

**Программа и сборник задач
учебной дисциплины**

“Координационная химия”

**Вузовского компонента цикла ОПД подготовки бакалавров
по направлению 020100 – “Химия”**

Кафедра общей и неорганической химии

Химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета

2007 год

**Рекомендовано Ученым советом химического факультета
Санкт-Петербургского государственного университета**

Составитель:

Доцент, к.х.н. Грачёва Е. В.

Рецензенты:

Доцент, к.х.н. Тимошкин А. Ю.

Проф., д.х.н. Суворов А. В.

Утверждено на заседании Ученого совета химического факультета СПбГУ

« 18 » декабря 2007 года

1. Разделы курса:

Общие понятия о координационных соединениях. Центральный атом, лиганды. Связь в координационных соединениях. Устойчивость координационных соединений. Реакционная способность координационных соединений. Координационные соединения *s*, *p*- элементов. Координационные соединения *d*- элементов. Координационные соединения *f*-элементов.

2. Темы и их содержание:

2.1. Введение.

Образование координационных соединений. Центральный атом, лиганды. Координационная теория Вернера. Концепция эффективного атомного номера. Стереохимия координационных соединений. Изомерия координационных соединений: геометрическая, оптическая, гидратная, координационная, ионизационная изомерия, изомерия хелатных комплексов, изомерия связей.

2.2. Связь в координационных соединениях.

Двухэлектронная связь, электростатическая модель. Метод валентных связей, гибридизация центрального атома. Теория поля лигандов. Эффект Яна-Теллера. Метод молекулярных орбиталей. Явление обратного дативного π -связывания. Концепция отталкивания электронных пар валентной оболочки.

2.3. Устойчивость и реакционная способность координационных соединений.

Термодинамический и кинетический критерии. Влияние природы центрального атома. Влияние природы лигандов. Принцип ЖМКО в координационной химии. Энергия стабилизации полем лигандов. Хелатный эффект. Инертность и лабильность лигандного окружения. Реакции замещения лигандов и их механизмы. Явление транс-влияния. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные процессы. Изомеризация координационной сферы.

2.4. Лиганды.

Классификация лигандов по координационной ёмкости (дентатности). Классификация лигандов по типу донорной и акцепторной способности. Классификация лигандов, согласно принципам ЖМКО. Классификация лигандов по природе донорного атома.

2.5. Координационные соединения *s*, *p*- элементов.

Щелочные и щелочно-земельные металлы. Элементы 13 группы. Элементы 14 группы. Элементы 15 группы. Халькогены. Галогены и благородные газы.

2.6. Координационные соединения *d*- элементов.

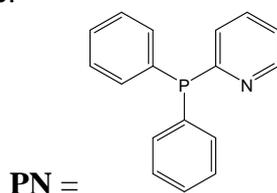
Элементы 3 – 7 групп. Элементы 8 – 10 групп. Элементы 11 и 12 групп.

2.7. Координационные соединения *f*- элементов.

Лантаноиды. Actиноиды.

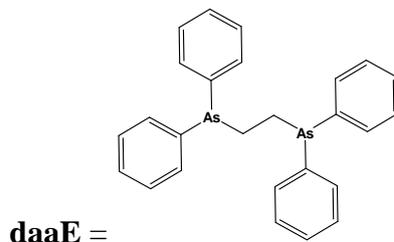
3. Задачи для самостоятельной работы:

- 3.1. Приведите пространственные структуры всех теоретически возможных изомеров координационного соединения, которое образуется в результате реакции $M^{n+} + 2NH_3 + 2PN \rightarrow \text{Продукт}$, при условии, что уравнение реакции отражает стехиометрию процесса. Бидентатный лиганд **PN** представлен на рисунке.

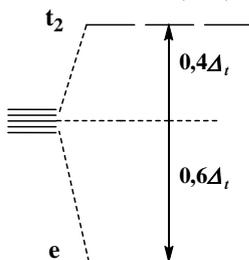


- 3.2. Опишите $[NH_4]Cl$ как координационное соединение.

- 3.3. В результате реакции $[Ru(NCMe)_4Cl_2] + 2daaE$ были получены два соединения состава $[Ru(daaE)_2Cl_2]$, обладающие разными физико-химическими свойствами. Приведите объяснение этому факту и предложите структуры обоих соединений. Лиганд **daaE** приведен на рисунке.



- 3.4. На рисунке приведена схема расщепления *d*-орбиталей центрального атома в поле лигандов тетраэдрического комплекса. Учитывая тот факт, что Δ_t всегда значительно меньше по величине, чем Δ_o , выразите энергию стабилизации полем лигандов в тетраэдрическом комплексе для следующих конфигураций центрального иона: d^1 , d^5 , d^8 через Δ_t .



- 3.5. В комплексе $Re_2Cl_4(PMe_3)_4$ длина связи **Re–P** меньше, чем длина связи **Re–N** в комплексе $Re_2Cl_4(NMe_3)_4$. Приведите объяснение этому факту.
- 3.6. Почему при координации монооксида углерода на переходном металле связь **C–O** удлиняется, а при координации ацетонитрила при тех же условиях связь **C–N** укорачивается?
- 3.7. Объясните различие в геометрии координационного окружения комплексов $[Cu(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

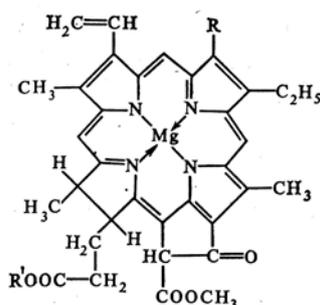
3.8. pK констант нестойкости комплексов $[\text{CoEDTA}]^{2-}$ и $[\text{CoEDTA}]^-$, H_4EDTA = этилендиаминтетрауксусная кислота, имеют значения 16 и 36 соответственно. Объясните эту разницу. Каким образом будут различаться соответствующие pK констант нестойкости комплексов $[\text{FeEDTA}]^{2-}$ и $[\text{FeEDTA}]^-$?

3.9. В координационном соединении $[\text{ML}_n]^{z+}$ нейтральный лиганд L может быть замещен в растворе на другие доноры, согласно представленным ниже уравнениям реакций:

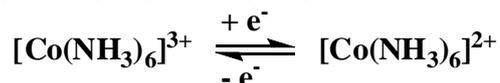


Считая, что стерический фактор не играет роли, и что входящие группы имеют донорный центр одной и той же природы, сопоставьте константы устойчивости комплексов 1, 2 и 3.

3.10. Магний является очень жестким акцептором и образует координационные соединения с КЧ больше или равно 6. Однако молекула хлорофилла, структура которой приведена на рисунке, обладает высокой стабильностью. Объясните этот факт.

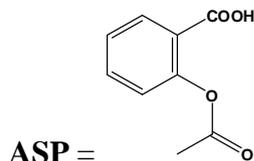


3.11. Укажите, в какую сторону сдвинуто равновесие в системе



Процесс проводится в жидком аммиаке.

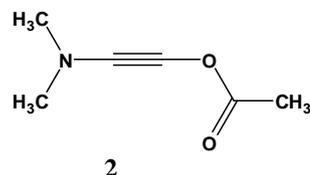
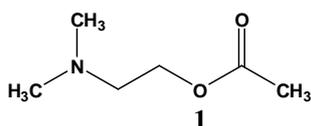
3.12. Ацетилсалициловая кислота (ASP), структура которой приведена на рисунке, может выступать в роли полидентатного лиганда. Рассмотрите все возможные способы координации этой молекулы в лигандном окружении комплекса $[\text{L}_n\text{M}(\text{ASP})]^z$, и выберите наиболее стабильный.



3.13. Выберите из предложенного набора соединений лиганды и расположите их в ряд по возрастанию жесткости: Hg , GaCp^* , CN^- , CH_4 , SiCl_2 , NH_3 , CS_2 , H_2O , InCl_3 , SbR_3 , N_2 , SnCl_4 , NCMe , PR_3 , F^- .

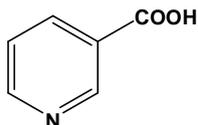
R = умеренно объемный органический радикал.

- 3.14. Полисульфидный “naked ligand” S_2^{2-} демонстрирует при μ_2 координации на переходных металлах обратное дативное π -связывание. Предложите механизм, по которому происходит перенос электронной плотности с центрального атома на лиганд.
- 3.15. Оцените способность соединений **1** и **2**, структуры которых приведены на рисунках, выступать в роли полидентатных лигандов и хелатообразующих лигандов:

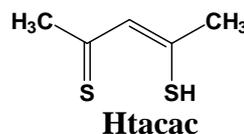
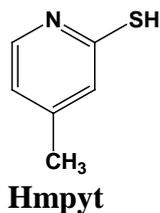


- 3.16. Приведите объяснения тому факту, что при координации на переходном металле молекулярного кислорода, величина угла $M-O-O$ всегда значительно меньше 180° .
- 3.17. Молекула CO_2 способна проявлять донорные свойства. Опишите способ координации этого лиганда на центральном атоме.
- 3.18. Расположите приведенные ниже осушители в порядке возрастания эффективности: **NaOH, MgSO₄, CaCl₂, BaO, KOH**
- 3.19. В какой форме существует соединение **NaCl** в водном растворе? В ацетоне? В смеси вода/ацетон в соотношении 1/1?
- 3.20. Объясните, почему соли щелочных и щелочноземельных металлов способны необратимо поглощать из воздуха воду и амины, притом, что поглощение ими H_2S или фосфинов при небольшом повышении температуры, обратимо.
- 3.21. Предложите состав и опишите геометрию соединения, которое образуется при растворении **MgCl₂** в диэтиловом эфире. Опишите связь в этом соединении при помощи МВС, ТПЛ, ММО и концепции ОЭПВО. Какая из использованных Вами концепций/теорий дает самое точное описание пространственного строения для конкретного случая? Можно ли использовать концепцию ЭАН для предсказания состава рассматриваемого координационного соединения?
- 3.22. Предложите состав и опишите геометрию координационного окружения соединений, которые могут образоваться при взаимодействии эквимольных количеств **AlCl₃** с **Me₂P(CH₂)₃POMe₂** в толуоле.
- 3.23. При взаимодействии **GaCl₃** с 2,2'-бипиридилом образуется соединение, хорошо растворимое в полярных органических растворителях. Почему при замене лиганда на 4,4'-бипиридил, продукт реакции становится нерастворимым?
- 3.24. В масс-спектре продуктов реакции **GaCl₃** с эквимольным количеством триэтилфосфиноксида **OP(C₂H₅)₃** были обнаружены сигналы молекулярных ионов с массами **211.54; 310.24; 408.94** и соответствующие им осколки. Опишите состав и строение всех полученных продуктов упомянутой реакции.

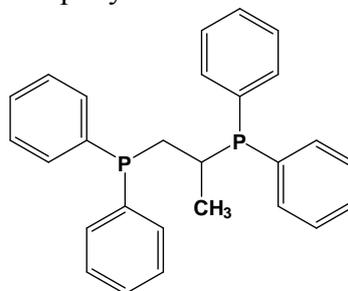
- 3.25. Объясните, почему SnCl_2 при стандартных условиях представляет собой кристаллическую субстанцию, в то время как SnCl_4 в тех же условиях – жидкость.
- 3.26. Галогениды олова SnX_2 и SnX_4 являются ковалентными соединениями и олово в них способно присоединять дополнительные доноры X^- , формируя таким образом координационные соединения. Почему SnX_2 способен присоединить только один донор, в то время как SnX_4 присоединяет два донора последовательно?
- $$\text{SnX}_2 + \text{X}^- \rightarrow [\text{SnX}_3]^- , [\text{SnX}_3]^- + \text{X}^- \neq [\text{SnX}_4]^{2-}$$
- $$\text{SnX}_4 + \text{X}^- \rightarrow [\text{SnX}_5]^- , [\text{SnX}_5]^- + \text{X}^- \rightarrow [\text{SnX}_6]^{2-}$$
- 3.27. Почему CO_2 переходит в твердую фазу только при значительном понижении температуры, в то время как SiO_2 при стандартных условиях существует в виде кристалла, для разрушения которого нужно затратить значительную энергию?
- 3.28. В результате реакции $\text{AsCl}_3 + 3\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ было получено соединение, состав которого соответствует формуле $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{AsN}_3$. Опишите это соединение: укажите центральный атом, его координационное число; лиганды, их дентатность; предложите пространственное строение лигандной сферы.
- 3.29. Приведите структуры всех возможных изомеров координационного соединения $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$.
- 3.30. Объясните, почему йод, который плохо растворим в воде, хорошо растворяется в растворах KI .
- 3.31. Опишите пространственную конфигурацию соединений $[\text{XF}_4]^+$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ используя принципы МВС.
- 3.32. Никотиновая кислота, структура которой приведена на рисунке, является активным сосудорасширяющим средством. Объясните, почему медики не рекомендуют сочетать прием этого лекарства с препаратами, содержащими железо.



- 3.33. Предложите пространственное строение комплекса (1), который образуется в результате взаимодействия комплексных соединений осмия и родия:
- $$[\text{OsO}(\text{tacac})_2]\text{Cl}_4 + [\text{Rh}(\text{Hmpyt})_4]\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{OsO}(\text{mpyt})_4\text{Rh}]\text{Cl}_4 (1) + 4\text{HCl} + 2\text{Htacac}$$
- Точно опишите геометрию координационного окружения каждого металла. Лиганды **Hmpyt** и **Htacac** приведены на рисунках:

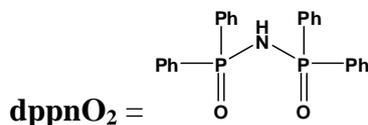


- 3.34. Ванадий в степенях окисления от -1 до $+5$ способен образовывать октаэдрические комплексы. При какой степени окисления металла образуется наиболее устойчивый октаэдрический комплекс при растворении соответствующей соли ванадия в жидком аммиаке?
- 3.35. Предложите пару пространственных изомеров комплекса $[\text{Co}(\text{NO})(\text{NCMe})(\text{dppp})]^{3+}$, в котором лиганд **NO** имеет линейную конфигурацию. Лиганд **dppp** приведен на рисунке.

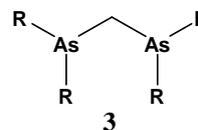
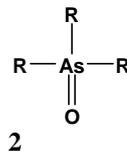
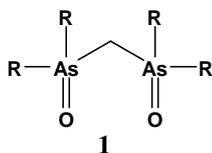


dppp =

- 3.36. В результате реакций $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]^{2+} + 2\text{NH}_3$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{PPh}_3$ легко получается комплекс состава $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$. Объясните, почему продукты вышеупомянутых процессов имеют разные физико-химические свойства.
- 3.37. Соединение **dppnO₂**, приведенное на рисунке, является аналогом β -дикетона. Предложите состав и структуру комплексов, которые образуются при взаимодействии $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с этим соединением при 3^x кратном молярном избытке **dppnO₂**, и при подавляющем избытке **dppnO₂**. Обе реакции проводятся в метаноле, в присутствии **NaOH**.



- 3.38. Арсиноксиды типа **1** используются для экстракции ионов лантаноидов из водной фазы в органическую. Почему соединения **1** значительно более эффективны в этом процессе, чем соединения **2**, а также собственно арсины **3**?



4. Рекомендуемая литература:

- 4.1. Скопенко В. В., Цивадзе А. Ю., Савранский Л. И., Гарновский А. Д., Координационная Химия, Москва, ИКЦ «Академкнига», 2007
- 4.2. Костромина Н. А., Кумок В. Н., Скорик Н. А., Химия координационных соединений, Москва, 1990
- 4.3. Ю. Н. Кукушкин, Химия координационных соединений, Москва, 1985
- 4.4. Ф. Басоло, Р. Джонсон, Химия координационных соединений, Москва, 1966
- 4.5. Frank Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, Advanced inorganic chemistry, 1988 by John Wiley & Sons, Inc.

Для тех, кто хочет существенно расширить свои представления о химии координационных соединений:

- 4.5. B. Douglas, D. McDaniel, and J. Alexander, Concept and Models of Inorganic Chemistry, 1994 by John Wiley & Sons, Inc.
- 4.6. Mark J. Winter, *d*-Block Chemistry, Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press, 1994
- 4.7. Rob Janes and Elaine Moore, Metal – Ligand bonding, Royal Society of Chemistry, 2004
- 4.8. Richard A. Henderson, The Mechanisms of Reaction at Transition Metal Sites, Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press, 2003

Наиболее полную справочную информацию по координационным соединениям, синтезированным на сегодняшний день, включая ссылки на оригинальные статьи, можно найти в следующих изданиях:

- 4.9. Comprehensive Coordination Chemistry, The Synthesis, Reactions, Properties & Applications of Coordination Compounds, 1987 Pergamon Books Ltd.
- 4.10. Comprehensive Coordination Chemistry, The Synthesis, Reactions, Properties & Applications of Coordination Compounds, 2003 Pergamon Books Ltd.

