




Псевдогалогены и их соединения

Селезнев Р. В.


Общие замечания

- ▣ **ПГ** – это молекулы, состоящие более чем из двух электроотрицательных атомов, которые в свободном состоянии напоминают молекулы галогенов (Биркенбах, 1925 г.)
- ▣ наиболее важные **ПГ**: дициан $(\text{CN})_2$, диоксоциан $(\text{OCN})_2$, дитиоциан $(\text{SCN})_2$, диселеноциан $(\text{SeCN})_2$, азидокарбондисульфид $(\text{SCSN}_3)_2$
- ▣ **ПГ** образуют ионы, напоминающие по свойствам галогениды: CN^- , N_3^- , NCO^- , CNO^- , SCN^- , SeCN^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, $\text{C}(\text{CN})_3^-$



Условия отнесения вещества к псевдогалогенам или псевдогалогенидам

- ПГ должен быть летучим веществом, состоящем из симметричной комбинации X-X
- ПГ должен реагировать с металлами с образованием солей, содержащих X⁻
- их соли AgX и PbX₂ должны быть нерастворимы в воде
- должны существовать кислоты HX



Условия отнесения вещества к псевдогалогенам или псевдогалогенидам

- радикалы ПГ должны образовывать соединения между собой $X-X'$ и с галогенами
- псевдогалогенид-ионы должны образовывать комплексы, такие же, как галогенид-ионы
- псевдогалогениды должны образовывать ковалентные соединения
- X^- должен окисляться до X_2 подходящим окислителем

Азидоводород и азиды

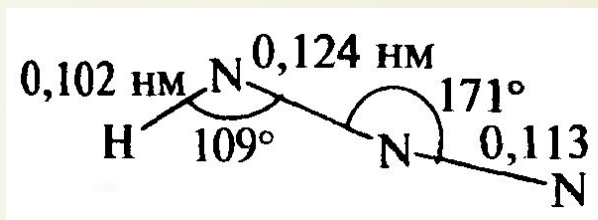
ПОЛУЧЕНИЕ

- реакция амидов с оксидом азота (I)
- реакция амидов с нитратами
- окислением гидразина
- из азидов ЩМ
- из триметилсилилазида

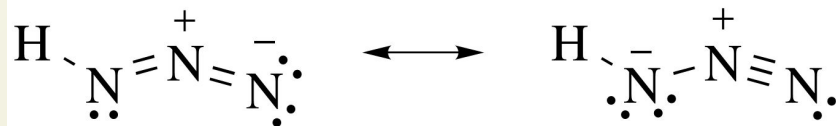
Азидоводород и азиды

СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- азидоводород имеет угловую структуру:



- однако азид-ион имеет линейную структуру
- резонансные структуры:



- безводное соединение и растворы крайне взрывчаты вплоть до концентрации 20%
- чистый **HN₃** – б/цв. жидкость, $t_{\text{пл.}} \approx -80^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} \approx 35,7^\circ\text{C}$
- имеет неприятный, сильно раздражающий запах; ЯДОВИТ

Азидоводород и азиды

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- ▣ **азидоводородная кислота** по силе сравнима с уксусной ($pK_a = 4,64$)
- ▣ через водородную связь может присоединяться азид-ион, образуя $N_3HN_3^-$
- ▣ взаимодействует с металлами
- ▣ на свету и при нагревании разлагается, под УФ в присутствии серной кислоты разлагается с образованием гидросиламина
- ▣ с сильными кислотами ведет себя как основание

Азидоводород и азиды

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- ▣ **азидоводородная кислота** может проявлять как сильные окислительные:



так и сильные восстановительные свойства:

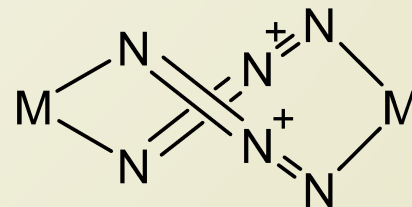
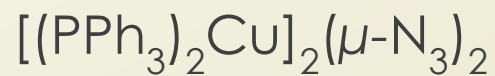
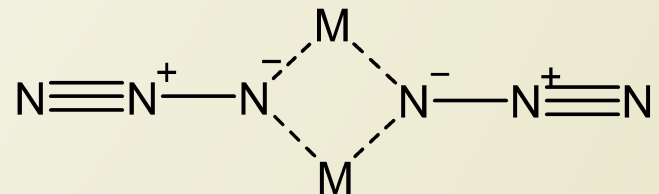
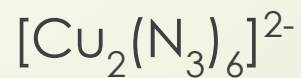
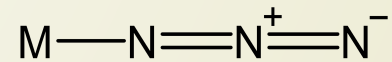
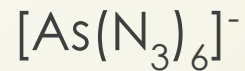


- ▣ **азиды** Ag(I), Hg(II), Pb(II), Cu(I), Tl(I) плохо растворимы в воде, а азиды ЩМ и ЩЗМ имеют ионную структуру
- ▣ за исключением CsN₃, **ионные азиды** плавятся с разложением
- ▣ **азиды ТМ** от нагревания или трения детонируют

Азидоводород и азиды

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

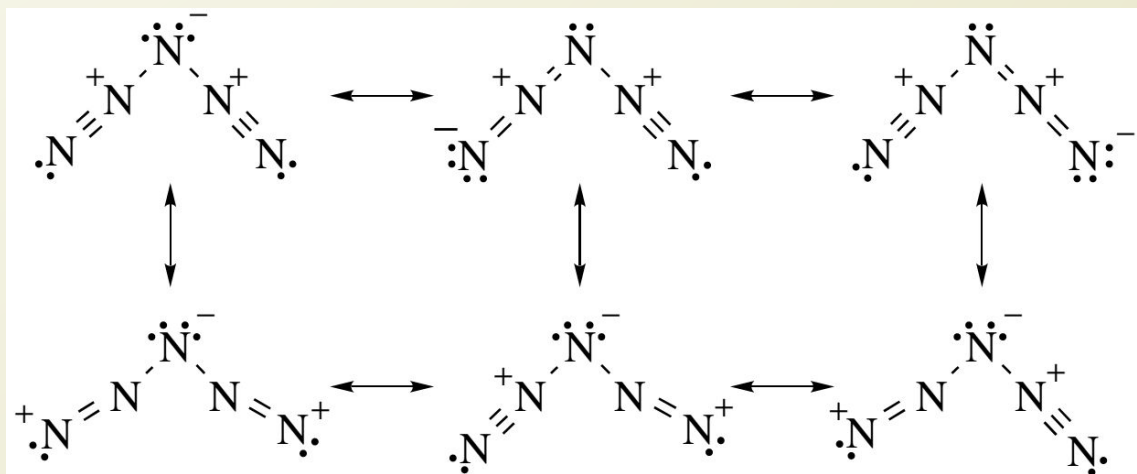
- ▣ **азид-ион** может быть лигандом в комплексных соединениях:



Азидоводород и азиды

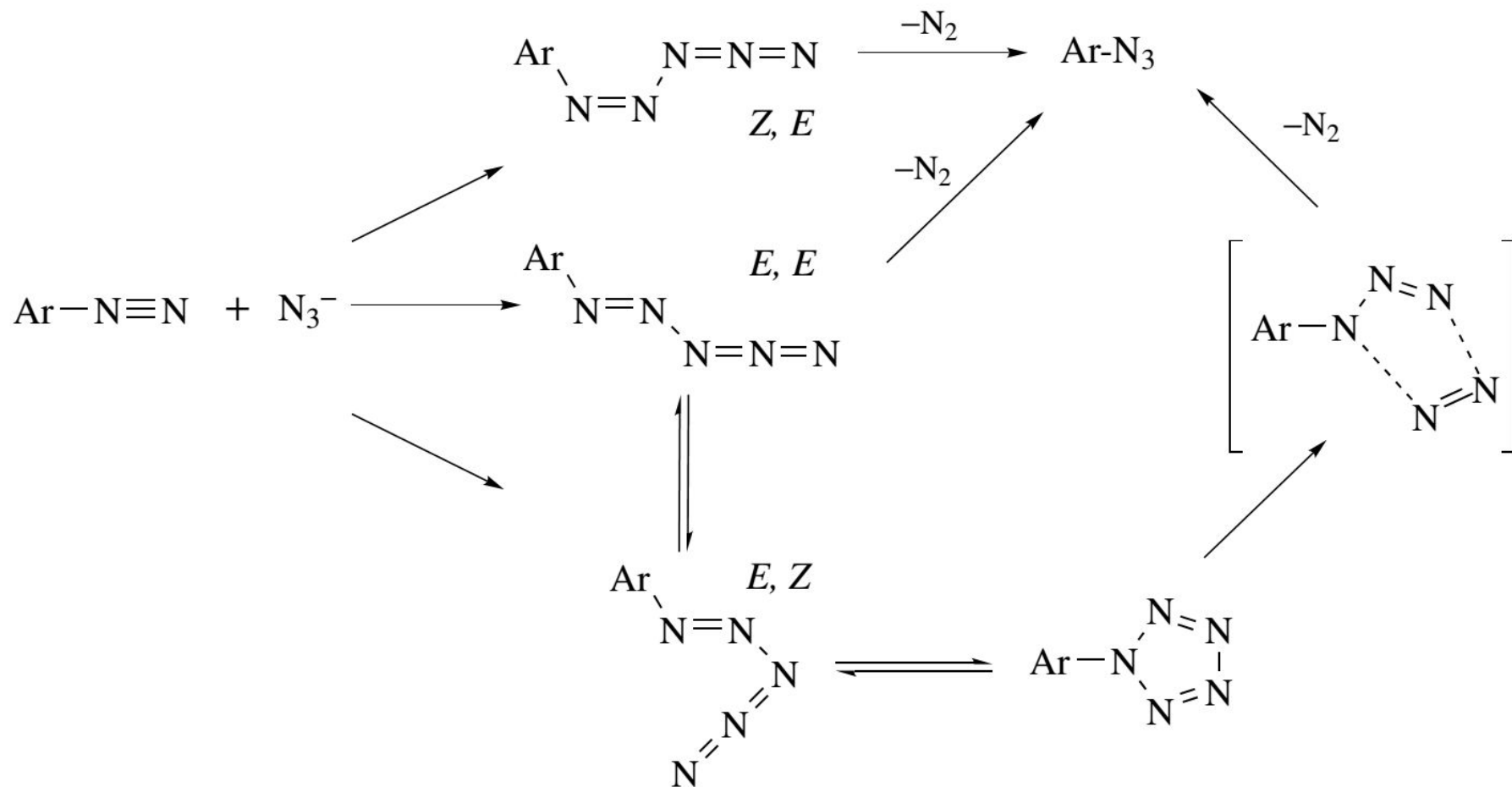
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- **ковалентные азиды** могут быть получены при реакции азидов или азидоводородной кислоты с водородными соединениями, хлоридами и др.
- из **азидоводорода** можно получить многоатомные радикалы и ионы из атомов азота



Азидоводород и азиды

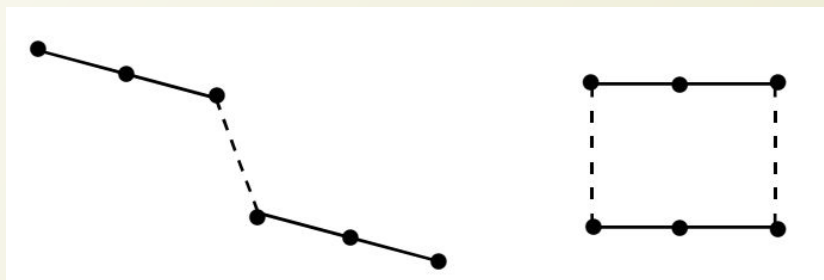
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА



Азидоводород и азиды

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- наиболее стабильные изомеры N_6^- (расчет):



- **азидоводород** при реакции с аммиаком образуем азид аммония
- **азид аммония** детонирует
- при реакции гидразина с **азидоводородной кислотой** получается азид гидразиния (также получается при разложении 5-аминотетразола и *транс*-2-тетразола)
- при сильном нагревании **азид гидразиния** разлагается

Дициан и цианиды

ПОЛУЧЕНИЕ

- **дициан** образуется при горении угля в электрической дуге в атмосфере азота
- ... при нагревании цианидов ртути или серебра
- ... при нагревании смеси желтой кровяной соли с сулемой
- ... при сухой перегонке оксалата аммония в присутствии оксида фосфора(V)
- ... при пропускании сухого циановодорода над нагретым до 250°C пиролюзитом

Дициан и цианиды

ПОЛУЧЕНИЕ

- ... при окислении циановодорода воздухом на серебряном катализаторе
- ... при окислении циановодорода хлором на активированном угле
- ... при действии на цианиды ЩМ солями меди (II) или подкисленным пероксодисульфатом ($S_2O_8^{2-}$)
- **циановодород** получается при подкислении цианидов
- ... при реакции метана и аммиака

Дициан и цианиды

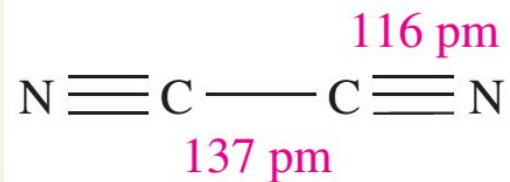
ПОЛУЧЕНИЕ

- ❑ **цианиды ЩМ** можно получить при прокаливании амидов с углем
- ❑ ... при разложении комплексных цианидов
- ❑ ... при нагревании карбонатов с углеродам в токе азота
- ❑ цианид аммония получается при пропускании аммиака и сероуглерода над нагретой медью
- ❑ остальные **цианиды** получают при обменных реакциях в растворах

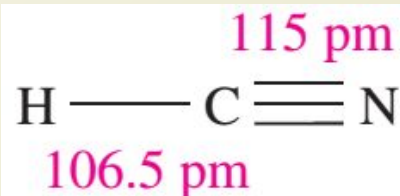
Дициан и цианиды

СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- **ДИЦИАН** имеет линейную структуру



- это бесцветный, горючий, токсичный газ ($t_{\text{пл.}} = -28^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = -21^\circ\text{C}$)
- **ДИЦИАН** кинетически стабилен, но эндотермичен ($\Delta H_f^\circ = 297 \text{ кДж/моль}$)
- **ЦИАНОВОДОРОД** также имеет линейную структуру

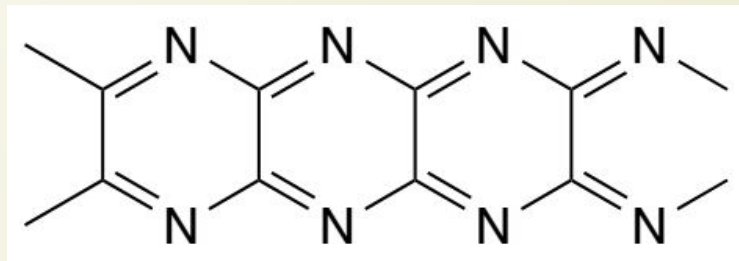


- это бесцветная, очень токсичная и летучая жидкость ($t_{\text{пл.}} = -13,4^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 25,6^\circ\text{C}$) с запахом горького миндаля

Дициан и цианиды

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- ▣ **дициан** при нагревании до 300-500°C полимеризуется до парациана



- ▣ **парациан** нерастворим в воде, спирте, жидком циановодороде, но растворим в холодной концентрированной серной кислоте
- ▣ при нагревании до 800-850°C в токе азота переходит обратно в дициан
- ▣ **дициан** горит фиолетовым цветом самым горячим пламенем (4777°C)

Дициан и цианиды

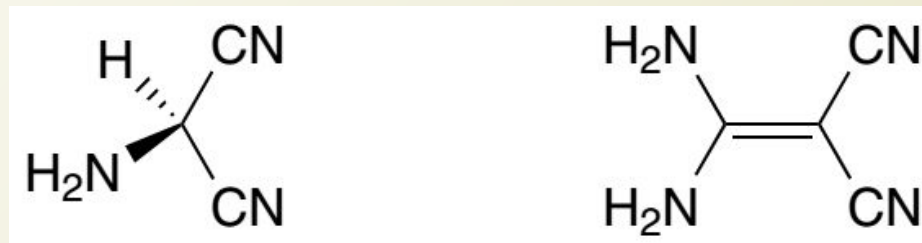
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- **ДИЦИАН** в щелочных растворах гидролизуется
- медленнее в нейтральных растворах
- при нагревании выше 1000°C диссоциирует до моноциана
- по химической активности **ДИЦИАН** можно расположить между бромом и иодом
- раствор **циановодорода** в воде – слабая кислота ($\text{p}K_{\text{a}} = 9,3$)
- имеет высокую диэлектрическую проницаемость – 114,9 (у воды – 81) за счет ассоциации молекул ($\mu = 2,930$)

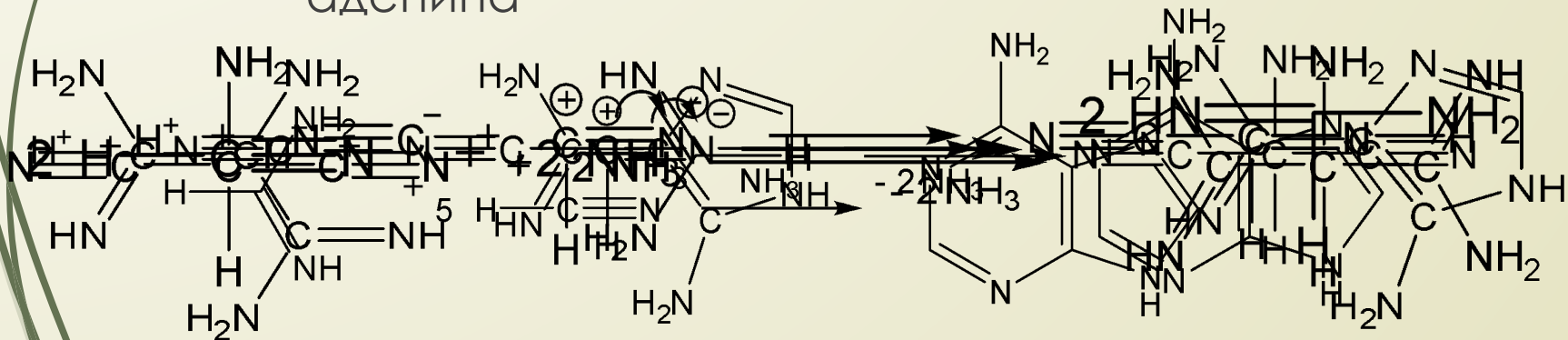
Дициан и цианиды

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- безводный **циановодород** неустойчив, склонен к олигомеризации



- установлено, что в присутствии раствора аммиака **циановодород** олигомеризуется до аденина



Дициан и цианиды

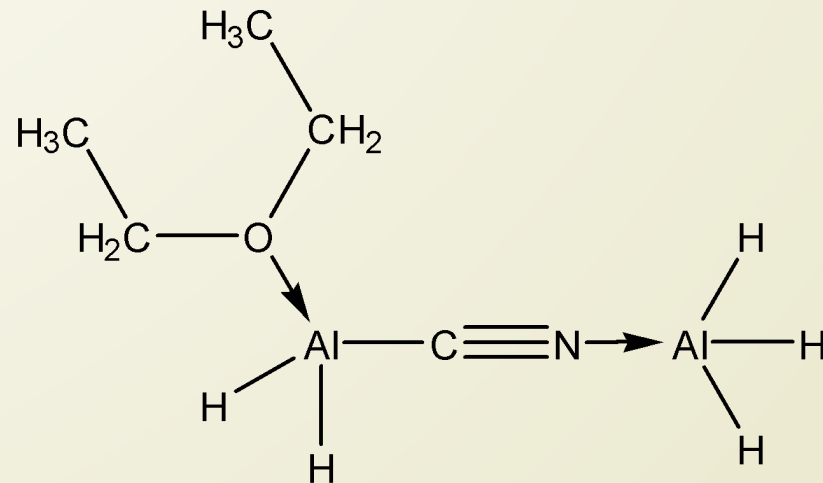
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- **циановодород** и его производные реагируют с азидоводородом с образованием тетразола или его производных
- при продолжительном кипячении ионных **ЦИАНИДОВ** происходит разложение
- при их сплавлении с серой или полисульфидами получают тиоцианаты (тиоцианат аммония получается при выдерживании цианиды в растворе со свежееосажденной серой)
- а при нагревании с оксидом-окислителем получают цианаты
- при взаимодействии галогенов с **ЦИАНИДАМИ** образуются галогеноцианы

Дициан и цианиды

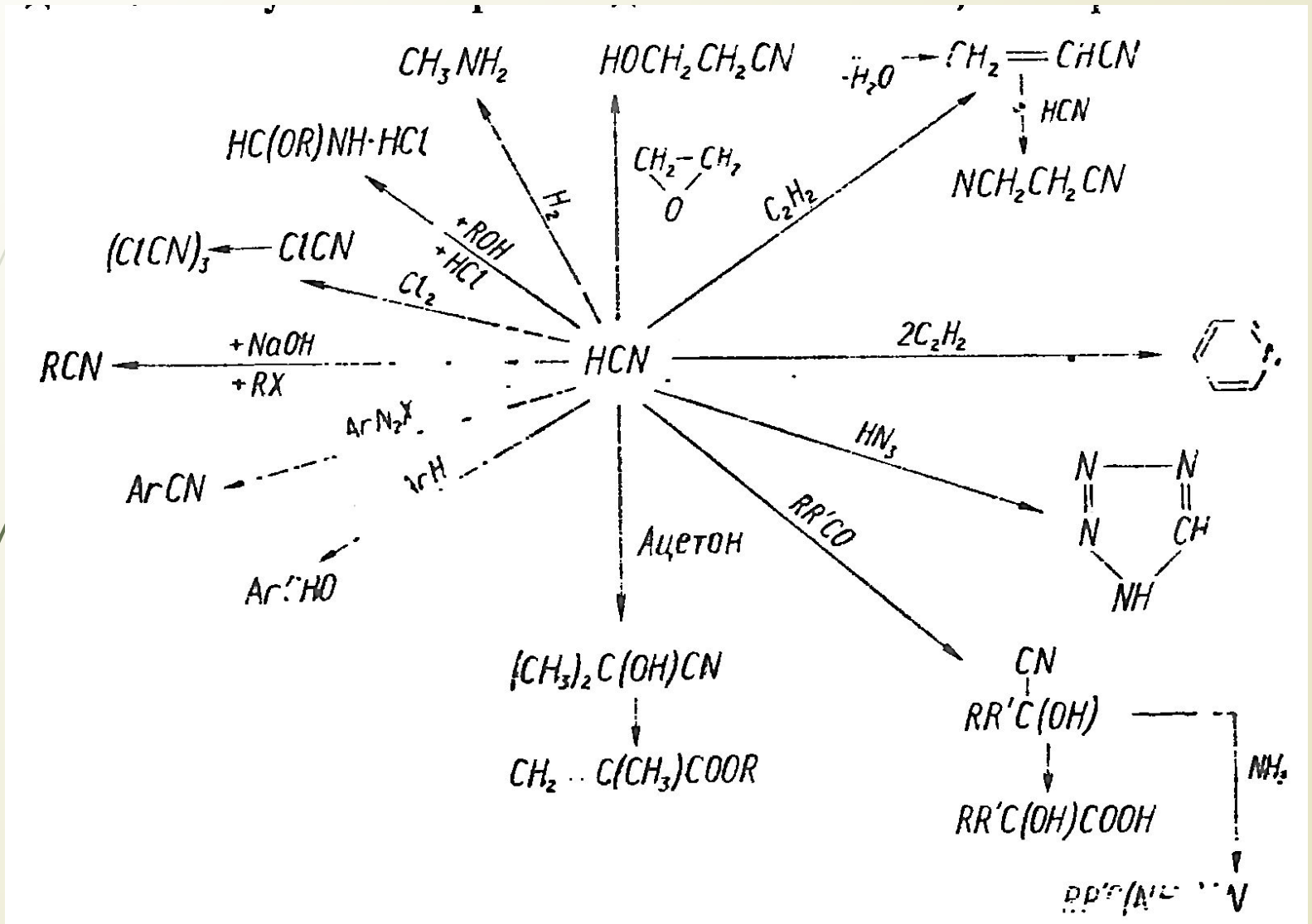
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- **ковалентные цианиды** можно получить при взаимодействии HCN или цианидов с гидридными соединениями элемента или галогенидами



ДИЦИАН И ЦИАНИДЫ

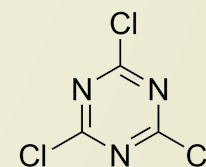
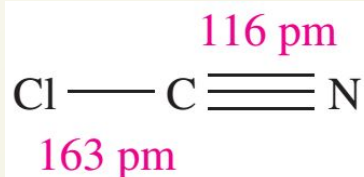
ПРИМЕНЕНИЕ



Дициан и цианиды

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- **цианхлорид** – токсичный газ – также получается при электролизе водного раствора HCN и NH₄Cl
- тримеризуется с образованием цианурхлорида

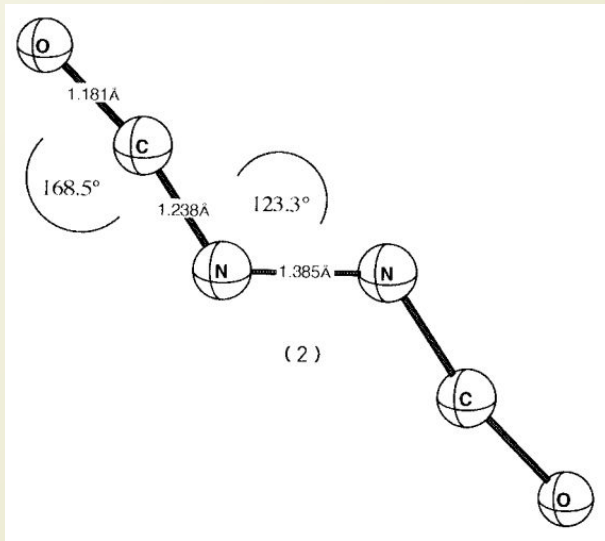


- фторирование цианурхлорида приводит к образованию цианурфторида, который при нагревании разлагается до **цианфторида**
- **цианфторид** – токсичный газ
- **цианбромид** и **цианиодид** можно получить при нагревании цианида с галогеном

Свойство	FCN	ClCN	BrCN	ICN
Т. пл., °С	-82	-6,9	51,3	146
Т. кип., °С	-46	13,0	61,3	146 (возг.)

Диоксоциан, цианаты и их изомеры ПОЛУЧЕНИЕ

- есть предположение, что **ДИОКСОЦИАН** может получаться при реакции AgOCN с бромом, НО убедительных доказательств до сих пор нет
- согласно недавним исследованиям в этой и других подобных реакциях получается **ДИИЗОКСОЦИАН** и **ПРОИЗВОДНЫЕ ОКСОЦИАНА**



Диоксоциан, цианаты и их изомеры

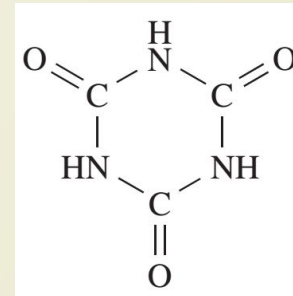
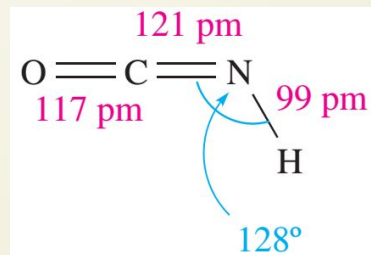
ПОЛУЧЕНИЕ

- пиролизом циануровой кислоты, полученной при гидролизе цианурхлорида, получают **цианатную кислоту** (HOCN)
- при -100°C образуется полимерная модификация
- **изоциановая кислота** (HNCO) получается при нагревании мочевины и сразу тримеризуется
- **гремучая кислота** получается при взаимодействии фульмината натрия с серной кислотой при охлаждении льдом

Диоксоциан, цианаты и их изомеры

СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- ❑ **цианатная кислота** – нестабильная бесцветная летучая жидкость ($t_{\text{пл.}} = -86^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 23,5^{\circ}\text{C}$) с запахом уксусной кислоты
- ❑ **изоцианатная кислота** устойчива в виде тримера, который имеет слоистую структуру



- ❑ **гремучая кислота** – нестабильная жидкость ($t_{\text{пл.}} = -10^{\circ}\text{C}$), при комнатной температуре быстро полимеризуется; молекула имеет линейное строение



Диоксоциан, цианаты и их изомеры

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- **цианатная кислота** – слабая кислота ($pK_a = 3,92$)
- в водном растворе гидролизуеться
- **цианаты ЩМ** можно получить при сплавлении металлов или карбонатов с мочевиной
- **цианаты d-Me** получают обменными реакциями
- **изоциановая кислота** – слабая кислота ($pK_a = 3,66$)
- **ковалентные изоцианаты** получают из галогенида соответствующего металла или неметалла и изоцианата серебра в органическом растворителе

Диоксоциан, цианаты и их изомеры

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- ▣ **гремучая кислота** примерно в пять раз сильнее азидоводородной
- ▣ при комнатной температуре быстро полимеризуется
- ▣ соли гремучей кислоты – **фульминаты** – обычно нестойкие и очень ядовитые соединения.
- ▣ для получения **ионных фульминатов** действуют амальгамой металла на раствор фульмината ртути в абсолютном этаноле
- ▣ при их осторожном нагревании происходит изомеризация в цианаты
- ▣ **ковалентные фульминаты** взрываются при ударе или нагревании

ДИТИОЦИАН И ТИОЦИАНАТЫ

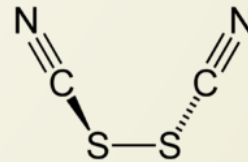
ПОЛУЧЕНИЕ

- **ДИТИОЦИАН** получается при бромировании тиоцианата металла в апротонном растворителе, ...
- ... при химическом или анодном окислении тиоцианат-иона
- **ТИОЦИАНАТОВОДОРОД** получается при взаимодействии сероводорода с ковалентными тиоцианатами
- **ИОННЫЕ ТИОЦИАНАТЫ** получают при сплавлении цианидов с серой
- **КОВАЛЕНТНЫЕ ТИОЦИАНАТЫ** – обменными реакциями

ДИТИОЦИАН И ТИОЦИАНАТЫ

СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- ▣ **ДИТИОЦИАН** имеет температуру плавления -3°C
- ▣ его молекула имеет угловую структуру



- ▣ молекула **тиоцианатоводорода** также имеет угловое строение
- ▣ его температура плавления 5°C

ДИТИОЦИАН И ТИОЦИАНАТЫ

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- **ДИТИОЦИАН** неустойчив и быстро полимеризуется до оранжевого $(SCN)_n$
- в водном растворе гидролизуется
- окисляет халькогеноводороды
- **родановодород** устойчив до $10^{\circ}C$, затем полимеризуется
- водные растворы получаются при реакциях обмена
- растворы **родановодородной кислоты** устойчивы только до 5%, в более концентрированных происходит димеризация иона и разложение
- **HNCS** – довольно сильная кислота ($pK_a = 0,96$)


ДИТИОЦИАН И ТИОЦИАНАТЫ

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- ▣ **родановодородная кислота** легко окисляется
- ▣ она и ее соли не токсичны, содержатся в слюне человека и в луке
- ▣ **тиоцианаты** термически неустойчивы
- ▣ **роданид-лиганд** может присоединиться к центральному атому через жесткий (N) или мягкий (S) конец


Диселеноциан и селеноцианаты ПОЛУЧЕНИЕ

- **диселеноциан** получается при действии эфирного раствора иода на селеноцианат серебра, ...
- при окислении SeCN^- пентафторидом иода, ...
- анодным окислением SeCN^-
- **селеноцианатная кислота** известна лишь в растворе, получается из солей
- **селеноцианаты ЩМ** можно получить при сплавлении селена с комплексными цианидами, или ...
- при растворении селена в цианидных растворах
- **ковалентные селеноцианаты** получают при действии селеноцианата калия на соответствующие соли



Диселеноциан и селеноцианаты

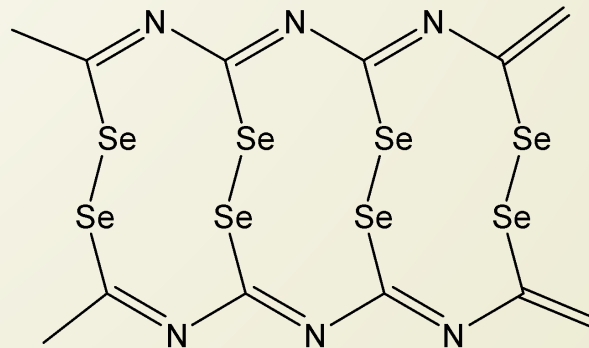
СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- ▣ **диселеноциан** имеет линейную структуру
 - ▣ желтый порошок, хорошо растворимый в органических растворителях
 - ▣ **селеноцианаты** – твердые кристаллические вещества
 - ▣ некоторые из них так и не получены в свободном виде, например, LiSeCN
- 


Диселеноциан и селеноцианаты

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- **диселеноциан** в ацетонитриле диспропорционирует, а в этаноле полимеризуется



- при действии эфирного раствора **диселеноциана** на спиртовой раствор селеноцианата цезия можно получить $\text{Cs}(\text{SeCN})_3$
- реагирует с боргидридом лития



Диселеноциан и селеноцианаты

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- ▣ **селеноцианатная кислота** по силе близка к HSCN
- ▣ она растворяет железо и цинк с выделением водорода
- ▣ **селеноцианаты** неустойчивы
- ▣ более устойчивы соли тетраалкиламмония
- ▣ **селеноцианат-ион** – амбидентантный лиганд