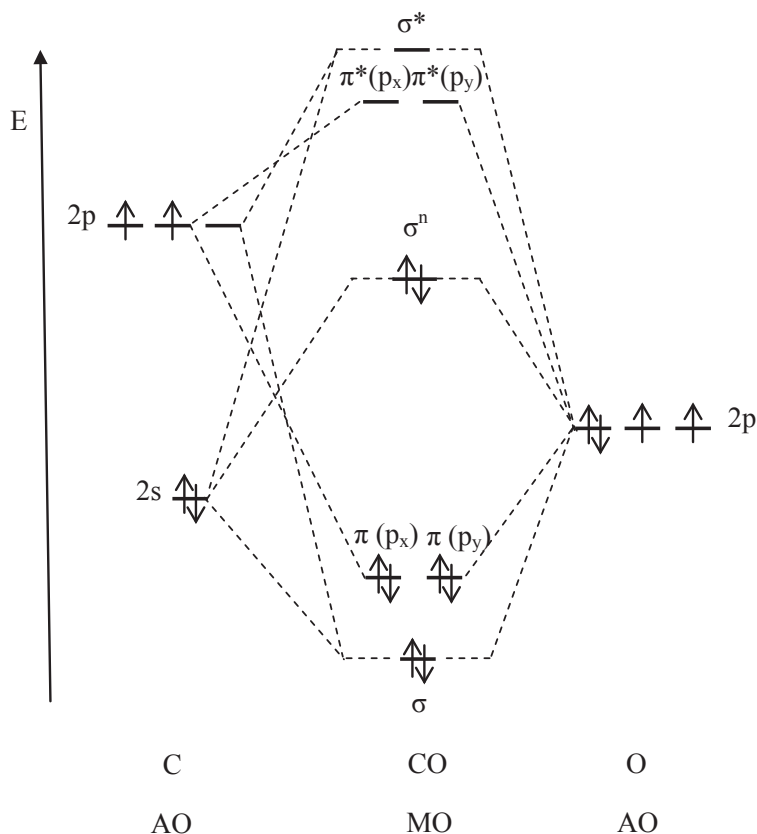
Фиг. 1. Структура на молекулите на бензена C_6H_6 и боразина $B_3N_3H_6$



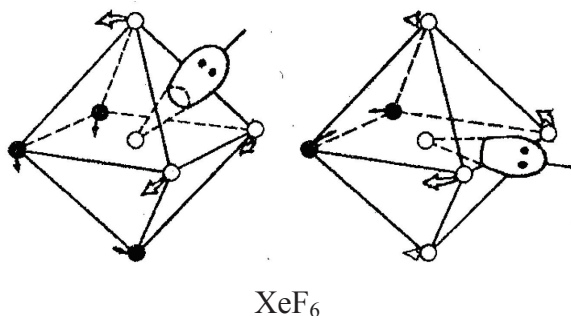
Фиг. 2. (а) Енергетична диаграма на молекулите на N_2

инертна молекула в комплекси, аналогични на карбонилните, при разпадането на които ще се образува амониак или хидразин.

Характерно при следващите изоелектронни редове от първата група е пространствената им структура (Корольков, 1992; Киркова, 2007; Sharpe, 1986; Kirkova, 2011), например: *линейна* – CO_2 , азиден анион N_3^- , N_2O , нитрилов катион NO_2^+ , метаборатен анион BO_2^- , цианатен $[\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}]^-$, изоцианатен $[\text{N}=\text{C}=\text{O}]^-$ и фулминатен $[\text{O}-\text{N}=\text{C}]^-$ аниони; *ъглова* – нитритен анион NO_2^- , нитрозилфлуорид NOF ; *плоска триъгълна (правилен триъгълник)* – BF_3 , NO_3^- , CO_3^{2-} , BO_3^{3-} ; *триъгълна пирамида* (с една неподелена електронна двойка) – XeO_3 , IO_3^- , TeO_3^{2-} , SbO_3^{3-} ; *тетраедър (правилен)* – CH_4 , NH_4^+ , борхидриден анион BH_4^- ; SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4 ; *деформиран октаедър* (с една неподелена електронна двойка) – XeF_6 , $[\text{IF}_6]^-$, $[\text{TeF}_6]^{2-}$, $[\text{SbF}_6]^{3-}$. Деформацията на октаедъра се дължи на останалата електронна двойка



Фиг. 2 (б) Енергетична диаграма на молекулите на CO



Фиг. 3. Възможни структури на молекулата на ксеноновия хексафлуорид XeF₆

на 4s²-орбиталата на Xe, I, Te и Sb-атоми. Тя е насочена към една от стените или към някое от ребрата на октаедъра (Фиг. 3) (Киркова, 2007). Под нейно влияние съседните връзки Xe-F се удължават, което води до изкривяване на октаедъра; *правилен октаедър* – [AlF₆]³⁻, [Al(OH)₆]³⁻; перксенатен [XeO₆]⁴⁻ и ортоперйодатен [IO₆]⁵⁻ аниони, йодидов пентафлуорид IOF₅.

Аналогично на изоелектронните редове на молекули и йони с еднакъв брой електрони могат да се проследят и редове, в които съединенията са изоелектронни само по броя на валентните електрони на един от компонентите. Такива примери за A^{III}B^V съединения са дадени в Таблица 1 (Киркова, 2007).

Таблица 1. Редове A^{III}B^V съединения, изоелектронни по броя на валентните електрони на един от елементите – P, As, Sb

Свойства	AlP	AlAs	AlSb	GaP	GaAs	GaSb	InP	InAs	InSb
<i>T</i> _m , °C	2000	1740	1610	1465	1238	712	1070	942	525
Δ <i>E</i> , eV	2,44	2,15	1,50	2,26	1,43	0,71	1,35	0,35	0,18

Всички съединения в тези редове имат близки високи температури на топене и полупроводникови свойства, както Si и Ge, а ширината на забранената зона равномерно се понижава от фосфидите към антимоонидите. Към другите изоелектронни редове с еднакъв брой електрони също могат да се прибавят молекули и йони, изоелектронни само по броя на валентните електрони на един или на повече от компонентите, например: въглеродният дисулфид CS₂ и тиоцианатният анион [SCN]⁻, изоелектронни на CO₂ по валентни електрони на S и O, имат линейна структура; серният диоксид SO₂, изоелектронен на O₃, има ъглова структура; всички борни халогениди BX₃ (X=F, Cl, Br, I) имат плоска триъгълна структура, а всички халогенопроизводни на метана CX₄ (X= F, Cl, Br, I) са тетраедри. Свойствата на

съединенията от двете групи плавно се изменят (Киркова, 2007). Трябва да се каже, че радикалът $\cdot\text{CH}_3$ е изоелектронен на Cl, Br, I по брой на валентните електрони и често участва в съединения, аналогични на халогенопроизводните (Хьюи, 1987).

Тетраедрична структура имат и анионите: AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , BrO_4^- , които са изоелектронни по брой на валентните електрони на анионите от реда PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- .

Хексахалогенидни йони от вида $[\text{AX}_6]^{2-}$, където $\text{A}=\text{Se}$, Te , Po и $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I (но не и F), имат неподелена електронна двойка при Se , Te , Po и са изоелектронни на XeF_6 по валентните електрони. Рентгеноструктурният анализ при тях обаче показва правилна октаедрична структура. Това се обяснява с по-големия размер на лигандите и удължаване на връзките на октаедъра. При това положение електронната двойка остава близо до ядрото и не оказва стереохимично действие. Нарича се инертна стереохимична двойка (Kirkova, 2011).

От дадените примери става ясно, че в много случаи молекули и йони на p -елементи, разположени в хоризонтална посока на периодичната система, са изоелектронни по общия брой електрони, които ги изграждат. Еднотипни съединения и йони на елементите във вертикална посока (по групи) са изоелектронни по брой на валентните електрони. В този случай обаче не всички имат близки свойства. Различие има в свойствата на елементите и съединенията от II, IV и VI период, в сравнение с тези от III, V и VII период. Най-голямо е различието при втория период в сравнение със свойствата на елементите и съединенията от третия период, например:

II период	$\text{N}_{2(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{BCl}_{3(\text{г})}$	$\text{CO}_{2(\text{г})}$	$\text{CS}_{2(\text{теч})}$	$\text{N}_2\text{O}_{5(\text{теч})}$
III период	$\text{P}_{4(\text{тв})}$	$\text{S}_{8(\text{тв})}$	$\text{Al}_2\text{Cl}_{6(\text{тв})}$	$\text{SiO}_{2(\text{тв})}$	$(\text{SiS}_2)_{(\text{тв})}$	$\text{P}_4\text{O}_{10(\text{тв})}$

и др. (Douglas et al., 1994; Киркова, 2007). При съединенията от следващите периоди, монотонно се изменят свойствата само на тези в нисшата степен на окисление. В IV и VI период обаче свойствата на съединенията във висшата степен на окисление не се изменят равномерно. Това са забелязали още Менделеев и неговият ученик Бирон, който нарекъл явлението „вторична периодичност“ (Киркова, 2007). Днес се знае, че различието в свойствата на елементите и съединенията от II, IV и VI период се дължи на това, че при тях става за пръв път изграждането с електрони на $2p$ -, $3d$ - и $4f$ -орбиталите. Това е причина за появата на нов вид симетрия в периодичната система, затова руският учен Щукарев (1974) нарича тези орбитали кайноссиметрични (*kainos* на гръцки значи нов).

В IV период става изграждането на $3d$ -орбиталите с 10 електрона, които предизвикват т.нар. d -свиване на орбиталните атомни радиуси на следващите p -елементи Ga, As, Se и Br. Това затруднява участието на $4s^2$ -електроните при образуването на съединенията им във висшата степен на окисление. Ето как немонотонно става

изменението на енталпията на образуване ($\Delta_f H^\circ$ за 298 K) на оксидите и флуоридите на S, Se и Te и на оксидите на P, As и Sb (Киркова, 2007):

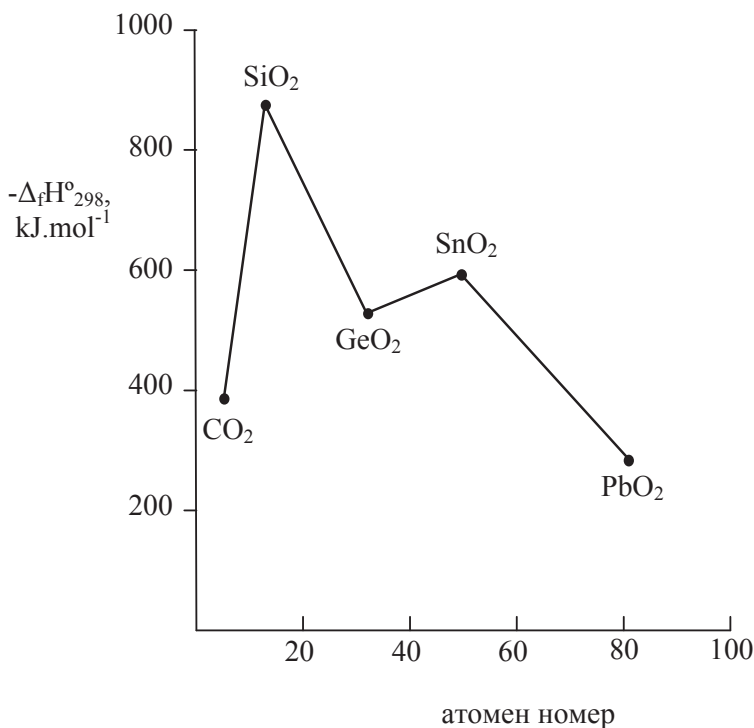
	$\text{SO}_{3(\text{кр})}$	$\text{SeO}_{3(\text{кр})}$	$\text{TeO}_{3(\text{кр})}$
$-\Delta_f H^\circ, \text{kJ.mol}^{-1}$	453	184	384
	SF_6	SeF_6	TeF_6
$-\Delta_f H^\circ, \text{kJ.mol}^{-1}$	1117	1017	1273
	$\text{P}_2\text{O}_{5(\text{кр})}$	$\text{As}_2\text{O}_{5(\text{кр})}$	$\text{Sb}_2\text{O}_{5(\text{кр})}$
$-\Delta_f H^\circ, \text{kJ.mol}^{-1}$	1506,2	914,6	980,7

И други съединения във висша степен на окисление при р-елементите от IV период показват по-малка стабилност от тези в III и V период. Селеновата киселина H_2SeO_4 е по-силен окислител от сярната H_2SO_4 и телуровата H_2TeO_4 . Тя окислява и благородните метали. Арсенената киселина H_3AsO_4 и арсенатите лесно се редуцират до съединения на As в +3 степен на окисление. Затова всички арсенови съединения са силно отровни. Фосфорните съединения в трета степен на окисление също са отровни, но поради стабилността на H_3PO_4 и фосфатите последните играят важна роля в живите организми (Киркова, 2007).

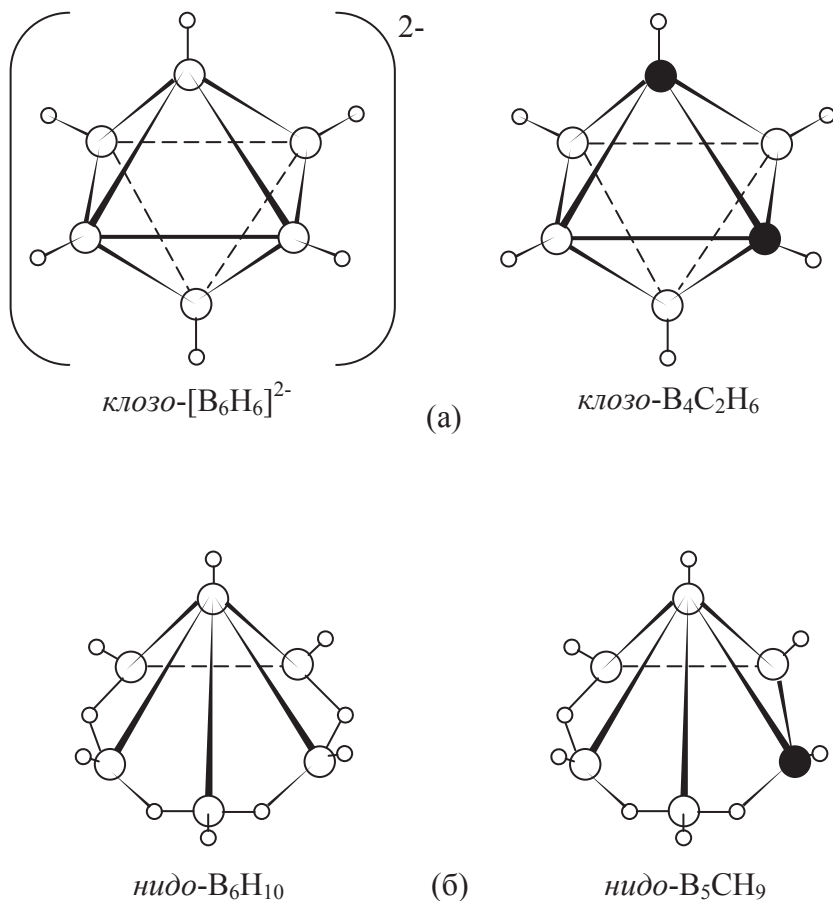
В VI период става изграждането на 4f-орбиталите с 14 електрона, които заедно с 10^{те} електрона на 5d-орбиталите предизвикват още по-голямо свиване на орбиталните атомни радиуси на р-елементите от VI период: Tl, Pb, Bi и Po. Към този орбитален ефект, наречен лантаноидно свиване, се наслагва и свиването на орбиталните им радиуси вследствие на релативистичния ефект (Киркова, 2007). Всичко това силно затруднява участието на 6s²-електроните при образуването на съединения. Затова при тях съединения във висшата степен на окисление или не се получават, или много лесно се разлагат. На Фиг. 4 е дадено изменението на енталпията на образуване на висшите оксиди на елементите от 14 (IVA) група. Оловният диоксид се разпада над 200°C и е силен окислител (Киркова, 2007). Още при ~100 °C се разпада Tl_2O_3 ; PbCl_4 и PbBr_4 също са нестабилни, а PbI_4 не е получен; Bi_2O_5 се получава при специални условия и всички съединения на бисмута в пета степен на окисление са нестабилни и са силни окислители.

Проблемът за изоелектронните молекули и йони има голямо значение за неорганичния синтез. Още Менделеев, без да познава електронната структура на елементите, само по монотонно изменящите се някои техни свойства по групи, предсказва съществуването и свойствата на неизвестните тогава елементи Sc, Ga и Ge. С $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ съединенията беше разширен обхватът на полупроводниците с различна ширина на забранената зона. Нещо повече, бяха синтезирани тройни

системи, например $\text{GaAs}_{(1-x)}\text{P}_x$ и др., с които се постигна непрекъснато изменение на ширината на забранената и бяха получени нови материали за нуждите на полупроводниковата и лазерната техника. С анионите: азиден N_3^- , OCN^- , тиоцианатен SCN^- , SeCN^- и др., изоелектронни по валентните електрони (16) на халогенидните 2X^- аниони ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), а също така CN^- , изоелектронен на 2F , бяха синтезирани редица съединения – псевдохалогениди, аналогични по свойства на халогенидите. Например: киселини – водороден азид HN_3 , водороден цианид HCN , цианова HOCN , тиоцианова HSCN ; малкоразтворими съединения със Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} ; многоразтворими соли – натриев азид NaN_3 , $\text{Hg}(\text{OCN})_2$ като NaCl и HgCl_2 ; комплексни йони $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ и др. По електроотрицателност псевдохалогенидните йони, заедно с халогенидните, се подреждат по следния начин (Douglas et al., 1994; Киркова, 2007): $\text{F}^- > \text{N}_3^- > \text{CN}^-$, $\text{Cl}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Те образуват димерни молекули като халогенните елементи, които по окислителната си способност следват реда: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > (\text{SCN})_2 > (\text{CN})_2 > \text{I}_2 > (\text{SeCN})_2$



Фиг. 4. Изменение на енталпията на образуване на оксидите на елементите от 14 (IVA) група



Фиг. 5. Молекулни структури на $\text{closo-}[B_6H_6]^{2-}$ и $\text{closo-B}_4C_2H_6$ (а); на nido-B_6H_{10} и nido-B_5CH_9 (б)

Както при халогенидните, така и при псевдохалогенидните йони има голям брой електрони. Те участват в мостови връзки, при което се получават полимери и по-сложни комплекси, които обогатяват кръга на неорганичните съединения.

Друг пример е синтезирането на цял клас съединения – карборани, при заместване на $(B-H)$ групата в closo -борхидридните аниони с изоелектронната група $(C-H)$, а също така при заместване на групата $(B-H)$ в nido -бораните с изоелектронния на нея въглероден атом (Киркова, 2007). На Фиг. 5 са дадени closo -хексаборхид-

риден анион (клозо-[B₆H₆]²⁻) и 1,3-дикарба-клозо-хексаборан (6) (клозо-B₄C₂H₆) (а) и нидо-хексаборан (10) (нидо-B₅H₁₀) и карбо-нидо-хексаборан (9) (нидо-B₅CH₉) (б). Невинаги обаче при използване на изоелектронни групи могат да се получат близки по свойства съединения. Ако например в ацетона, CH₃COCH₃, групите –CH₃ бъдат заменени с изоелектронните: –NH₂, –OH, –F – групи, се получават съединенията карбамид NH₂–CO–NH₂, въглеродна киселина HOCOOH и карбонилфлуорид FCOF, различни по свойства от ацетона.

В заключение трябва да се каже, че при сравняване на свойствата на изоелектронните молекули и йони с еднакъв брой електрони или само по валентните електрони се наблюдават някои затруднения. Общо обаче проблемът за изоелектронните молекули и йони помага при изучаване на молекулните структури и при интерпретация на някои закономерности, които се наблюдават при сравняване на свойствата на близки или различни по състав молекули и йони.

Благодарност. Благодаря на анонимните рецензенти за техните бележки върху моите ръкописи, представени в *Химия / Природните науки в образованието*, и на г-жа Галя Иванова за техническата помощ. Изказвам похвала на издателя за безупречното представяне на моите статии на страниците на списанието.

ЛИТЕРАТУРА

- Дроздов, А.А., Зломанов, В.П., Мазо, Г.Н. & Спиридонов, Ф.М. (2011). *Неорганическая химия. В 3 томах. Том 2. Химия непереходных элементов. Учебник для вузов*. Москва: Academia.
- Дуков, И.Л. (2007). *Неорганична химия*. София: Ес Принт.
- Киркова, Е. (2007). *Химия на елементите и техните съединения*. София: Унив. изд. „Св. Климент Охридски“.
- Корольков, Д.В. (1992). *Электронное строение и свойства соединений непереходных элементов*. Санкт-Петербург: Химия.
- Угай, Я.А. (1989). *Неорганическая химия*. Москва: Высшая школа.
- Хьюи, Д. (1987). *Неорганическая химия*. Москва: Химия.
- Щукарев, С. А. (1974). *Неорганическая химия, т. 2*. Москва: Высшая школа.
- Douglas, B.E., McDaniel, D.H. & Alexander, J.J. (1994). *Concepts and models of inorganic chemistry*. New York: John Wiley.
- Kirkova, E. (2011). Stereochemistry of some molecules and iones of the p-elements. *Chemistry*, 20, 96–129 [In Bulgarian].
- Sharpe, A.E. (1986). *Inorganic chemistry*. London: Longman.

ISOELECTRONIC MOLECULES AND IONS OF p-ELEMENTS

Abstract. Similarities in electronic structures lead to notable similarities or a gradual change in a regular way of many properties of isoelectronic molecules and ions, such as stability, chemical reactivity, and molecular geometry. There are isoelectronic species having the same total number of electrons or the same number of valence electrons. A detailed review of the relationship between structure and properties of such isoelectronic binary molecules and ions composed of p-elements is presented in this article. Some trends are traced out across the periods of the Periodic table, explained and illustrated by a number of examples.

Professor E. Kirkova

✉ Department of General and Inorganic Chemistry
University of Sofia
1 James Bourchier Blvd.
1164 Sofia, BULGARIA