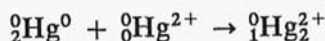


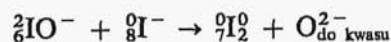
Rys. 43. Otrzymywanie drobin homodwurdzeniowych



W celu otrzymania drobin dwurdzeniowych pierwiastków mniej elektroujemnych można wykorzystać prostą synproporcjonację



lub też wspomaganą obecnością kwasu, akceptora anionowych ligandów



Schemat otrzymywania drobin homodwurdzeniowych przedstawiono na rys. 43.

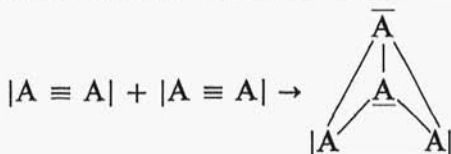
2.2.3. Klasyfikacja wielordzeniowych drobin wyspowych

Niedobór elektronów w stosunku do ośmioelektronowej pojemności orbitali walencyjnych bardziej elektroujemnych pierwiastków bloku *sp* powoduje, przy nikłym przesłonięciu jąder atomowych dwoma elektronami rdzeniowymi (${}_3\text{Li}$ – ${}_{10}\text{Ne}$), tworzenie się drobin dwurdzeniowych o wzrastającej, w miarę wzrostu deficytu elektronowego, krotności wiązań. W przypadku silniejszego przesłonięcia jąder większą liczbą elektronów rdzeniowych (dalsze pierwiastki bloku *sp*) w drobinach występują jedynie wiązania pojedyncze σ .

Wiązania π stają się bowiem niestabilne i powodując łączenie się drobin dwurdzeniowych w większe zespoły przekształcają się w wiązania σ



Przy znacznie większym deficycie, odpowiadającym wiązaniu potrójnemu, może już się tworzyć przestrzenna drobina o zamkniętej strukturze z rdzeniami powiązanymi wiązaniami σ



U silniej elektroujemnych pierwiastków bloku sp zatem, wzrost deficytu elektronowego prowadzi do drobin wielordzeniowych o coraz bardziej złożonej budowie przestrzennej.

Deficyt elektronowy D_e w stosunku do pełnej ośmioelektronowej obsady stanów walencyjnych sp jest, przy znanej liczbie rdzeni danego pierwiastka i ładunku drobiny, łatwy do określenia

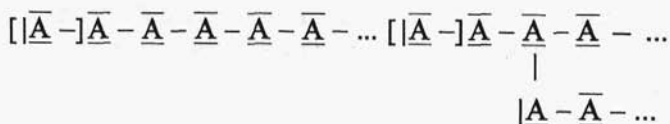
$$D_e = 8n - (nQ_r - z)$$

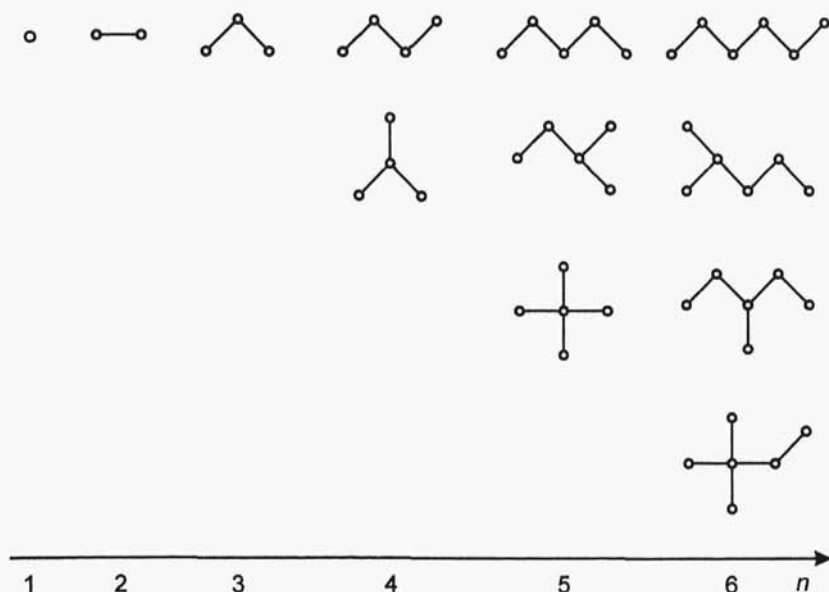
gdzie: n – liczba rdzeni tworzących drobinę, Q_r – ładunek rdzenia, z – ładunek drobiny (z uwzględnieniem jego znaku).

Interpretację struktur drobin wielordzeniowych ułatwia formalne wyodrębnienie w nich jednordzeniowych parzystoelektronowych fragmentów o deficycie ujmowanym przez *luki koordynacyjne*, odpowiadające brakowi jednej, dwóch lub trzech par elektronowych w stosunku do pełnej ośmioelektronowej obsady walencyjnej.

Przy wypełnieniu stanów walencyjnych pierwiastka sp ośmioma elektronami tworzą się drobin y jednordzeniowe $|\overline{A}|$.

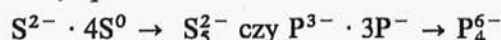
W wyspowych drobinach łańcuchowych stwierdza się zawsze istnienie szeregu tworzących łańcuch fragmentów z jedną luką walencyjną oraz jednego fragmentu ośmioelektronowego, zarówno łańcucha prostego, jak i rozgałęzionego





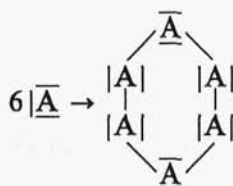
Rys. 44. Izomeria drobin łańcuchowych

Ogólny wzór drobin łańcuchowych ujmuje zapis $[\bar{A}] \cdot n\bar{A}$, przy czym ładunek całości jest sumą ładunków jednordzeniowych fragmentów, np.:

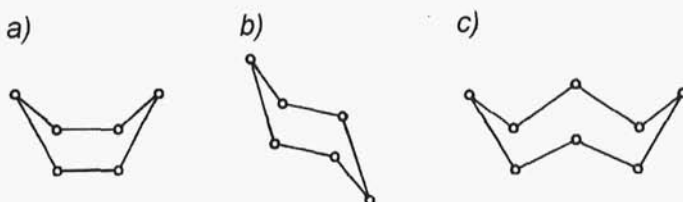


W miarę wzrostu liczby fragmentów sześcieelektronowych w drobinie łańcuchowej wzrasta liczba odmian strukturalnych o rozmaicie rozgałęzionych łańcuchach i takim samym składzie stechiometrycznym (rys. 44).

Fragmentaryzacja drobin pierścieniowych prowadzi do wyróżnienia jednordzeniowych elementów z sześcioma elektronami walencyjnymi i jedną dwuelektronową luką walencyjną jako jedynych składników struktury



Różnorodność budowy, przy tej samej stechiometrii (A_n), ogranicza się tu jedynie do odmian konformacyjnych. Wyróżniamy pierścienie łódkowe, krzeselkowe i różne odmiany koronowe (rys. 45).



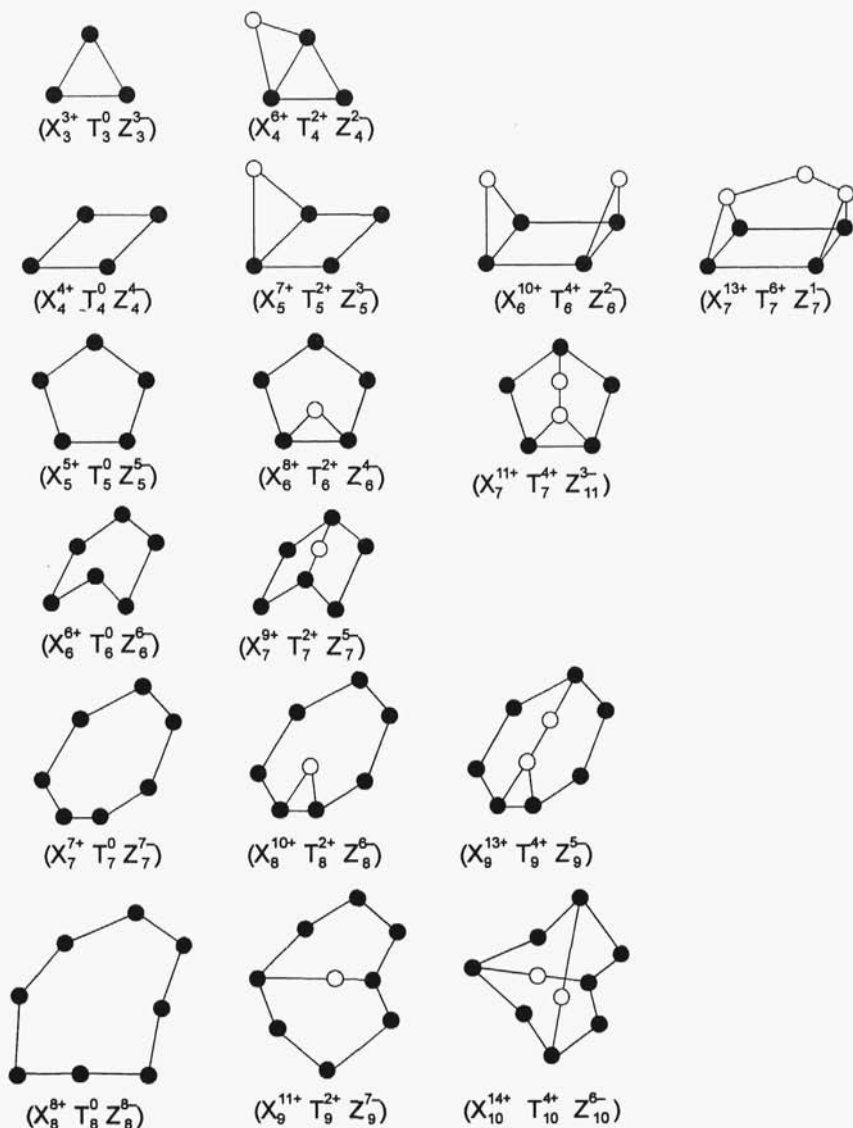
Rys. 45. Konformacje drobin pierścieniowych: a) łódkowa, b) krzeselkowa, c) koronowa

Dalsza komplikacja budowy drobin następuje wraz ze wzrostem deficytu elektronowego związanego z pojawieniem się fragmentów cztero- i dwuelektronowych z dwiema dwuelektronowymi lukami. Pełnią one, w układach drobin wyspowych zbudowanych z fragmentów sześcieelektronowych, przede wszystkim funkcje mostków wewnątrzdrobinowych oraz mostków łączących ze sobą dwie niezależne struktury. Na rysunku 46 przedstawiono przykłady drobin z wewnętrznymi mostkującymi fragmentami dwulukowymi.

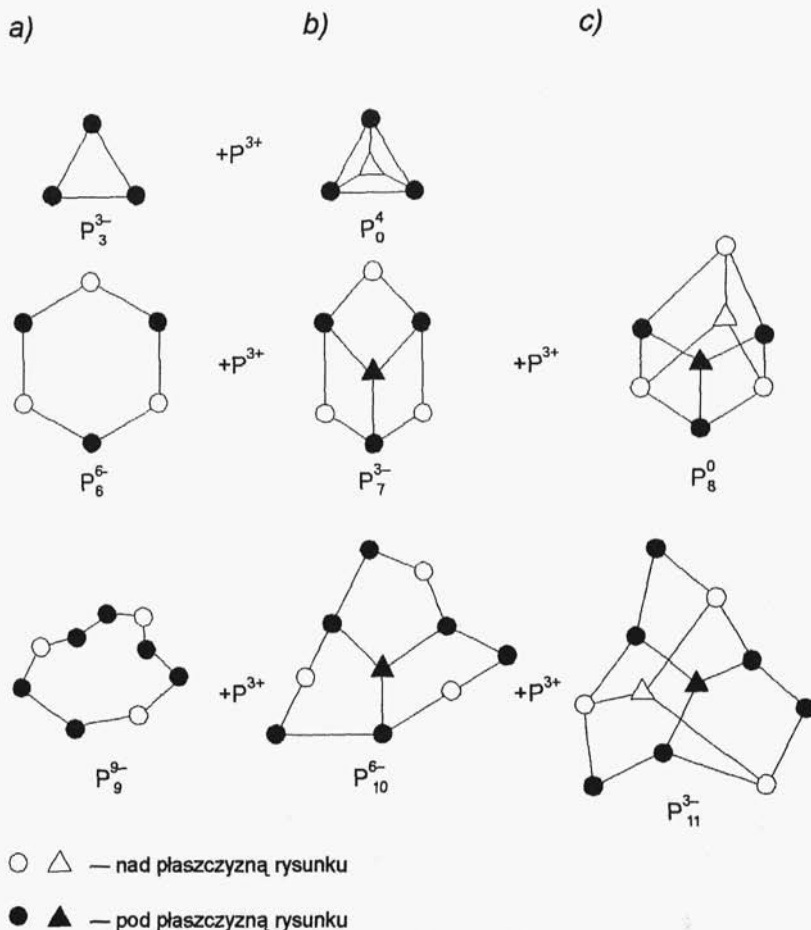
Dwuelektronowe fragmenty z trzema dwuelektronowymi lukami pojawiające się przy odpowiednim deficycie elektronowym prowadzą do kolejnej komplikacji struktury drobin. W drobinach wyspowych, koszykowych lub klatkowych, można wyróżnić część pierścieniową o fragmentach jednolukowych (rys. 47a), zamykaną jednym trójlukowym fragmentem w koszyk (rys. 47b) lub dwoma fragmentami w strukturę klatki (rys. 47c).

Obok fragmentów jednordzeniowych, dwu- i trójlukowych, tworzących w strukturach pierścieniowych mostki, koszyki czy klatki, można również wyróżnić elementy kilkurdzeniowe z dwiema, trzema, czy nawet czterema lukami koordynacyjnymi o podobnych funkcjach, współgrające z innymi pierścieniami (rys. 48).

Przy wzroście liczby fragmentów dwulukowych, a przy zaniku jednolukowych, odpowiadająca niższemu stanowi energetycznemu układowi symetria rozkładu elektronów względem rdzeni atomowych



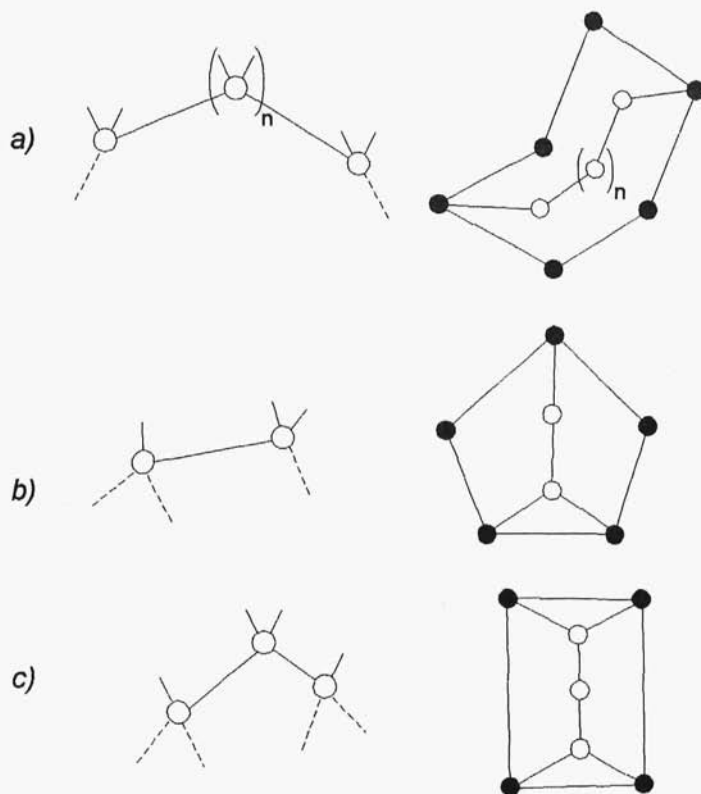
Rys. 46. Możliwe układy z mostkowymi fragmentami dwulukowymi (● – z jedną luką $e_v = 6$ i ○ – z dwiema lukami $e_v = 4$) dla drobin: X – fluorowców, T – tlenowców, Z – azotowców



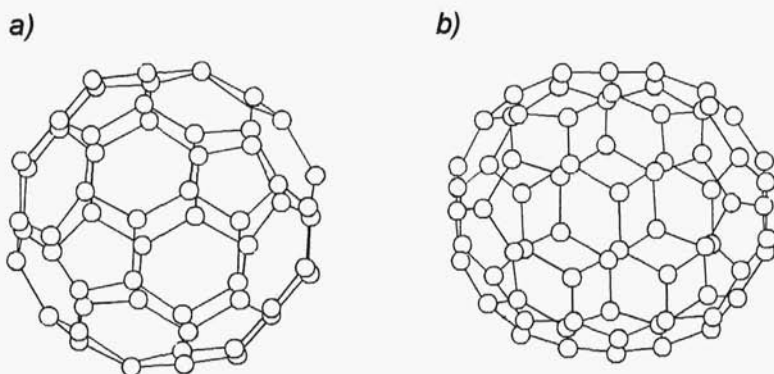
Rys. 47. Układy koszykowe i klatkowe z elementami trójlukowymi

może zostać osiągnięta również w *zamkniętopowłokowych drobinach wyspowych*, których przykładami są fullereny (np. C_{60}).

Warunki istnienia złożonych drobin jednopierwiastkowych ograniczają różnorodność pierwiastków tworzących tego rodzaju struktury. Jednym z istotnych parametrów jest tu *elektroujemność sp*, która musi być wystarczająca dla utworzenia wiązań σ między rdzeniami drobin a jednocześnie umożliwiającą powstanie przewodzącego do komplikacji struktury walencyjnego deficytu elektronowego.



Rys. 48. Dwu- i trójdzeniowe układy z dwoma, trzema i czterema lukami koordynacyjnymi w strukturach pierścieniowych

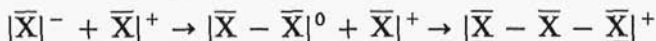


Rys. 49. Drobiny zamkniętopowłokowe – fullereny: a) drobina C_{60} , b) drobina C_{70}

Istnienie drobin wyspowych zależy w znacznej mierze również od ich ładunku elektrycznego wynikającego z liczby elektronów walencyjnych i sumy dodatnich ładunków rdzeni.

Pierwiastki bloku *sp* o rdzeniach ośmiododatnich tworzą jedynie pozbawione ładunku drobiny jednordzeniowe z ośmioma elektronami zamykającymi luki koordynacyjne. Ich dwudodatnie fragmenty jednolukowe z sześcioma elektronami, warunkujące najprostszą łańcuchową komplikację struktury, są bowiem niezdolnymi do istnienia w układach chemicznych, są bardzo silnymi akceptorami elektronów, przechodząc w atomy ośmioelektronowe.

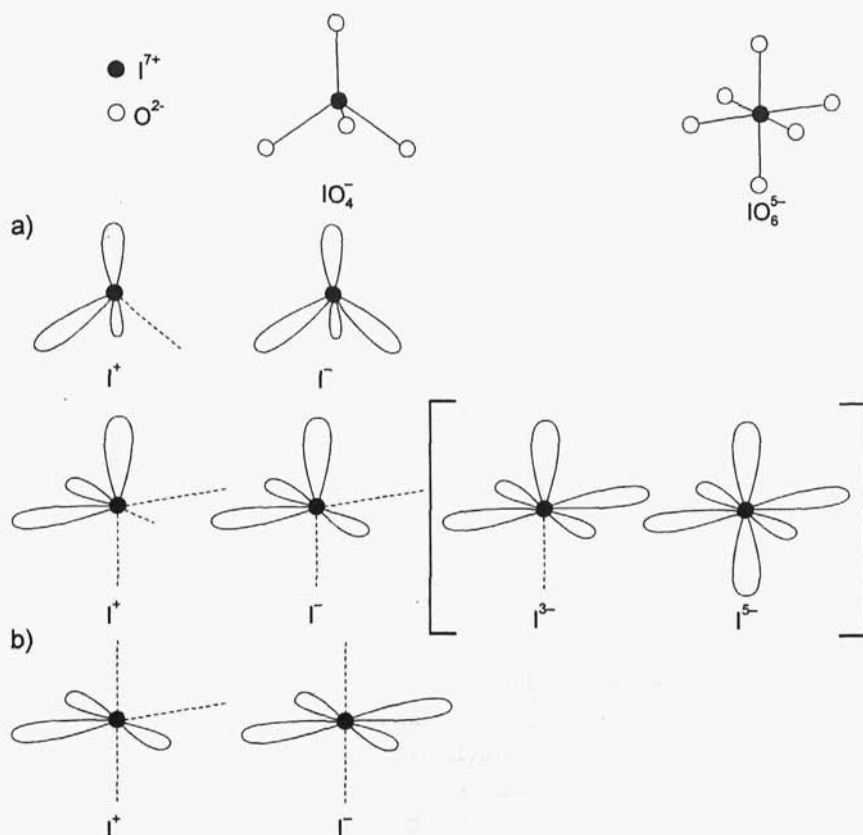
U pierwiastków *sp* o siedmiododatnich rdzeniach pojawia się już zdolność do tworzenia kationowych trójrdzeniowych drobin wyspowych stanowiących kombinację jednoujemnego anionu $|\bar{X}|^-$ o ośmioelektronowym otoczeniu walencyjnym z jednolukowymi jedniododatnimi fragmentami $|\bar{X}|^+$:



Zdolność do tworzenia dodatnio naładowanych drobin przez pierwiastki o siedmiododatnich ładunkach rdzeni wzrasta wraz ze zwiększaniem się liczby powłok rdzeniowych (zmniejszeniem się elektroujemności). Fluor nie tworzy drobin kationowych, a kationowe drobiny chloru, jako silne akceptory elektronów, są mało stabilne. Najtrwalszymi z poznanych są dodatnie drobiny jodu.

Do najstabilniejszych drobin jednopierwiastkowych realizowanych przez wszystkie pierwiastki tej grupy należą przede wszystkim jednordzeniowe aniony X^- oraz pozbawione ładunku drobiny X_2^0 . W związkach z chlorem, bromem i jodem stwierdzono istnienie anionowych zespołów o składzie X_3^- , struktury te jednak w przypadku chloru są nietrwałe, w przypadku bromu są bliższe układowi $[Br_2 \cdot Br]^-$, a jedynie w przypadku jodu stanowią kowalennie powiązane i wszechstronnie zidentyfikowane drobiny I_3^- .

Tak jak fluor odbiega od pozostałych pierwiastków grupy VII ubóstwem struktur jednopierwiastkowych, tak jod wyróżnia się znaczną ich różnorodnością. Z klasyfikacyjnego punktu widzenia interesującym jest tu analogia do różnorodności drobin tlenowych tych pierwiastków. Wychodząc ze sformułowanej przez Fajansa klasyfikacyjnej reguły o równoważności strukturalnej dwuujemnych anionów tlenkowych i par elektronowych, można na podstawie istnienia



Rys. 50. Luki koordynacyjne anionów jodkowych: a) czworościenna, b) ośmiościenna

anionów IO_6^{5-} z sześcioma ligandami tlenkowymi rozważać możliwość istnienia odpowiadających im anionów I^{5-} z sześcioma walencyjnymi parami elektronów. Mimo że wydaje się, iż taki jednodzeniowy anion, ze względu na duży ładunek ujemny, przy dwunastu elektronach walencyjnych, nie może istnieć, to zasadne jest przypuszczenie o występowaniu w anionie I^- dwóch dwuelektronowych luk walencyjnych (rys. 50).

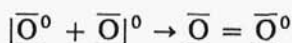
Mogą one stać się miejscem lokalizacji wiązań σ w bardziej złożonych układach wielordzeniowych. Założenie to dobrze oddaje tworzenie przez jod szeregu, zarówno kationowych jak i anionowych wielo-

rdzeniowych drobin jednopierwiastkowych: I_3^+ , I_5^+ , I_{15}^{3+} , I_3^- , I_5^- , I_4^{2-} , I_8^{2-} . Struktury tych drobin zestawiono na rys. 51. Czworosienna luka koordynacyjna, która może pojawić się w I^+ (rys. 50), wydaje się generować w jednopierwiastkowej drobinie jodu odległość I-I ~ 266 pm, jak to jest w I_2^0 i I_3^+ , natomiast luka ośmiościenna generuje odległość ~ 289 pm, np. w I_5^+ .

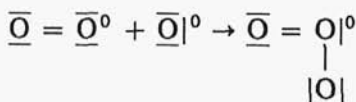
Zdolność do tworzenia drobin wyspowych o większej liczbie rdzeni pierwiastków o siedmiododatnich rdzeniach jest bardzo ograniczona. Dodatnie ładunki jedno- i dwulukowych fragmentów tworzących drobinę złożone X^+ i X^{3+} , przy znacznej elektroujemności pierwiastków powodują, że jedynie jod tworzy kilka połączeń wyspowych, w których liczba rdzeni jodu jest większa od dwóch. Znajdujemy tu kilka nietypowych drobin homordzeniowych będących kombinacją I^+ i I_2 oraz I^- i I_2 . Sytuację tę dobrze ilustruje zestawienie klasyfikacyjne drobin jodu (rys. 52).

Możliwości tworzenia bardziej złożonych drobin wyspowych wzrastają wraz ze zmniejszaniem się ładunków rdzeni atomowych. Pierwiastki bloku *sp* o sześcioudodatnich rdzeniach tworzą elementy z jedną luką koordynacyjną pozbawione ładunku, co sprzyja tworzeniu się różnych obojętnych drobin pierścieniowych.

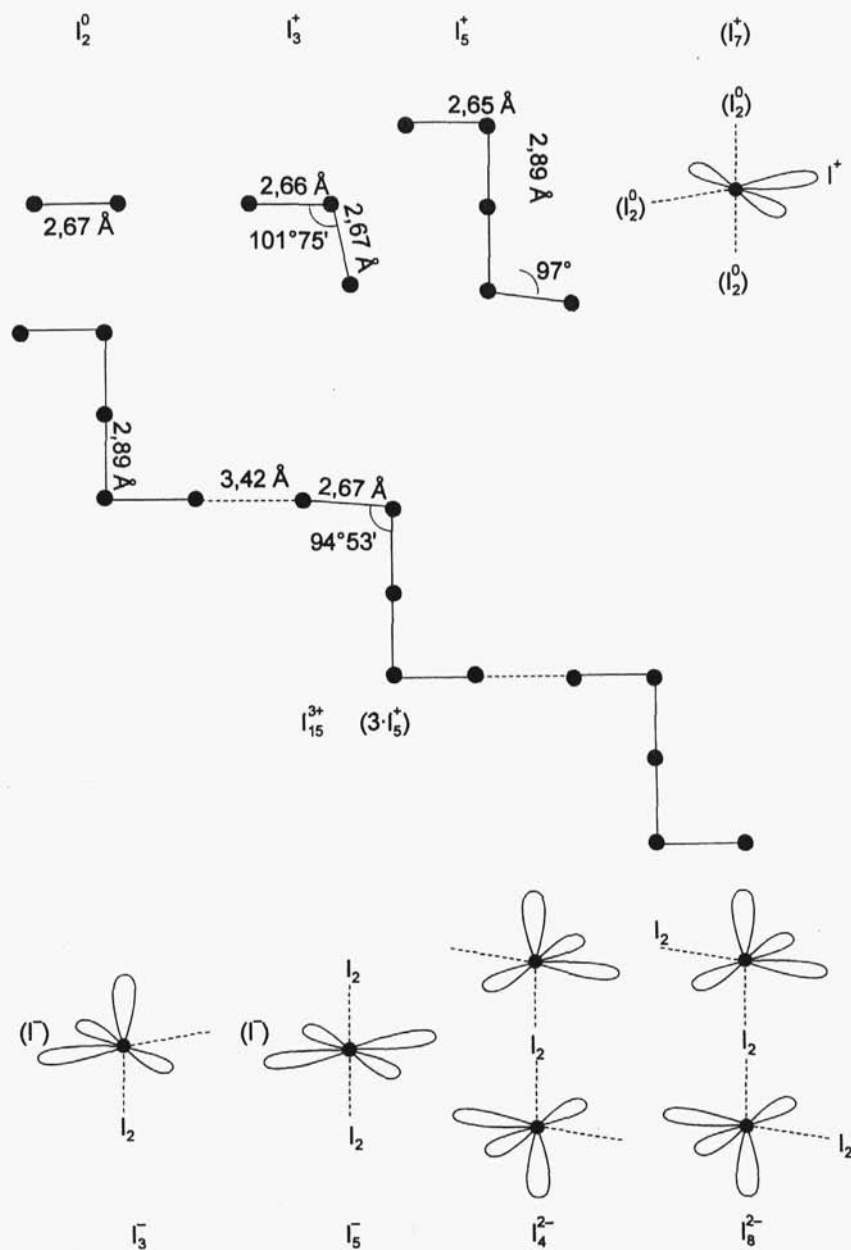
Silne oddziaływanie na elektrony walencyjne rdzeni tlenu, w którym jądro atomowe jest przesłonięte zaledwie dwoma elektronami rdzeniowymi, sprawia, że dwuelektronowe luki atomów tlenu zostają wypełnione w układzie podwójnego wiązania

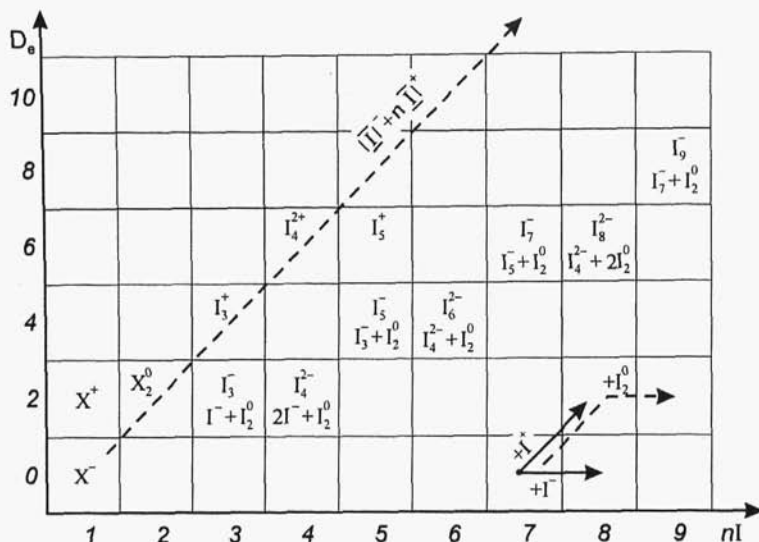


Pojawienie się dalszych elementów sześcieelektronowych prowadzi do powstania ozonu



Dopiero silniejsze przesłonięcie jądra atomowego dziesięcioma elektronami rdzeniowymi powoduje, że wiązanie wielokrotne w zwykłych warunkach nie powstaje, a wypełnienie luk koordynacyjnych następuje w wyniku komplikacji struktury. Sześcieelektronowe atomy siarki, z jedną luką koordynacyjną $|\underline{S}|$, łączą się między sobą i zamykają w pierścień lub też pozostają łańcuchami poprzez przy-


Rys. 51. Koordynacja drobin I_2 przy I^- i I^+



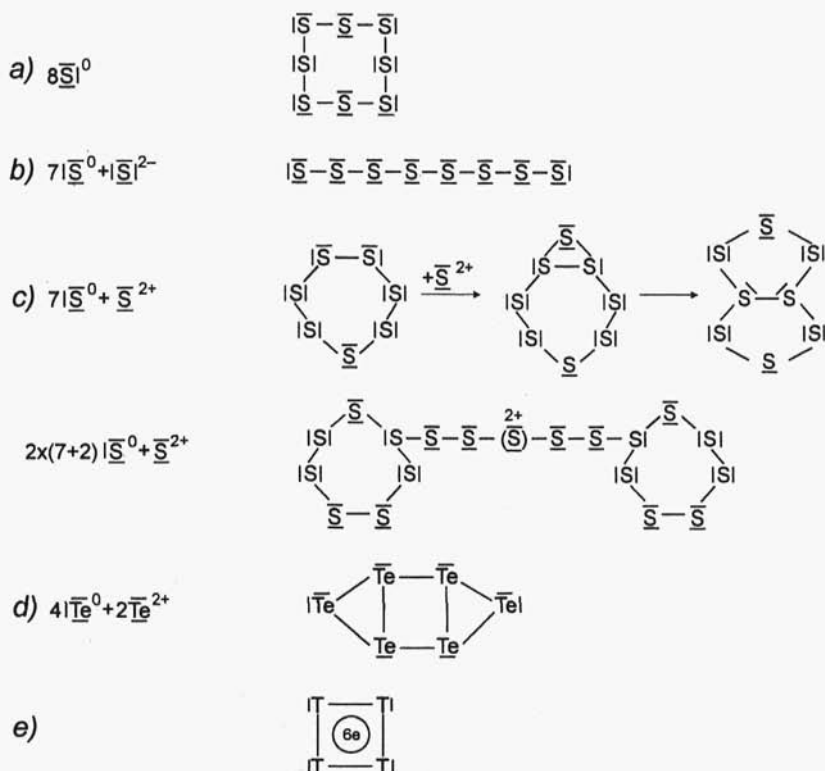
Rys. 52. Zestawienie klasyfikacyjne drobin fluorowców

łączenie $|\bar{S}|^{2-}$ o pełnym otoczeniu koordynacyjnym, blokującego lukę koordynacyjną skrajnego ... $|\bar{S}|$ (rys. 53a,b).

Coraz większe przesłonięcie jąder atomowych w selenie, tellurze i polonie prowadzi do coraz większego osłabienia wiąz rdzeni z elektronami walencyjnymi. Selen tworzy dwa rodzaje odmian, selen niemetaliczny o strukturze molekularnej jest zbudowany z pierścieni Se_8 analogicznych do S_8 , a selen metaliczny ma budowę łańcuchową i jest już półprzewodnikiem. Tellur, o jeszcze silniejszym przesłonięciu jąder elektronami, tworzy tylko odmiany łańcuchowe – półprzewodnikową pod normalnym ciśnieniem i metaliczną pod zwiększonym – a odmiany faz polonu są już typowo metaliczne.

Istotne dla struktur wyspowych o większym stopniu złożoności, fragmenty z dwiema lukami koordynacyjnymi są w przypadku siarki, jak i dalszych pierwiastków grupy VI obdarzone ładunkiem dodatnim – T^{2+} . Ich pojawienie się, w pozbawionych ładunku układach pierścieniowych, w postaci mostków wewnętrznych lub łączących dwa pierścienie, prowadzi często do powstania drobin o bardziej złożonej strukturze (rys. 53c,e). Dwudodatni ładunek fragmentów dwulukowych nadaje drobinom ładunek dodatni. Powoduje to sil-

niejsze związanie elektronów walencyjnych, zabezpieczające przed ich delokalizacją. Na przykład pozbawione ładunku pierścienie nie-realizowane przez tellur wskutek tworzenia się wiązania w znacznym stopniu metalicznego, mogą być utrwalone w strukturach molekularnych z udziałem Te^{2+} (rys. 53d).

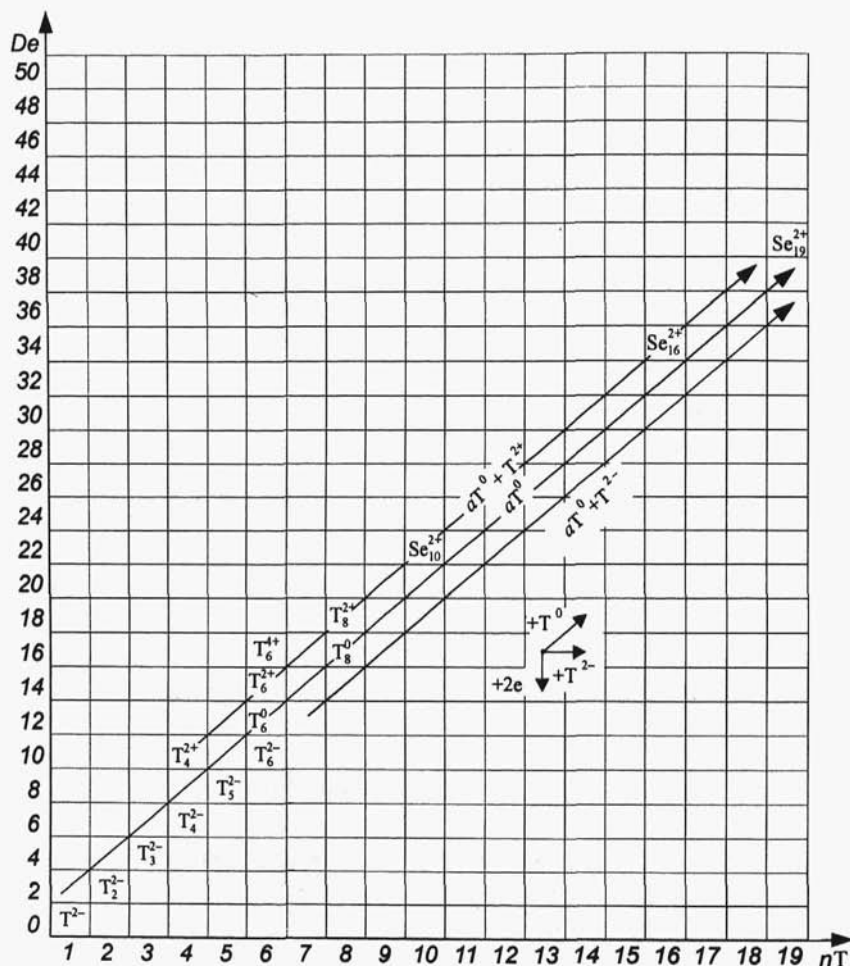


Rys. 53. Złożone drobiny pierwiastków *sp* grupy VI

Pierwiastki VI grupy tworzą ciekawe struktury czterordzeniowe z deficytem 10 elektronów, w których można wyróżnić trzy fragmenty jednolukowe T^0 i jeden dwulukowy T^{2+} . Kwadratowa, płaska budowa wskazująca na równocенność czterech fragmentów wynika z delokalizacji jednej spośród dwóch luk fragmentu T^{2+} wynikającej z przemieszczania się sześciu elektronów (rys. 53e).

Różnorodność drobin wyspowych pierwiastków bloku *sp* o sześciopodatkach rdzeniach jest już większa niż pierwiastków grupy VII, na co wskazuje ich zestawienie klasyfikacyjne (rys. 54).

Spadek elektroujemności, obserwowany przy przejściu od pierwiastków *sp* VI grupy do pierwiastków V grupy, przy kompensujących się ładunkach istotnych w złożonych strukturach fragmentów $|\underline{Z}^-$,



Rys. 54. Klasyfikacyjne zestawienie homopierwiastkowych drobin wyspowych tlenowców

\bar{Z}^+ i Z^{3+} sprawia, że ładunki drobin wyspowych są niewielkie, nawet w układach, w których liczby fragmentów dwu- i trójlukowych są porównywalne z liczbami fragmentów jednolukowych. Wynikająca stąd łatwość tworzenia drobin polimerycznych ogranicza różnorodność drobin wyspowych o określonej i mniejszej liczbie rdzeni atomowych.

W przypadku azotu deficyt elektronowy powoduje (podobnie jak to było w przypadku tlenu) powstanie wiązań wielokrotnych, a liczba drobin homopierwiastkowych jest ograniczona zaledwie do dwóch struktur

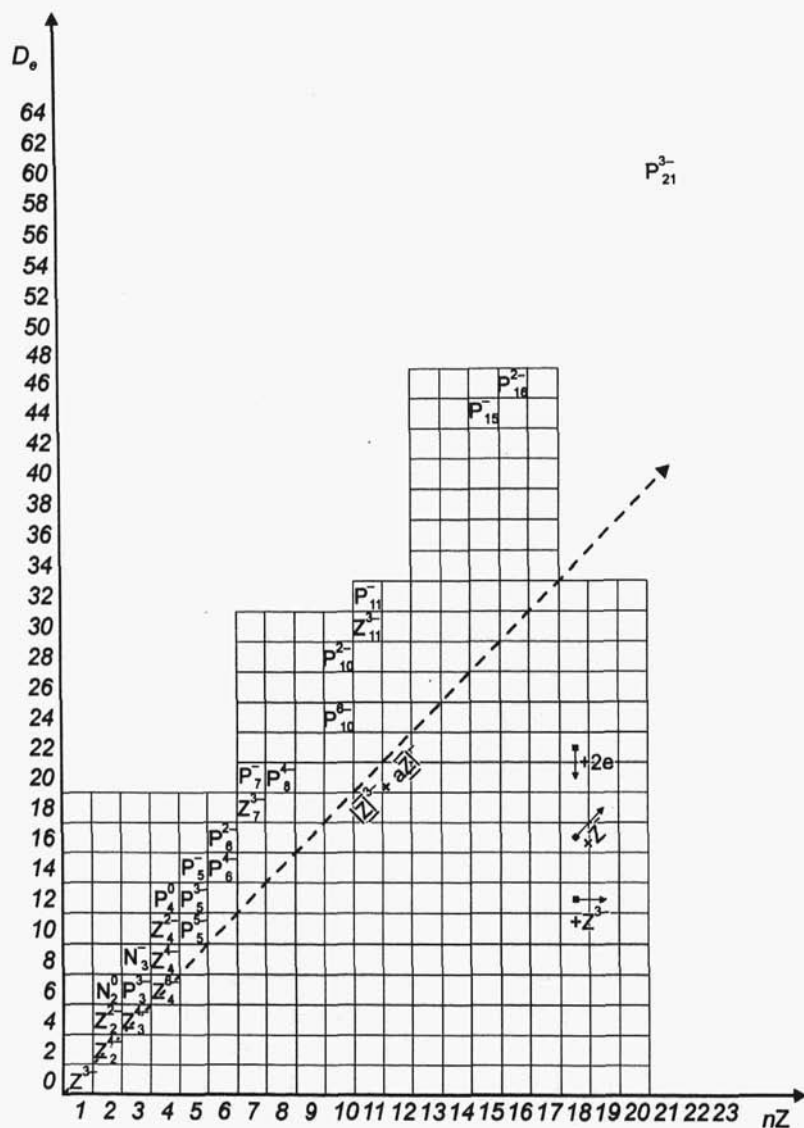


W fosforze (podobnie jak w siarce) asymetrie związane z deficytem elektronów są eliminowane przez tworzenie znacznej różnorodności drobin złożonych, zarówno wyspowych jak i polimerycznych powiązanych wiązaniami pojedynczymi. Zmniejszenie się elektroujemności przy przejściu od fosforu do arsenu, antymonu i bizmutu, zwiększa szanse na delokalizację elektronów i utworzenie w fazach skondensowanych wiązania metalicznego, pociągającego za sobą „rozplynięcie się” homopierwiastkowych wyspowych struktur drobinowych w powstałej fazie metalicznej. Na rysunku 55 zestawiono wyspowe drobin pierwiastków V grupy.

Począwszy od fosforu, wszystkie pierwiastki tworzą płaskie aniony Z_4^{2-} o zdelokalizowanej dwuelektronowej luce koordynacyjnej, analogi kationu S_4^{2+} . W zakresie bardziej złożonych drobin wyspowych tej grupy pierwiastków, udało się otrzymać dotychczas drobin arsenu i antymonu As_7^{3-} , Sb_7^{3-} i As_{11}^{3-} analogi koszykowego P_7^{3-} i klatkowego P_{11}^{3-} (rys. 46 i 47).

Mniejszy ładunek rdzeni (+5) sprzyja tworzeniu drobin wyspowych z mostkami wewnętrznymi, co przesunęło obsadzenie pól klasyfikacji w kierunku większego deficytu elektronowego.

Przy czterododatnim ładunku rdzeni pierwiastków IV grupy bloku *sp* więz z elektronami walencyjnymi zostaje osłabiona i zwiększa się możliwość ich delokalizacji. Brak przynależności elektronów walencyjnych do konkretnych rdzeni tworzonej fazy uniemożliwia powstanie w układzie drobin homordzeniowych, połączonych elektronami wiązań kowalencyjnych zlokalizowanych w ich obrębie. Zdolność do tworzenia złożonych wyspowych struktur homordzenio-



Rys. 55. Klasyfikacyjne zestawienie homopierwiastkowych drobin wyspowych azotowców

wych ma tu właściwie tylko węgiel, a można dopatrzeć się jeszcze takich struktur dla krzemu i germanu.

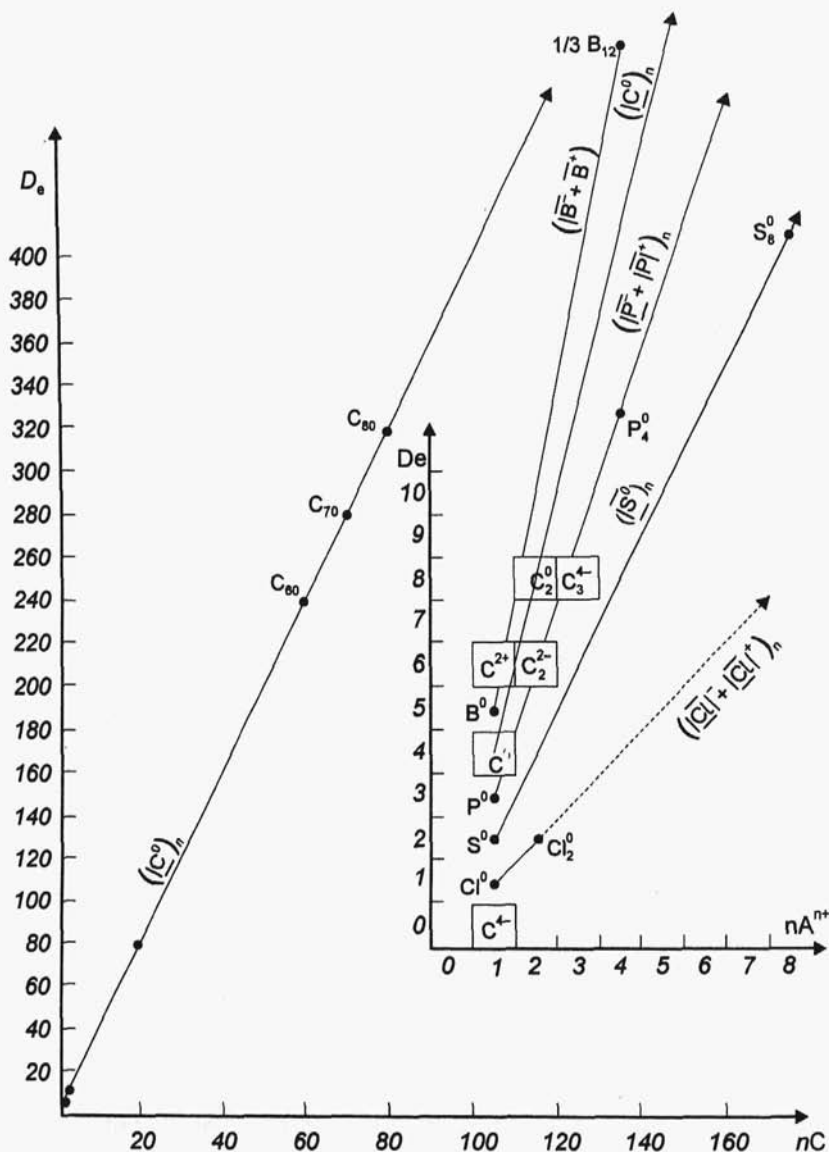
Przy czterododatnim ładunku rdzeni pierwiastków IV grupy fragment dwulukowy węgla \overline{C}^0 ma zerowy, a fragmenty jednolukowe $|\overline{C}^{2-}$ i trójlukowe $|C^{2+}$, odpowiednio dwuujemny i dwudodatni bilans ładunku. Dwie luki i dwa dublety elektronowe, przy braku ładunku fragmentu \overline{C}^0 , stwarzają nowe możliwości powstawania homopierwiastkowych drobin złożonych. Tak jak jednolukowe atomy siarki zamykają się w pierścień S_8^0 , tak dwulukowy węgiel \overline{C}^0 zamyka się w kulę (np. C_{60}) lub elipsoidę (np. C_{70}) (rys. 49), tworząc też cały szereg drobin o wzorze C_n^0 ($n = 60, 70, 78, 84, 90\dots$), zwanych *fullerenami*.

Chemia tych ciekawych połączeń rozwija się obecnie burzliwie. Wydają się one jedynymi drobinami wyspowymi węgla obok kilkurdzeniowych anionów z wiązaniami wielokrotnymi $|C \equiv C|^{2-}$ i $\overline{C} = C = \overline{C}^{4-}$ (analogami odpowiednich drobin azotu), które klasyfikacyjnie ujęto na rys. 56.

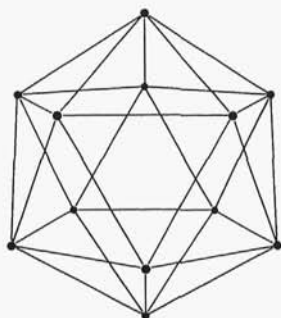
Zdolność do tworzenia wyspowych drobin złożonych wzrasta od pierwiastków o rdzeniach ośmiododatnich poprzez siedmio-, sześć-, pięcio- do czterododatnich. Najpełniej przestrzennie rozbudowane struktury tworzy węgiel (obok omówionych wyspowych znanych jest jeszcze kilka odmian polimerycznych), gdy równa liczba luk i par elektronowych (2;2) sprawia, że w powstających drobinach wszystkie elektrony walencyjne i luki są wykorzystane na utworzenie wiązań.

Ostatnim pierwiastkiem, w rozpatrywanej kolejności, tworzącym homopierwiastkowe drobinę wyspową jest bor (B^{3+}), którego elektroujemność jest jeszcze wystarczająca dla tworzenia wiązań kowalencyjnych między rdzeniami. W dalszych pierwiastkach grupy III oraz grup II i I oddziaływanie rdzeni na elektrony jest już tak słabe, że w fazach skondensowanych układów homopierwiastkowych elektrony walencyjne są zdelokalizowane, co uniemożliwia powstanie wyodrębnionych drobin.

W pozbawionych ładunku homopierwiastkowych drobinach boru zbudowanych z równej liczby fragmentów $(\overline{B}^- + |B^+)_n$ występuje niedobór elektronów w stosunku do luk koordynacyjnych. Przy małym ładunku rdzenia boru i nikłym przesłonięciu jądra dwoma tylko elektronami rdzeniowymi, powstaje możliwość objęcia parą elektronów wiążących nie tylko dwóch (jak to ma miejsce w wiąza-



Rys. 56. Klasyfikacyjne zestawienie elektroobojętnych drobin homordzeniowych:
a) węgla, b) chloru, siarki, fosforu i boru



Rys. 57. Dwudziestościan wyznaczony położeniami dwunastu rdzeni boru

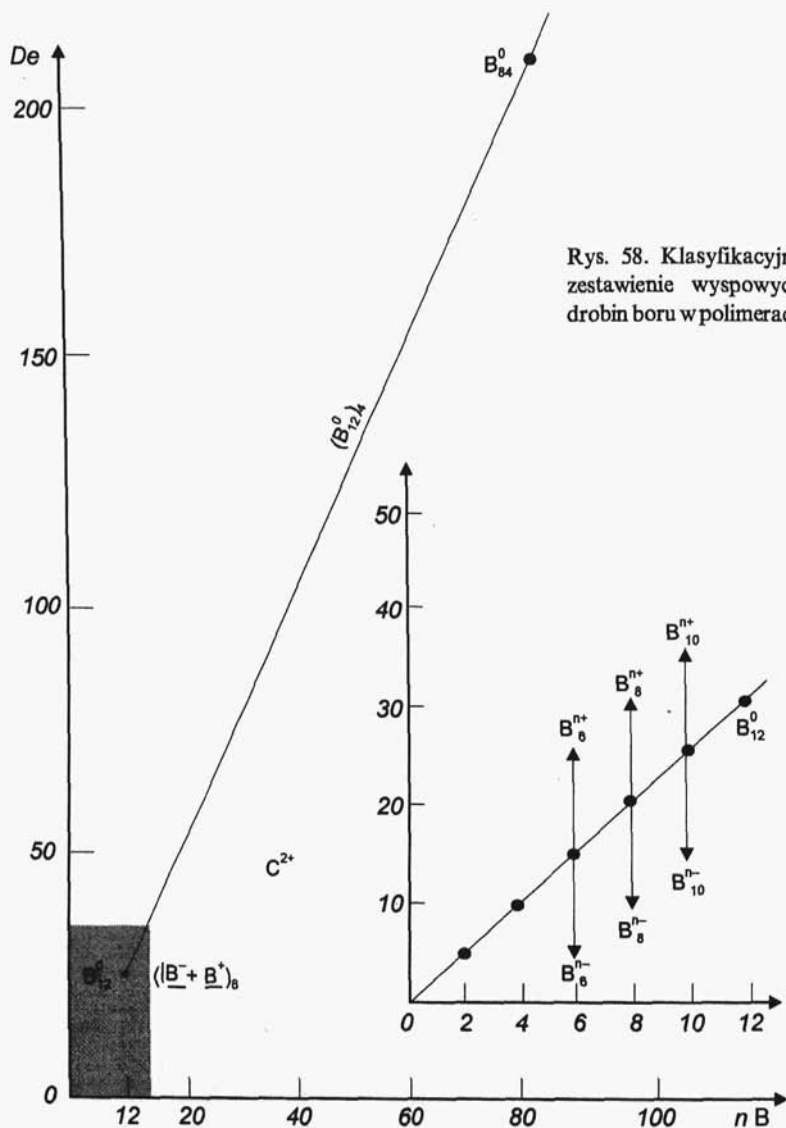
niu kowalencyjnym), ale i trzech rdzeni atomowych boru. Tworzeniem się takich właśnie *wiązań trójęcentrycznych* tłumaczy się strukturę drobin wyspowych boru, do których realizacji brak elektronów w stosunku do istniejących luk koordynacyjnych.

Podstawową strukturą homopierwiastkowych drobin wyspowych boru jest dwudziestościan wyznaczony położeniami dwunastu łączących się ze sobą rdzeni (rys. 57).

W tej strukturze każdy rdzeń boru styka się z pięcioma sąsiadami. Jeśli oznacza to liczbę wiązań, to na ich realizację potrzeba 30 par elektronowych i tyleż luk koordynacyjnych. Tymczasem 12 fragmentów boru tworzących strukturę ma tylko 18 par elektronów, a 30 luk koordynacyjnych.

W zwykłym wiązaniu pojedynczym dwa elektrony wiążą dwa rdzenie, zatem dwa elektrony wiążące są tu zdelokalizowane względem dwóch rdzeni. Oprócz wiązań pojedynczych w drobinach pierwiastków bloku *sp* o rdzeniach dwuelektronowych pojawiają się również wiązania wielokrotne, w których w stosunku do dwóch rdzeni została zdelokalizowana większa liczba elektronów tworzących wiązanie. W przypadku boru dzieje się przeciwnie – dwa elektrony mogą zostać zdelokalizowane względem kilku rdzeni, wiążąc je ze sobą. Takie wiązania kilkucentryczne są odpowiedzialne za połączenie dwunastu rdzeni boru w ikosaedrze i wiązanie ikosaedrów w większe zespoły, np. siedmiu B_{12} w jednostkę B_{84} (występującą w odmianie β -boru), w której sześć dwudziestościanów otacza siódmy, centralnie położony dwudziestościan.

Z dwudziestościanów B_{12} wywodzą się również aniony wyspowe występujące w borkach, w których pojawia się większa niż w deficyto-



Rys. 58. Klasyfikacyjne zestawienie wyspowych drobin boru w polimerach

wym B_{12}^0 , liczba elektronów przy zachowaniu jego struktury przestrzennej, np. w B_{12}^{2-} . Na rysunku 58 zestawiono klasyfikacyjnie wyspowe drobin boru występujące w złożonych strukturach boru i borków.