

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ
ВАСИЛЯ СТУСА

СОРОЧУК ДАРИНА ІВАНІВНА

Допускається до захисту:
завідувач кафедри неорганічної,
органічної та аналітичної хімії,
д-р хім. наук, професор
Г.М. Розанцев « _____ »
_____ 2020 р.

КУРС КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ НА ПЛАТФОРМІ MOODLE

Спеціальність 102 Хімія

Магістерська робота

Науковий керівник:
Розанцев Г.М., професор кафедри
неорганічної, органічної та аналітичної хімії,
д-р хім. наук, професор

Оцінка: _____ / _____ / _____
(бали/за шкалою ЄКТС/за
національною шкалою)
Голова ЕК: _____
(підпис)

Вінниця 2020

АНОТАЦІЯ

Сорочук Д.І. Курс Координаційні сполуки на платформі Moodle. Спеціальність 102 «Хімія». Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, 2020. – 112 с.

Магістерська робота спрямована на розробку лекційного матеріалу виконаного на платформі MOODLE, присвяченого класифікації, методам дослідження будови, поведінці у водних розчинах, та основним способам та прийомам синтезу координаційних сполук. Матеріал супроводжується великою кількістю ілюстрацій будови незвичайних координаційних сполук, яку досліджено в першу чергу методом рентгеноструктурного аналізу. Наводяться відповідні посилання на сучасні наукові публікації, на які є вільний доступ в інтернеті. Останнє дозволяє студентам більш ґрунтовно познайомитися з найцікавішими дослідженнями і доповнити компактно представлений лекційний матеріал. Також він може бути корисним для студентів хімічних спеціальностей і аспірантів, які прагнуть вивчити або оновити теоретичні знання з координаційної хімії.

Ключові слова: будова координаційних сполук, класифікація, систематика, закономірності перебігу реакцій комплексоутворення, синтез координаційних сполук, лекція, самостійна робота студента.

Табл. 8. Рис. 71. Бібліограф.: 114 найм.

ANNOTATION

Sorochuk Darina. Coordination compounds course on the MOODLE platform. Specialty 102 Chemistry. Vasyl' Stus Donetsk National University. Vinnytsia, 2020. – 112 p.

The master's work is aimed to the development of a lecture material on the MOODLE platform. It is devoted to the classification, the structure study methods, the behavior in aqueous solutions, and to the basic methods and techniques of synthesis of coordination compounds. The material has a plenty of different coordination compounds` illustrations, which were studied, first of all, by the method of X-ray analysis. The relevant links are made to current scientific publications, that have a available free on the Internet. This material allows students to get acquainted more thoroughly with the most interesting researches and to supplement the compactly presented lecture material. It can also be useful for chemical specialties` students and for postgraduate students, who wants to study or to improve theoretical knowledge in coordination chemistry.

Keywords: coordination compounds structure, classification, systematics, complex formation reactions` regularities, coordination compounds synthesis, lecture, student` individual work.

Tabl. 8 . Fig. 71. Bibliography: 114 items.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	9
1.1 Сучасна координаційна хімія	9
1.2 Огляд підручників з координаційної хімії	12
1.3 Система Moodle для дистанційного навчання	14
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК.....	15
2.1 Дифракційні методи дослідження	17
2.2 Спектральні методи дослідження	20
РОЗДІЛ 3. КЛАСИФІКАЦІЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК.....	24
3.1 Класифікація за хімічними властивостями	27
3.2 Класифікація за типом комплексу	31
3.3 Класифікація за типом ліганду	33
РОЗДІЛ 4. СУЧАСНА СИСТЕМАТИКА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ..	42
4.1 Багатоядерні координаційні сполуки	47
4.2 Циклічні координаційні сполуки	53
4.3 Комплекси зі зв'язками метал-метал (кластери)	57
4.4 Координаційні сполуки з лігандами O ₂ , N ₂ , H ₂	60
4.5 π-комплекси. Металоорганічні сполуки.....	67
4.6 Сполуки з нульовими та від'ємним зарядом центрального атома	71
4.7 Координаційні сполуки на поверхні твердого тіла	73
РОЗДІЛ 5. ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ РЕАКЦІЙ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ	76
5.1 Термодинамічний аспект. Константи комплексоутворення	78

	5
5.2 Кінетичний аспект. Механізми реакцій	84
РОЗДІЛ 6. СИНТЕЗ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК	91
ВИСНОВКИ	102
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ПОСИЛАНЬ	103



ВСТУП

В сучасній хімії більше за половину наукових досліджень виконується з об'єктами, що відносяться до координаційних сполук. Тому проблема викладання курсу «Координаційна хімія» стала актуальною особливо в класичних університетах, де цей курс входить до навчальних програм бакалаврату. Склалася така ситуація, що рекомендовані підручники з хімії комплексних сполук в основному орієнтовані не на дисципліну професійної підготовки, а на спеціальні курси, що викладаються в магістратурі та аспірантурі і включають матеріали фундаментальних дисциплін, ще не засвоєних студентами другого, третього курсу бакалаврату.

Для забезпечення якості викладання дисципліни «Координаційна хімія» в такому випадку можна скористатися комп'ютерними технологіями такими, як система дистанційного навчання MOODLE (Modular Object Oriented Distance Learning Environment). Вона дозволяє створювати не тільки якісні дистанційні курси для заочного, а й компактні, доступні для самоаналізу та самоконтролю курси для очного навчання.

Основою такого курсу, виконаного на платформі MOODLE є лекційний матеріал, присвячений класифікації, методам дослідження будови, поведінці у водних розчинах, та основним способам та прийомам синтезу координаційних сполук. Потреби в створенні такого курсу свідчать про *актуальність* запланованої роботи.

Мета роботи полягає у розробці лекційного матеріалу та завдань на платформі MOODLE, присвячених класифікації, методам дослідження будови, поведінці у водних розчинах, та основним способам та прийомам синтезу координаційних сполук.

Для досягнення мети були поставлені наступні задачі:

– створити нові лекції на платформі MOODLE з тем: «Методи дослідження будови координаційних сполук», «Класифікація координаційних

сполук», «Сучасна систематика координаційних сполук», «Закономірності перебігу реакцій комплексоутворення», «Синтез координаційних сполук»;

– розробити варіанти завдань до самостійної роботи студентів на платформі MOODLE.

Об'єктом дослідження є лекційний матеріал «Координаційна хімія» на платформі дистанційного навчання MOODLE.

Предмет дослідження – основні поняття, номенклатура, систематика умови синтезу координаційних сполук, а також хімічний зв'язок та закономірності перебігу реакцій комплексоутворення.

Метод дослідження. Метод Moodle (Modular Object-Oriented Dynamic Learning Environment, вимовляється «Мудл») - це модульне об'єктно-орієнтоване динамічне навчальне середовище, яке називають також системою управління навчанням (LMS), системою управління курсами (CMS), віртуальним навчальним середовищем (VLE) або просто платформою для навчання, яка надає викладачам, учням та адміністраторам дуже розвинутий набір інструментів для комп'ютеризованого навчання, в тому числі дистанційного.

Наукова новизна роботи. Матеріал лекції на платформі MOODLE супроводжується великою кількістю ілюстрацій будови нових незвичайних координаційних сполук, яку досліджено в першу чергу методом рентгеноструктурного аналізу. Наводяться відповідні посилання на сучасні наукові публікації, на які є вільний доступ в інтернеті. Останнє дозволяє студентам більш ґрунтовно познайомитися з найцікавішими дослідженнями і доповнити компактно представлений лекційний матеріал.

Практична цінність отриманих результатів. За матеріалом по вивченню поведінки комплексів у розчинах на базі нескладного математичного апарату можна проводити математичне моделювання стану йонів, яке далі буде корисним при вивченні хімічних властивостей та створенні оптимальних методик синтезу координаційних сполук. Розв'язок великого числа прикладів дозволяє студентам самостійно робити висновки і

пропонувати свої визначення. Наведені контрольні питання, або тестові завдання дозволяють студентам проводити самоаналіз засвоєння вивченого матеріалу та самоконтроль успішності.

Апробація роботи. Наукові напрацювання за результатами поданої наукової роботи складають тези доповіді наукової конференції:

Лекційний матеріал «Координаційна хімія» на платформі дистанційного навчання MOODLE / **Сорочук Д.І., Щіпіна К.П., Дуванова Е.С., Розанцев Г.М.**
// Current chemical problems (CCP-2020): book of abstracts of the III International (XIII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists, March 25–27, 2020, Vinnytsia / Vasyl' Stus Donetsk National University; editorial board: O. M. Shendrik (editor-in-chief) [et al.]. – Vinnytsia, 2020. – P. 155.

Об'єм і структура роботи. Робота складається зі вступу, шістьох розділів, висновків, переліку посилань (114 літературних джерел). Роботу викладено на 120 сторінках, вона містить 71 рисунок і 8 таблиць.



РОЗДІЛ 1.

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Одним із найважливіших розділів сучасної хімії є координаційна хімія. В наш час це міждисциплінарна наука, яка активно розвивається і відіграє інтегруючу роль у всіх областях хімічних знань. Координаційну хімію часто називають центральною частиною сучасної хімії, тому що вона стосується широкого кола питань, які відносяться до органічної, аналітичної, неорганічної, фізичної та металоорганічної хімії. Курс «Координаційна хімія» спирається на весь масив хімічних знань студента, починаючи з отриманих ще в середній школі.

На відміну від провідних закордонних вищих навчальних закладів в Україні цю галузь науки викладають не в усіх університетах, хоча вивчення курсу «Координаційна хімія», безумовно, підвищує компетентність при вирішенні конкретних наукових і практичних завдань, адже це і є розвитком сучасної науки і хімічної технології. При розробці курсу «Координаційна хімія» виявилось, що основна складність полягає у відсутності необхідних сучасних україномовних літературних джерел інформації. Також на даний час існує обмежена кількість збірників задач, які можна використовувати при складанні завдань для самостійної роботи студентів.

1.1 Сучасна координаційна хімія

В сучасному представленні координаційна хімія – міждисциплінарна наука, яка активно розвивається і грає інтегруючу роль у всіх областях хімічних знань. Її формування, як окремої гілки хімічної науки, зародилося ще в останньому десятиріччі XIX ст. з виникненням координаційної теорії А. Вернера [1-5]. Досить довгий час вона вивчалась як частина неорганічної хімії, у зв'язку з тим, що більшість знайдених координаційних сполук були неорганічними. Але наука не стоїть на місці і в другій половині XX ст., завдяки активному розвитку органічної хімії, стало ясно що ця наука вже не може

розглядатися, як розділ лише неорганічної хімії. В сучасному світі координаційна хімія розглядає безліч проблем, що відносяться до органічної, аналітичної, неорганічної, фізичної та металоорганічної хімії. В [1-9].

Координаційні сполуки мають величезне значення в каталітичних процесах і технологіях:

- в органічному синтезі, наприклад, комплексні гідриди (типу $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ і $\text{Na}[\text{BH}_4]$) широко використовуються в якості активних відновників;

- у реакціях алкілювання, наприклад, синтез гомологів бензолу методом Фріделя-Крафтса не минає проміжного утворення координаційного комплексу AlCl_3 з галогенпохідними;

- у реакціях полімерізації, наприклад, поліетилен виробляється з використанням каталізатора Циглера-Натта (координаційна сполука, в якій комплексоутворювачами є іони алюмінію та титану, а лігандами – хлорид-іони);

- у реакціях окислення, наприклад, промислове отримання ацеталя шляхом взаємодії етилену з киснем повітря обов'язково відбувається у присутності хлориду паладію(II), який в перехідному стані утворює аніонний комплекс $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{OH})\text{Cl}_2]^-$ [9-15].

Координаційні сполуки (точніше, їх концентровані розчини) можуть застосовуватися як робочі матеріали в лазерній техніці. В якості таких матеріалів знайшли широке використання β -дикетонати лантанодів (Eu, Lu, Er) [16]. Поява цієї області застосування комплексів рідкісноземельних елементів сприяло підвищеному інтересу до них. Наразі вивчаються їх оптичні, електричні та інші властивості, як в розчині, так і в полікристалічному стані. Вони також використовуються в ядерній техніці для термоелектричного перетворення енергії. Взагалі координаційні сполуки зустрічаються в якості барвників, пігментів, стабілізаторів полімерів, термо- і світлостабілізаторів, у природних сполуках і т.д. Багато уваги приділяється координаційним сполукам в якості лікарських препаратів. В якості прикладу можна привести цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, який володіє яскраво вираженими протипухлинними

властивостями, тоді як транс-ізомер цього комплексу такі властивості не проявляє. Координаційна хімія посприяла розумінню будови біокоординаційних сполук і властивостей біологічних процесів за участю комплексів металів. Її принципи лягли в основу дизайну супрамолекулярних структур і синтезу багатофункціональних матеріалів, що знаходять все більш широке застосування в промисловості [9- 18].

Курс «Координаційна хімія» спирається на всі хімічні знання студента, починаючи з отриманих ще в середній школі. Засвоївши цю частину хімічної науки студент систематизує знання, а це допомагає переосмислити взаємозв'язок між неорганічною, органічною, фізичною та аналітичною хімією, об'єктами вивчення яких часто бувають координаційні сполуки, що підвищить загальну його ерудицію.

1.2 Огляд підручників з координаційної хімії

В посібнику[2] розглянуті теоретичні основи координаційної хімії, які стосуються в першу чергу стійкості координаційних сполук. Наданий короткий опис сучасного стану біокоординаційної хімії, запропоновані рекомендації відносно використання фізико-хімічних методів при дослідженні координаційних сполук.

В навчальному посібнику[4] викладено основні відомості про хімію комплексних сполук, їх ізомерію, медико-біологічне значення. Дано загальні уявлення про металолігандну рівновагу. Посібник добре ілюстровано, більше 200 прикладів хімічних сполук і реакцій, а також понад 100 завдань, які полегшують сприйняття матеріалу

Навчальний посібник [5] для студентів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів містить на базовому рівні основи хімії комплексних сполук, їх властивості, будову, основні принципи синтезу. Наведено огляд комплексних сполук різних класів, детально розглянуто різні напрямки їх практичного застосування.

В посібнику [6] розглядаються основи координаційної хімії, природа хімічного зв'язку в комплексних сполуках, їх будова і реакційна здатність, закономірності утворення та основні властивості. Посібник призначений для студентів технологічних напрямків та спеціальностей. Комплексні (координаційні) сполуки тут розглядаються як великий клас хімічних речовин, кількість яких значно перевищує число звичайних, "простих" неорганічних сполук. В посібнику можна знайти інформацію про ізомерію координаційних сполук, природу хімічного зв'язку в координаційних сполуках, взаємний вплив лігандів, кислотно-основні властивості, термодинамічну стійкість в розчинах, окисно-відновні властивості.

У підручнику[9] подано основні уявлення про координаційні сполуки, методи їх синтезу, висвітлено найважливіші питання процесів комплексоутворення в розчині, у тому числі комп'ютерних методів обробки експериментальних результатів. Розглянуто природу хімічного зв'язку в комплексах, охарактеризовано деякі фізичні методи дослідження координаційних сполук. Запропоновано ряд практичних і лабораторних робіт, контрольні запитання і задачі. Посібник розраховано на студентів хімічних спеціальностей університетів

Монографія присвячена новому напрямку в області неорганічного синтезу - прямому синтезу координаційних сполук. Узагальнено результати власних досліджень і літературні дані про синтез координаційних сполук з металічних порошків або оксидів металів в газовій і рідкій фазах, а також в умовах граничного тертя. Розглянуто основні типи сполук, одержаних прямим синтезом, і обговорюються можливості отримання комплексів, що не утворюються в умовах традиційного синтезу. Монографія є спільною працею вчених України, Росії та Мексики. Для наукових і інженерно-технічних працівників, викладачів і студентів старших курсів відповідних спеціальностей [19].

Підручник[20] добре підходить у разі підготовки до конкурсних іспитів. Дає непогане розуміння природи координаційних сполук. Книга розроблена

для студентів, які прагнуть отримати кваліфікацію ІТЖАМ та NET, що практикують за кордоном. Цікаві розділи присвячені номенклатурі IUPAC координаційних сполук, теорії зв'язування метал-ліганд у комплексах, кольоровим та електронним спектрам, магнетизму, стабільності реакційного механізму

Методична розробка [21] включає в себе основні правила побудови назв комплексних сполук. Видання призначене для студентів та магістрантів, які навчаються за освітньою програмою за напрямом «Хімія». Включає в себе розділи: Поняття комплексних сполук, Формули і назви лігандів, Формули комплексних сполук, Одноядерні комплексні сполуки, Багатоядерні комплексні сполуки, Геометричні ізомери.

Основними недоліками проаналізованої навчальної літератури є застарілий експериментальний матеріал, відсутність нових наукових розробок, не сучасна теоретична база, невірне трактування окремих положень. Таким чином є потреба в перегляду матеріалу курсу і трансформації його згідно сучасних вимог вищої школи.

1.3 Система Moodle для дистанційного навчання

Moodle (Modular Object-Oriented Dynamic Learning Environment, вимовляється «Мудл») - це модульне об'єктно-орієнтоване динамічне навчальне середовище, яке називають також системою управління навчанням (LMS), системою управління курсами (CMS), віртуальним навчальним середовищем (VLE) або просто платформою для навчання, яка надає викладачам, учням та адміністраторам дуже розвинутий набір інструментів для комп'ютеризованого навчання, в тому числі дистанційного. Moodle можна використовувати в навчанні школярів, студентів, при підвищенні кваліфікації, бізнес-навчанні, як в комп'ютерних класах навчального закладу, так і для самостійної роботи вдома.

Moodle - це найбільш досконала і поширена в Україні і в світі система такого призначення. На даний момент Moodle вже має 129 мільйонів користувачів в усьому світі й продовжує розвиватися темпами, значно швидшими, ніж її конкуренти. Moodle - це безкоштовна, відкрита (Open Source) система. Вона не лише безкоштовна сама, а й не потребує для своєї роботи жодного платного програмного забезпечення. Тобто кожний навчальний заклад може впровадити у себе не просто безкоштовну і найбільш досконалу, а ще й абсолютно ліцензійну систему, не витративши жодної копійки на придбання програмного забезпечення.

У Moodle є вбудований редактор, що дозволяє створювати лекції, опитування, завдання і тести. Ці види контенту формуються з текстів, зображень, відео та аудіофайлів, які адміністратор завантажує на платформу.

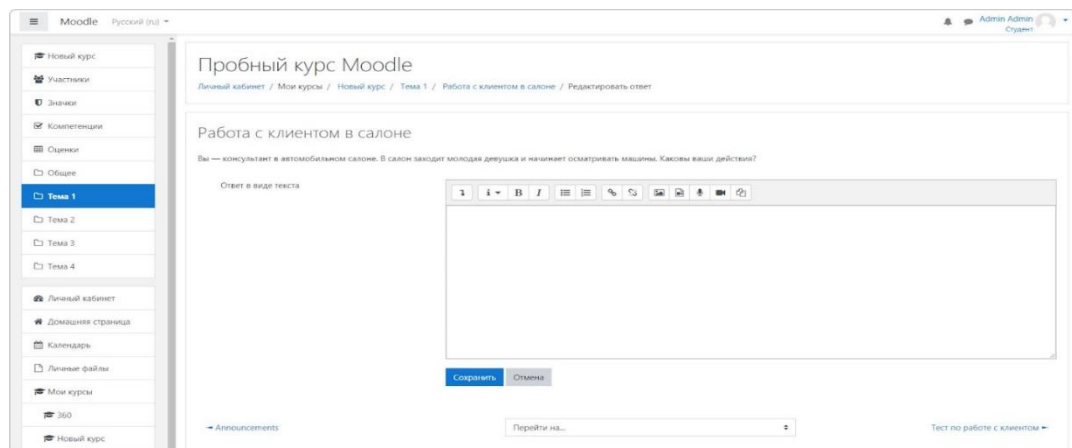


Рис. 1.1 – вигляд питання тесту, створеного у редакторі Moodle

Головний об'єкт в Moodle - це лекція. У лекції ви розповідаєте учневі теорію з потрібного предмету. Наприклад, лекція створена Moodle добре буде ілюструвати основні поняття координаційної хімії. В кінці лекції можна розмістити тест, щоб учень закріпив вивчений матеріал. У Moodle лекція вважається повноцінним навчальним курсом.

Лекцію можна створити у вкладці Адміністрування. Потім треба перейти до курсу, включити режим редагування і почати налаштовувати теми. У теми потрібно додати елементи - форми контенту для курсу, і кожен елемент налаштовується окремо [23, 24].

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ КООРДИНАЦІЙНИХ СПЛУК

На платформі Moodle створений розділ «Методи дослідження будови координаційних сполук», текст неведений після скріншотів сторінок:

Page top

Координаційна хімія 19-20

1. Методи дослідження будови координаційних сполук

Існує обмежене число методів, що дозволяють отримати повну інформацію як про просторову будову комплексу в координаційній сполуці так і про будову всієї координаційної сполуки. Разом з тим будь-яку фізичну властивість сполуки можна використовувати для аналізу фрагмента її будови відповідними фізико-хімічними методами дослідження. В окремих випадках комплексу таких методів буває достатньо для одержання повної структурної інформації про координаційну сполуку, проте, на жаль така можливість існує не часто. І вже зовсім унікальною є можливість визначення будови за зовнішніми, часто візуальними, признаками такими як розчинність, забарвлення, форма кристалів тощо.

З великого різноманіття фізико-хімічних методів дослідження найбільш популярними є дифракційні та спектральні методи, які найчастіше й використовуються для встановлення просторової будови в першу чергу внутрішньої сфери координаційних сполук.

1.1. Дифракційні методи дослідження

Page top

Координаційна хімія 19-20

1.1. Дифракційні методи дослідження

Серед фізико-хімічних методів саме дифракційні і є тими, що можуть дати повну структурну інформацію (якісну і кількісну) про будову координаційної сполуки. Тому саме ці методи і слід розглянути в першу чергу.

Рентгенографія – метод, в основі якого лежить дифракція рентгенівських променів. Останні по різному розсіюються на електронних рівнях атомів, що обмежує застосування цього метода. Незважаючи на це метод рентгено-структурного аналізу (РстА) найбільш популярний на сьогодні метод дослідження будови сполук, в тому числі й координаційних, завдяки своїй простоті, доступності та відносній дешевизні. Під час РстА отримані дифракційні дані аналізують та розрахованим шляхом визначають розташування атомів (іонів) у просторі. Таким чином аналіз включає два етапи [1 – 3]:

Перший етап – це аналіз розташування дифракційних максимумів, визначення розмірів елементарної комірки, числа частинок в комірці, симетрії розташування частинок (просторової групи):

Такий якісний рентгенофазовий аналіз необхідний для детектування присутності у суміші сполук (фаз), без визначення їх кількісного вмісту. Кожна кристалічна речовина має свою унікальну структуру, що характеризується симетрією (групою симетрії – просторовою групою), метрикою елементарної комірки (величини параметрів a , b , c та кутів елементарної комірки α , β , γ) та розподіленням атомів у комірці. Наприклад, кристалічна сполука – мангану (II) паравольфрамат $B Na_4[Mn_2W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 36H_2O$ [4] характеризується параметрами:

Емпірична формула	$H_{148}Mn_2Na_{10}O_{156}W_{24}$
Молекулярна маса	7562,18
T (K)	293(2)
Кристалічна система (сингонія)	Триклінна
Просторова група	P-1

← → ↻ moodle.donnu.edu.ua/mod/page/view.php?id=46308

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

Рис 1.5. – $[\text{Mn}(\text{2,20-bipy})_3]\text{H}_2[\text{Mn}(\text{2,20-bipy})_2][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ [13]

Електронографія – дифракція електронів від частинок речовини. Інформація, що дає цей метод співпадає з методом рентгенографії, проте має як деякі переваги так і недоліки. З одного боку електронографія не потребує вирощування монокристалу, що частіше за все і не вдається зробити, проте з іншого боку сильне поглинання електронів речовиною не дає можливості досліджувати конденсовані фази за винятком налтонних плівок. Більш висока за рентгеновську енергія електронів дозволяє фіксувати досить точно положення легких атомів, завдяки суттєвому збільшенню інтенсивності розсіювання. Проте з'ясувати положення атомів гідрогену методом електронографії також все ще не вдається [14].

Нейтронографія – розсіювання швидких нейтронів ядрами. Той факт, що дифракція нейтронів відбувається не завдяки частинкам в вузлах кристалічної решітки, а завдяки їх ядрам метод нейтронографії позбавлений вад вже розглянутих інших дифракційних методів. Найбільш важливим є той факт, що в нейтронографії немає обмежень на визначення елементів в тому числі і гідрогену. Цей метод міг би стати самим привабливим серед дифракційних, як би не висока його вартість, недоступність використання ядерного реактора як постачальника швидких нейтронів та високі вимоги до безпеки.

В першу чергу основною перешкодою для виконання досліджень дифракційними методами є неможливість отримання монокристалічних зразків, а методи дослідження полікристалічних такі як наприклад метод Рітвальда, не завжди можна використати [15].

Запитання та завдання

1. Розкрити поняття рентгенографії як методу дослідження будови координаційних сполук.
2. Етапи рентгенографічного аналізу.
3. Електронографія як метод дифракційного аналізу.
4. Нейтронографія як метод дифракційного аналізу.

← → ↻ moodle.donnu.edu.ua/course/modedit.php?update=46308&return=0&sr=0

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

Display description on course page

Content

Page content*

Paragraph

привабливим серед дифракційних, як би не висока його вартість, недоступність використання ядерного реактора як постачальника швидких нейтронів та високі вимоги до безпеки.

В першу чергу, основною перешкодою для виконання досліджень дифракційними методами є неможливість отримання монокристалічних зразків, а методи дослідження полікристалічних такі як наприклад метод Рітвальда, не завжди можна використати [15].

Запитання та завдання

1. Розкрити поняття рентгенографії як методу дослідження будови координаційних сполук.
2. Етапи рентгенографічного аналізу.
3. Електронографія як метод дифракційного аналізу.
4. Нейтронографія як метод дифракційного аналізу.

Path: p Words: 845

Save and return to course Save and display Cancel

21 February - 27 February
28 February - 5 March
6 March - 12 March
13 March - 19 March
20 March - 26 March
My courses

ADMINISTRATION

- Page module administration
 - Edit settings
 - Locally assigned roles
 - Permissions
 - Check permissions
 - Filters
 - Logs
 - Backup
 - Restore
- Course administration
- Switch role to...

ADD A BLOCK

Add...

Існує обмежене число методів, що дозволяють отримати повну інформацію як про просторову будову комплексу в координаційній сполуці так і про будову всієї координаційної сполуки. Разом з тим будь-яку фізичну властивість сполуки можна використовувати для аналізу фрагмента її будови відповідним фізико-хімічним методом дослідження. З великого різноманіття фізико-хімічних методів дослідження найбільш популярними є дифракційні та спектральні методи, які найчастіше й використовуються для встановлення просторової будови в першу чергу внутрішньої сфери координаційних сполук.

2.1 Дифракційні методи дослідження

Серед фізико-хімічних методів саме дифракційні і є тими, що можуть дати повну структурну інформацію (якісну і кількісну) про будову координаційної сполуки. Тому саме ці методи і слід розглянути в першу чергу.

Рентгенографія – метод, в основі якого лежить дифракція рентгенівських променів. Останні по різному розсіюються на електронних рівнях атомів, що обмежує застосування цього метода. Незважаючи на це метод рентгено-структурного аналізу (РстА) найбільш популярний на сьогодні метод дослідження будови сполук, в тому числі й координаційних, завдяки своїй простоті, доступності та відносній дешевизні. Під час РстА отримані дифракційні дані аналізують та розрахунковим шляхом визначають розташування атомів (йонів) у просторі. Таким чином аналіз включає два етапи [25-27]:

Перший етап – це аналіз розташування дифракційних максимумів, визначення розмірів елементарної комірки, числа частинок в комірці, симетрії розташування частинок (просторової групи). Наприклад, кристалічна сполука – мангану (II) паравольфрамат Б $\text{Na}_5[\text{Mn}_{2,5}\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ [28] характеризується параметрами наведеними в табл 2.1. Оскільки вид порошкової дифрактограми індивідуальної сполуки залежить від метрики елементарної комірки (положення дифракційних максимумів – рефлексів) та

розподілення атомів в комірки (інтенсивність рефлексів), то кожна сполука характеризується власною унікальною дифрактограмою.

Таблиця 2.1 – Параметри мангану (II) паравольфрамат Б

Емпірична формула	$H_{148}Mn_5Na_{10}O_{156}W_{24}$
Молекулярна маса	7562,18
T (K)	293(2)
Кристалічна система (сингонія)	Триклінна
Просторова група	P-1
a (Å)	12,5662(15)
b (Å)	14,8683(19)
c (Å)	19,071(2)
α (°)	93,202(2)
β (°)	101,104(2)
γ (°)	94,067(2)

Ідентифікація і визначення фазового складу проводиться за допомогою наборів міжплощинних відстаней (d) та відносних інтенсивностей (I/I_1 , де I – інтенсивність кожного відбиття, I_1 – максимальна інтенсивність). Набори d та I/I_1 для близько 40 тисяч сполук знаходяться у картотеці JCPDS (ASTM) [29], де є й деякі інші характеристики сполук. Зразок картки наведено на рис 2.1:

15 - 551

d	kcl					
I/I_1	назва					
випромінювання, довжина хвилі, фільтр спосіб вимірювання інтенсивності, від кого одержані дані	d, Å	I/I_1	hkl	d, Å	I/I_1	hkl
	5,07	75	111			
	4,46	50	200			
	2,567	7	311			
сингонія, просторова група, параметри та кути комірки, тип її, кратність, рентгено- нівська густина			
оптичні дані - кольор, показники прело- млення, тощо						
дані хімічного аналізу, умови синтезу, існування[температура, тиск].						

Рис. 2.1 – Зразок картки картки KCl у картотеці JCPDS (ASTM).

Речовина вважається ідентифікованою, якщо більшості рефлексів на рентгенограмі відповідають значення міжплощинних відстаней з картотеки. Можуть бути відсутніми тільки рефлекси малої інтенсивності.

Другий етап – це аналіз інтенсивності дифракційних максимумів дозволяє розрахувати електронну густину навколо атомів, визначити координати частинок та їх взаємне розташування в комплексі.

Саме другий етап часто, проте це не дуже точно, і називають RстА. Для проведення повного аналізу треба наявність монокристалу, що не завжди вдається досягнути, та можливості виконання великої за обсягом та часом експериментальної та розрахункової роботи з застосуванням ЕОМ [30]. Використання методів моделювання дозволяє спрогнозувати можливе положення атомів гідрогену, яке не фіксується цим методом [31-33].

Структурна хімія координаційних сполук дуже різноманітна, можна навести декілька прикладів зображення кристалічних структур у вигляді шаростружневих (рис. 2.2 – 2.3) та поліедричних моделей (рис. 2.4 – 2.5) :

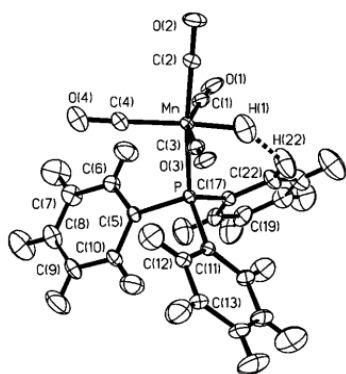


Рис. 2.2 – Молекулярна структура $\text{HMn(CO)}_4\text{PPh}_3$. Штрихова лінія позначає зв'язок С-Н, Н-Мn [34].

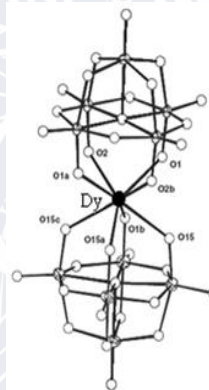


Рис. 2.3 – шаростержньове зображення поліаніону $[\text{DyW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ [35].

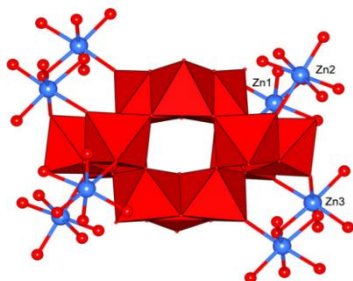


Рис 2.4 – Будова основної структурної одиниці в $[\text{Zn}_5(\text{H}_2\text{O})_{20}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})] 16\text{H}_2\text{O}$ (WO_6 -червоний, Zn - синій) [36].

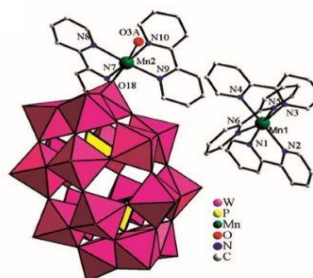


Рис 2.5 – $[\text{Mn}(2,20\text{-bipy})_3]\text{H}_2[\text{Mn}(2,20\text{-bipy})_2][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ [37].

Електронографія – дифракція електронів від частинок речовини. Інформація, що дає цей метод співпадає з методом рентгенографії, проте має як деякі переваги так і недоліки. З одного боку електронографія не потребує вирощування монокристалу, що частіше за все і не вдається зробити, проте з іншого боку сильне поглинання електронів речовиною не дає можливості досліджувати конденсовані фази за винятком надтонких плівок [38].

Нейтроннографія – розсіювання швидких нейтронів ядрами. Той факт, що дифракція нейтронів відбувається не завдяки частинкам в вузлах кристалічної решітки, а завдяки їх ядрам метод нейтроннографії позбавлених вад вже розглянутих інших дифракційних методів. Найбільш важливим є той факт, що в нейтроннографії немає обмежень на визначення елементів в тому числі і гідрогену. Цей метод міг би стати самим привабливим серед дифракційних, як би не висока його вартість, недоступність ядерного реактора як постачальника швидких нейтронів та високі вимоги до безпеки.

В першу чергу основною перешкодою для виконання досліджень дифракційними методами є неможливість отримання монокристалічних зразків, а методи дослідження полікристалічних такі як наприклад метод Рітвальда, не завжди можна використати [39].

Запитання та завдання

1. Розкрити поняття рентгенографії як методу дослідження будови координаційних сполук.
2. Етапи рентгенографічного аналізу.
3. Електронографія як метод дифракційного аналізу.
4. Нейтроннографія як метод дифракційного аналізу.

2.2 Спектральні методи дослідження

Як вже згадувалося вище інші фізичні методи, в тому числі і спектральні, не дають повної кількісної структурної інформації, проте широко використовуються. Існує велике різноманіття спектральних методів, що

пов'язано з широким спектром електромагнітного вимірювання, яким можна скористатися при проведенні дослідження. Про деякі з них піде мова далі.

Електронна спектроскопія – фіксація переходів на електронних рівнях в спектрах поглинання (180-800 нм). В залежності від будови координаційна сполука має свій набір молекулярних орбіталей (електронні рівні), переходи електронів між якими фіксуються в видимому та ультрафіолетовому діапазонах. Наявність відповідного числа, інтенсивності, поляризації смуг поглинання, їх положення несе відомості про будови координаційної сполуки. Наприклад, $[\text{Co}(\text{gly})_3]$ (рис. 2.6) [40] має в електронному спектрі дві смуги в інтервалі 330-630 нм: цис-ізомер червоний, обидві смуги гаусової форми; транс-ізомер пурпурний смуги уширені (рис. 2.7); $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]$ – дві смуги в інтервалі 430-770 нм: цис-форма синя між смугами 200 нм; транс-форма зелена, одна широка асиметрична смуга в результаті злиття двох (рис. 2.8) [41, 42].

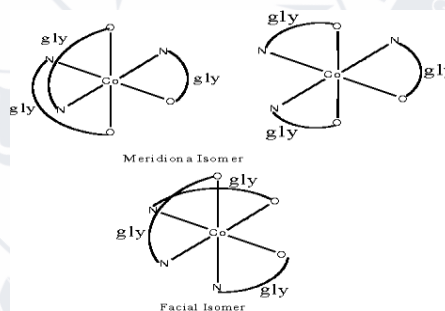


Рис. 2.6 – Ізомери $[\text{Co}(\text{gly})_3]$ [40].

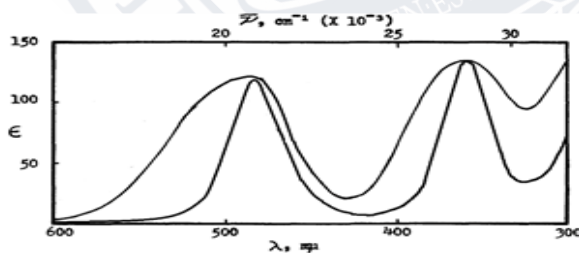


Рис. 2.7 – Електронні спектри ізомерів $[\text{Co}(\text{gly})_3]$.

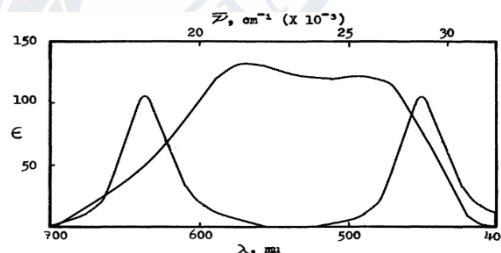


Рис. 2.8 – Електронні спектри ізомерів $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]$.

Коливальна спектроскопія – фіксація переходів на коливальних рівняннях ($200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) у вигляді інфрачервоних ІЧ-спектрів або КР, (R)-спектрів (спектри комбінаційного розсіювання, рамановські спектри). Ця

спектроскопія надає можливість визначення просторової будови по формі, числу, інтенсивності та частоті смуг у відповідному спектрі. Наприклад, для зв'язку M-NO₂ (нітро) характерні коливання при 1370-1370 та 1320-1320 см⁻¹ тоді як для M-ONO (нітрито) фіксують коливання при 1400-1485 та 1050-1110 см⁻¹. Перші з цих коливань відносяться до асиметричних, другі до симетричних валентних, а у випадку нітро-ліганду в спектрі буде ще й віяльне коливання ~620 см⁻¹. Методом коливальної спектроскопії можна розпізнати геометричні ізомери завдяки тому, що при переході від транс- до цис- ізомеру відбувається пониження симетрії, що спричиняє розщеплення смуг поглинання валентних коливань. Наприклад: транс-[Pd(NH₃)₂Cl₂] має смугу 496(ν_{Pd-N}) та 333 (ν_{Pd-Cl}) см⁻¹, а цис-[Pd(NH₃)₂Cl₂] – 476; 496 (ν_{Pd-N}) та 306; 327(ν_{Pd-N}) см⁻¹ [43, 44]. Також на рис. 2.9. наведена будова цис- і транс- ізомерів [Pt(OH)(NH₃)₂(H₂O)]⁺ та ІЧ-спектрів [45].

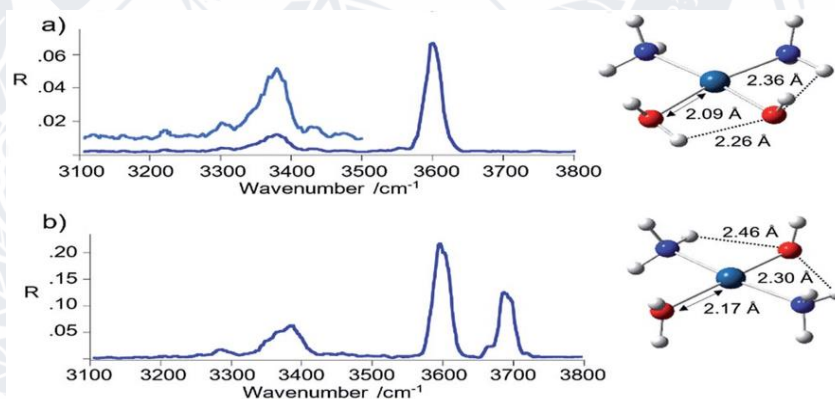


Рис. 2.9 – ІЧ спектри цис-[Pt(OH)(NH₃)₂(H₂O)]⁺ (a) і транс-[Pt(OH)(NH₃)₂(H₂O)]⁺ (b), поряд зі спекрами наведені зображення будови відповідних ізомерів.

Слід зазначити, що віднесення в електронних та коливальних спектрах часто вдається підтвердити напівемпіричними квантово-механічними розрахунками, що суттєво поліпшує якість проведених визначень будови комплексів.

Серед резонансних спектроскопій найчастіше згадують *метод ЯМР* (ядерний магнітний резонанс). Цей метод дозволяє на базі інтенсивності та положення смуг в спектрі ЯМР розрахувати хімічні зсуви сигналів, які

залежать від магнітного екранування ядер електронними оболонками молекул та від магнітних властивостей розчинника. Величина зсуву залежить від координаційного числа та розташування лігандів навколо центрального атома і дає часткову якісну та кількісну інформацію про будову комплексу та його оточення в розчині [46, 47]: цис- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_3]^+$ – $\delta=256$ м.ч.; транс- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_3(\text{OSO}_2)]^-$ – $\delta=588$ м.ч.; транс- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]^-$ – $\delta=2188$ м.ч.

Метод ЕПР (електронний парамагнітний резонанс та γ -резонансна спектроскопія) дають інформацію в першу чергу про форму координаційного поліедр. В основі методу ЕПР лежить поглинання електро-магнітного випромінювання неспареними електронами, яке дає можливість отримати інформацію про валентність, локальну симетрію, гібридизацію та деякі характеристики хімічного зв'язку. В основі γ -резонансної спектроскопії (массбауерська спектроскопія) є поглинання монохроматичного γ -випромінювання координаційною сполукою [47, 48].

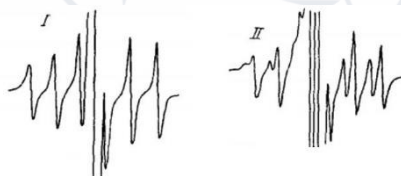


Рис. 2.10 – Спектр ЕПР комплексів $\text{Mo}(+5)$ у змішаних розчинах HCl та HBr за 293К: I) – 8М HCl ; II) 4М HBr + 4,2М HCl [47]

Як стає зрозумілим спектральні методи не відносяться до прямих і на відмінну від дифракційних, вони не дають інформації про безпосереднє розташування атомів у просторі. Проте опорядкована інформація про валентні кути та довжини зв'язку надає можливість спрогнозувати таке розташування і отримати повне уявлення про будову комплексу.

Запитання та завдання

1. Розкрити поняття електронної спектроскопії.
2. Коливальна та оберտальна спектроскопія як методи спектрального аналізу.
3. Метод ЯМР (ядерного магнітного резонансу).
4. Метод ЕПР (електронного парамагнітного резонансу).

РОЗДІЛ 3

КЛАСИФІКАЦІЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК

На платформі Moodle створений розділ «Класифікація координаційних сполук», текст неведений після скріншотів сторінок:

The screenshot shows a Moodle course page with the following content:

- Page Title:** 2. Класифікація координаційних сполук
- Text:**

За період, що відділяє сучасність від часів створення А. Вернером першої теорії координаційних сполук минуло більше за сторіччя. За цей період було синтезовано дуже велике число комплексів різного типу. Деякі з цих сполук схожі за поведінкою та будовою на відомі не координаційні, але більшість мають принципово нову будову та властивості. Серед останніх слід згадати комплекси з органічними лігандами, в яких незвичайним способом реалізується зв'язок центрального атома з лігандом і для яких використовуються нові терміни: гапичність, ізоліальність, π-комплекси та ін. Не менш цікавими є комплекси з макроциклічними лігандами такі, як металоферменти; металокластери, деякі з яких виявляють протигрипичну та антивірусну активність; карбоніли металів, через утворення яких отримують метали високого ступеню чистоти тощо. Інтенсивно розвивається хімія координаційних сполук на поверхні, що дозволяє створювати ефективні фотоперетворювачі енергії, катализатори, сорбенти та ін. Дуже важливим є перехід від молекулярного рівня організації до супрамолекулярного, адже саме останній і є рівнем організації матеріалу в цілому і саме він відповідає за властивості цього матеріалу.

Поява різного типу комплексів безумовно не відбувалася одночасно тому і вимоги до рівня їх систематики весь час змінювалися, а сама систематика вдосконалювалася від примітивних класифікацій, в основі яких були хімічні властивості, до сучасних, в основі яких закладено природу центрального атома та лігандів і характер зв'язку між ними.
- Table of Contents:**
 - 2.1. Класифікація за хімічними властивостями
 - 2.2. Класифікація за типом комплексу
 - 2.3. Класифікація за типом ліганду
- Navigation:** Course administration, Turn editing off, Activity chooser off, Edit settings, Users, Filters, Reports, Grades, Outcomes, Badges, Backup, Restore, Import, Publish, Reset, Question bank, Switch role to...

The screenshot shows a Moodle course page with the following content:

- Page Title:** Координаційна хімія 19-20
- Section Title:** 2.1. Класифікація за хімічними властивостями
- Text:**

Основну масу відомих на сьогодні координаційних сполук можна розділити на дві групи: *комплексні електроіти* та *комплексні неелектроіти*. Останні не дисоціюють у водному розчині тому, що їх складові не мають заряду і між ними реалізується ковалентний тип зв'язків, тоді як влад іонного типу зв'язку незначний [25-27].

Типовими прикладами є:

 - π-комплекси з нейтральним лігандом $[V(C_6H_5)_6]^-$ – біс(η⁶-бензол) ванадій;
 - карбоніли $Mn_2(CO)_{10}$ – декакарбонілдіманган (рис. 2.1);
 - трифторфосфіни металів $Fe(PF_3)_3$ – пентакіс(трифторфосфін)ферум;
 - змішані або різнолігандні комплекси з нейтральними лігандами $[Mo(Pt)_3(CO)_3]$ – трипідлінтрикарбонілмолібден, $[W(Pt)(PPh_3)_2(CO)_2]$ – трипідлінтрикарбонілвольфрам, $[Fe(NO)_2(CO)_2]$ – дикарбонілдінітроферум. До цієї групи належать амакати (амонакати) металів з нульовим ступенем окислення: $[Na(NH_3)_6]^+$ – гексаамінатрій, $Pt(NH_3)_4$ – тетраамініплатина, $Ir(NH_3)_5$ – пентаамініірідій.
- Chemical Structure:**
- Navigation:** Home, Dashboard, Site pages, Current course, Координаційна хімія, Participants, Badges, General, 1. Методи дослідження будови координаційних сполук, 2. Класифікація координаційних сполук, 2.1. Класифікація за хімічними властивостями, 2.2. Класифікація за типом комплексу, 2.3. Класифікація за типом ліганду, 3. Сучасна систематика координаційних сполук, 7 February - 13 February, 14 February - 20 February, 21 February - 27 February, 28 February - 5 March, 6 March - 12 March.

← → ↻ moodle.donnu.edu.ua/mod/page/view.php?id=47343

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

В таких комплексах утворюються достатньо стійкі цикли і на відміну від перших солей внутрішньо комплексні взагалі не схильні до дисоціації. Особливе місце займають солі схильні до ацидокомплексоутворення. Так $\text{Hg}(\text{CN})_2$ в твердому стані звичайна сіль проте при дисоціації в розчині дає йони Hg^{2+} та $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ так, як це було б у комплексної солі $\text{Hg}[\text{Hg}(\text{CN})_4]$ [28-31].

Зпитання та завдання

1. Основні принципи класифікації за хімічними властивостями.
2. Комплексні електроліти. Навести приклади.
3. Комплексні неелектроліти. Навести приклади.
4. Напишіть формули координаційних сполук. Наведіть характеристики зовнішньої та внутрішньої сфер:
 - 1) гексаамінобальту(+3) гексанітрокобальтат(+3);
 - 2) трифторотриаквахром;
 - 3) калію диціаноаргентат(+1);
 - 4) трихлоротриамініплатини(+4) бромід;
 - 5) фосфатоетилендіамінінікелю(+4) хлорид;
 - 6) трихлоротрипіридинродий;
 - 7) цинку тетрабромодиаквакадмат(+2);
 - 8) нітропентааквакобальту(+3) хлорид

Last modified: Sunday, 3 May 2020, 7:03 PM

[Return to: 2. Класифікація...](#)

Footer (Left) Footer (Middle) Footer (Right)

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

Координаційна хімія 19-20

2.2. Класифікація за типом комплексу [Return to: 2. Класифікація...](#)

Згідно такої систематики координаційні сполуки можна класифікувати за знаком заряду комплексу на *катионні*, *аніонні* та *нейтральні*. В такому випадку до *катионних* відносяться комплекси, що мають додатній заряд незалежно від того розглядається сам катіон чи координаційна сполука в цілому [32-34]. Наприклад,

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамінокупрум(II) або $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – тетраамінокупрум(II)-катион (рис. 2.1);



Рис. 2.1. – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ у твердій фазі.

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NH}_3)_2\text{ClBr}]\text{Cl}_4$ – бромохлородиаквадіамінокобальт(III) хлорид або $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NH}_3)_2\text{ClBr}]^{3+}$ – бромохлородиаквадіамінокобальт(+3)-катион.

NAVIGATION

- Home
- Dashboard
- Site pages
- Current course
 - Координаційна хімія
 - Participants
 - Badges
 - General
 - 1. Методи дослідження будови координаційних сполук
 - 2. Класифікація координаційних сполук
 - 2.1. Класифікація за хімічними властивостями
 - 2.2. Класифікація за типом комплексу
 - 2.3. Класифікація за типом ліганду
 - 3. Сучасна систематика координаційних сполук
 - 7 February - 13 February
 - 14 February - 20 February
 - 21 February - 27 February
 - 28 February - 5 March
 - 6 March - 12 March

← → ↻ moodle.donnu.edu.ua/mod/page/view.php?id=47344

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

$\text{Co}_2(\text{CO})_8 \neq$
октакарбонілдікобальт.

Дисоціація відповідних комплексів, що наведена вище, наглядно ілюструє віднесення до того або іншого типу координаційної сполуки.

Завдання та запитання

1. Основні принципи класифікації за типом комплексу.
2. Катионні комплекси. Навести приклади.
3. Аніонні комплекси. Навести приклади.
4. Нейтральні комплекси. Навести приклади.
5. Напишіть формули координаційних сполук. Наведіть характеристики зовнішньої та внутрішньої сфер:
 - 1) гексаамінобальту(+3) гексаціанохромат(+3);
 - 2) дицлоробіс(трифенілфосфін) платини(+4) сульфат.
 - 3) диацетатодипіридинцинк;
 - 4) диоксалатодигідроксоманганат(+4) калію;
 - 5) триакватриамінобальту(+3) сульфат;
 - 6) тетраамінінді(+2) тетрахлороплатинат(+2);
 - 7) дицлорокарбонілпіридинплатина.
 - 8) амонію гептафтороширконат(+4);

Last modified: Sunday, 3 May 2020, 7:04 PM

[Return to: 2. Класифікація...](#)

← → ↻ moodle.donnu.edu.ua/mod/page/view.php?id=48826

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

Координаційна хімія 19-20

2.3 Класифікація за типом ліганду

Return to: 2. Класифікація

В основі такої класифікації покладено природу ліганду і розглядаються відносно прості координаційні сполуки в першу чергу одноядерні. Саме на такого типу сполуках далі і буде приведено класифікацію за типом ліганду. Разом з тим слід мати на увазі, що і у випадку багатоядерних сполук таку класифікацію можна використовувати незважаючи на те, що сьогодні вона все ж таки застаріла. Так віднесений за сучасною номенклатурою до кластерів $[\text{Nb}_6\text{I}_8]_3$ можна за типом ліганду відносити до ацидокомплексів.

Основна незручність класифікації за типом ліганду викликана різноманітністю природи лігандів, а це змушує об'єднувати їх в групи, що не завжди вдається зробити достатньо обгрунтовано. Ось чому навести всі можливі групи нереально та й не має сенсу, тому можна розглянути лише найбільш поширені серед координаційних сполук групи, до яких відносяться ті про які піде мова далі. Серед аніонних комплексів це *ацидокомплекси, комплексні гідроксиди та гідриди, катіонних* – аміакати, аквакомплексні та ін [25,37].

Ацидокомплекси – комплекси в яких лігандами є кислотні залишки. Серед таких комплексів найбільшу групу складають *галогеніди*, в яких лігандами виступає аніон Hal^- (Cl^- , Br^- , F^- , I^-). Вони існують, як у розчинах (водному або неводному), так і в твердій фазі. Проте, на їх склад і можливість існування накладають обмеження розмір центрального атома та лігандів і відновні властивості останніх. Так у випадку невеликих за розміром центрального атома Fe^{2+} і ліганду F^- у водному розчині існує комплексний аніон $[\text{FeF}_6]^{4-}$ (гексафтороферрат(III)-аніон). При збільшенні розміру ліганда координаційне число зменшується і у випадку більшого за F^- ліганду Cl^- (Br^-) у розчині фіксується аніон $[\text{FeCl}_4]^-$ (тетрахлороферрат(III)-аніон) ($[\text{FeBr}_4]^-$ (тетрабромферрат(III)-аніон)). Якщо ж лігандами виступає I^- , то у випадку Fe^{2+} відбувається окислювально-відновна реакція і комплексний аніон не утворюється $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{I}_2$



← → ↻ moodle.donnu.edu.ua/mod/page/view.php?id=48826

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

NAVIGATION

- Home
- Dashboard
- Site pages
- Current course
 - Координаційна хімія
 - Participants
 - Badges
 - General
 - 1. Методи дослідження будови координаційних сполук
 - 2. Класифікація координаційних сполук
 - 2.1. Класифікація за хімічними властивостями
 - 2.2. Класифікація за типом комплексу
 - 2.3. Класифікація за типом ліганду
 - 3. Сучасна систематика координаційних сполук
 - 7 February - 13 February
 - 14 February - 20 February
 - 21 February - 27 February
 - 28 February - 5 March
 - 6 March - 12 March

← → ↻ moodle.donnu.edu.ua/mod/page/view.php?id=48826

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]^+$ – тригідроксотриакваалюміній.

Незважаючи на те, що гідроксильна група монодентатний ліганд, вона завдяки наявності трьох неподілених пар електронів на оксигені може утворювати мостики між центральними атомами в багатоядерних комплексах. Останнє призводить до того, що і координаційні числа центрального атома стають характерними, а комплекси бувають не тільки аніонними, а й катіонними: $[\text{Be}_2(\text{OH})_2]^{2+}$, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8]^{8+}$ та ін.

Комплексні гідриди – комплекси, в яких лігандами виступають гідрід-аніони H^- . Такого типу комплекси бувають у центральних атомів як з незавершеною восьм'ю- так і вісімнадцятьма електронною конфігурацією:

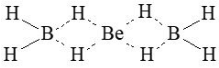


Рис. 2.7 – Трьохцентрові зв'язки Be – H – B.

$\text{Na}[\text{BH}_4]$ – тетрагідрیدоборат (III) натрію;
 $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ – тетрагідрідоалюмінат (III) літію;
 $[\text{ReH}_8]^{2-}$ – октагідридореанат(VI) аніон;
 $\text{K}_3[\text{ReH}_9]$ – наногідридореанат (VI) калію;
 $\text{Li}_4[\text{RhH}_5]$ – пентагідридородат (I) літію.

Наведені координаційні сполуки мають як *зовнішню*, так і *внутрішню* сфери і відносяться до аніонних комплексів. Серед чистих гідридів є і нейтральні комплекси $[\text{Be}(\text{BH}_4)_2]$ – біс(тетрагідрідоборо)берилій (II), який має будову з трьохцентровими (*ванановими*) зв'язками Be – H – B (рис. 2.7) [43].

Комплексні гідриди не так поширені, як ацидокомплекси, гідрати та аміакати. Ліганд H^- часто зустрічаються у складі різнолігандних комплексів в першу чергу з карбонілами, алкіл- та арилфосфінами, металоценами:

$[\text{Rh}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3(\text{CO})\text{H}]$ – гідридотрис(триметилфосфін)-1-карбонілродій(I),
 $[\text{Ru}(\text{HCl})(\text{PPh}_3)_3]$ – гідридохлоротрис(трифенілфосфін)рутений(II),
 $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{H}][\text{BF}_4]$ – гідридобіс(триніклогексилфосфін)аквапаладій (II) тетрафтороборат (III).

Такого типу сполуки використовують для каталізу реакцій гідратування олефінів та карбонільовання спиртів [44].

Велику групу складають комплекси з нейтральними лігандами такими як аміак (амоніак), аміни, вода, фосфіни, органічні фосфіни, піридин та біпіридин, оксид карбону (II). Інші менш поширені ліганди та їх комплекси розглядатися не будуть.

По невеликій кількості ацидокомплексів групи за числом координаційних сполук відноситься *група аміакати (амоніакати)*. *Аміакати* – комплекси в яких

← → ↻ moodle.donnu.edu.ua/mod/page/view.php?id=48826

← → ↻ moodle.donnu.edu.ua/mod/page/view.php?id=48826

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

координати достатньо стабільні: $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}]$ – трикарбонілнітрокобальт. Не синтезовано односторонніх комплексів азоту N_2 , тоді як різнолігандних вже вичищено багато: $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{PPh}_3)_3]$ – трис(трифенілфосфін)азоткобальт; $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ – бромід азотпентаамінурутенію (II).

Аналогічна ситуація з атомним гідрогеном і воднем у якості лігандів: $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)\text{Cl}]$ – хлоробіс(триетилфосфін)гідрогенплатина (I); $[\text{Pt}(\text{H}_2)(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ – хлоротрис(трифенілфосфін)воденьплатини (I).

Класифікація за лігандами достатньо зручна проте має деякі суттєві вади, три з яких найбільш принципові. По-перше, вона не враховує будову комплексу, по-друге неможливо виконувати всі різноманітності лігандів, а по-третє вона детально розроблена для лише моноядерних комплексів. Якщо останню вадку в межах даної класифікації можливо виправити, то перші дві потребують принципово іншого підходу до систематики.

Заявляння та завдання

- Основні принципи класифікації за типом ліганда.
- Ацидокомплекси. Навести приклади.
- Комплексні гідроксиди та гідриди. Навести приклади.
- Аміакати. Навести приклади.
- Аквакомплексні. Навести приклади.
- Наведіть характеристики центрального атома та лігандів в координаційних сполуках. Назвіть сполуки.
 - дихлороамінокарбонілплатина;
 - вотюціанопентаамінокобальту(+3) нітрат;
 - тетраамініпаладію(+2) тринітрохлоропаладат(+2);
 - ацетатодихлороамінонітродію(+4) сульфат;
 - біс(етилендіамін)біс(тіоціанат) хрому(+3) нітрат;
 - калію гексахлороманганат(+3);
 - дидіодотетракарбонілзалізо;
 - тетраамініпаладію тетрахлоропаладат.

За період, що відділяє сучасність від часів створення А. Вернером першої теорії координаційних сполук було синтезовано дуже велике число комплексні різного типу. Деякі з цих сполук схожі за поведінкою та будовою на відомі не координаційні, але більшість мають принципово нову будову та властивості. Поява різного типу комплексів безумовно не відбувалася одночасно тому і вимоги до рівня їх систематики весь час змінювалися, а сама систематика вдосконалювалася від примітивних класифікацій, в основі яких були хімічні властивості, до сучасних, в основі яких закладено природу центрального атома та лігандів і характер зв'язку між ними.

3.1 Класифікація за хімічними властивостями

Основну масу відомих на сьогодні координаційних сполук можна розділити на дві групи: *комплексні електроліти* та *комплексні неелектроліти*. Останні не дисоціюють у водному розчині тому, що їх складові не мають заряду і між ними реалізується ковалентний тип зв'язків, тоді як вклад іонного типу зв'язки незначний [48-51]. Типовими прикладними є:

- π-комплекси з нейтральним лігандами $[V(C_6H_6)_2]$ – біс(η⁶-бензол) ванадій;
- карбоніли $Mn_2(CO)_{10}$ – декакарбонілдиманган (рис. 3.1);
- трифторфосфіни металів $Fe(PF_3)_5$ – пентакіс(трифторофосфін)ферум;
- змішані або різнолігандні комплекси з нейтральними лігандами $[Mo(Py)_3(CO)_3]$ – трипіридинтрикарбонілмолібден, $[W(Py)(PPh_3)_2(CO)_2]$ – піридинбіс(трифенілфосфін)дикарбонілвольфрам, $[Fe(NO)_2(CO)_2]$ – дикарбонілдинітроферум. До цієї групи належать аміакати (амоніакати) металів з нулевим ступенем окислення: $[Na(NH_3)_6]$ – гексааміннатрій, $Pt(NH_3)_4$ – тетраамінплатина, $Ir(NH_3)_5$ – пентаамініридій.

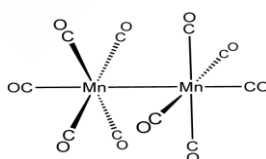


Рис. 3.1 – Структурна формула $Mn_2(CO)_{10}$.

В групу комплексних електролітів входять основи, кислоти і солі. Такі сполуки мають зовнішню і внутрішню сфери з переважно йонним зв'язком між ними. У більшості випадків вони відносяться до сильних електролітів і повністю дисоціюють у розчині. Комплексні кислоти утворюються при координації аніону до бінарних молекул гідрогенвмісних сполук таких, як HF, HCl, HI, HBr, HCN, H₂O та ін [49, 52, 53].

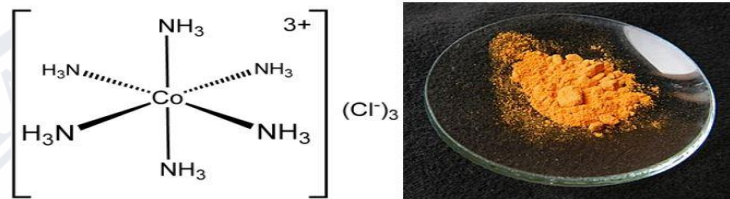


Рис. 3.2 – Хлорид гексаамінкобальта(III).

Приклад 3.1. Поясніть низьке значення рН в розчинні PtCl₄ в порівнянні з рН в розчині [Co(NH₃)₆Cl]Cl₃. (рис 3.2)

Розв'язання: PtCl₄ + 2H₂O → 2H⁺ + [PtCl₄(OH)₂]²⁻ – в результаті приєднання H₂O до Pt⁴⁺ один із зв'язків O–H у воді стає іонним і утворюється сильна кислота. [Co(NH₃)₆]³⁺ + H₂O → [CoH₂O(NH₃)₅]²⁺ + NH₃ – в результаті зв'язок залишається ковалентним з невеликим вкладом йонного і утворюється сіль, а не кислота.

При координації НА сила кислоти, що утворилася, повинна залежати від сили бінарної кислоти НА, проте при координації сильної, середньої і навіть слабкої НА за звичай утворюється сильна кислота. Крім того сила координаційної кислоти збільшується з ростом заряду центрального атома.

Приклад 3.2. Розташуйте по мірі росту сили кислоти: H₂[SnCl₆]; H₂[Sn(CN)₆]; H₂[SnBr₆]; H[SbBr₆].

Розв'язання: Найслабша H₂[Sn(CN)₆] тому, що вона утворена слабкою синильною (ціанідною) кислотою HCN. Найсильніша H[SbBr₆] тому, що заряд Sb⁵⁺ – найбільший. Тому ряд: H₂[Sn(CN)₆] – H₂[SnCl₆] – H₂[SnBr₆] – H[SbBr₆].

Комплексні основи в складі молекул мають комплексний катіон та гідроксильну групу. Як і у випадку кислот вони частіше за все відносяться до сильних електролітів. Якщо до простого катіону в основі координується донорні молекули, в основному аміак (амоніак) та його похідні аміни, зв'язок такого катіона з гідроксильною групою слабкіша, а сила основи зростає на стільки, що навіть може досягати рівня лугів.

Приклад 3.3. Поясніть чому в аміачному розчині оксиду срібла рН вище ніж в розчині аміаку (амоніаку).

Розв'язання:

$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ – утворюється луг $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})$, який повністю дисоціює в розчині і створює високе рН.

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ – аміак (амоніак) слабкий електроліт і дисоціює в розчині неповністю, тому і рН нижче.

Слабкість зв'язку між зовнішньо сферичними OH^- – групами та комплексним катіоном в першу чергу пояснюється густиною заряду на катіоні, який залежить від його розміру. Так в $\text{Ni}(\text{OH})_2$ йон Ni^{2+} має радіус $0,78\text{\AA}$, тоді як в $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ катіон $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ має радіус $7,58\text{\AA}$. Отже густина додатного заряду на порядок менша у комплексного аніона, його зв'язок з OH^- слабкий, а сила основи висока.

Як вже зазначалося вище в комплексному катіоні частіше за все бувають нітрогенвмісні нейтральні ліганди: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – діамінкупруму (I) гідроксид; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ – гексаамінніколу (II) гідроксид; $[\text{Zn}(\text{Py})_4](\text{OH})_2$ – тетрапіридинцинку (II) гідроксид; $[\text{Co}(\text{en})_2](\text{OH})_2$ – біс(етилендіамін)кобальту (+2) гідроксид; $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{CH}_3)_3\}_4](\text{OH})_4$ – тетракіс(триметиламін)титану (IV) гідроксид та ін.

Найбільшу групу в такій систематиці складають *комплексні солі*. Серед них зустрічаються в основному *сильні електроліти*, які добре дисоціюють у водному розчині. До складу таких солей можуть входити:

- комплексні аніони: $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOS}_3]$ – оксотритіомолібдат (VI) амонію,

$K[Cr(H_2O)_2(CN)_4]$ – тетраціанодіаквахромат (III) калію, $Li[Ti(bipy)_3]$ – літію трис(біпіридил)титанат (-1);

- комплексні катіони: $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ – гексаамінхрому (III) нітрат, $[Pt(NH_3)_2(Py)Cl]Cl$ – хлорид хлородіамініпіридинплатини (II), $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ – хлоропентаамінхрому (+3) хлорид;

- комплексні катіони і аніони:

$[Pt(NH_3)_4Cl_2][PtCl_4]$ – дихлоротетраамінплатини (IV) тетрахлороплатинат (II), $[Cr(NH_3)_6][Cr(NO_2)_6]$ – гексаамін хрому (III) гексанітрохромат (III), $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ – тетраплатинат (II) тетраамінкупруму (II).

До солей можуть відноситися і нейтральні комплекси- добре дисоціюючі солі: $[Pt\{P(OCH_3)_3\}_2Cl_2]$ – дихлоробіс(триметоксофосфін) платина, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ – цисдихлородіамінплатина або транс-дихлородіамінплатина, $[Ti(NMe_3)_2Cl_3]$ – трихлоробіс(триметиламін)титан (III) та практично не дисоціюючі внутрішньо комплексні солі (ВКС): $[Ni(NH_2CH_2COO)_2]$ – біс(амінацетато)нікель (II) або дигліцинатонікель (II), $[CuH_2O(CH_3COO)_2]_2$ – тетра- μ -ацетато-діаквадикупрум або біс-(ди- μ -ацетатоаквакупрум).

В останніх утворюються достатньо стійкі цикли і на відміну від перших солей внутрішньо комплексні взагалі не схильні до дисоціації. Особливе місце займають солі схильні до ацидокомплексоутворення. Так $Hg(CN)_2$ в твердому стані звичайна сіль проте при дисоціації в розчині дає йони Hg^{2+} та $Hg(CN)_4^{2-}$ так, як це було б у комплексної солі $Hg[Hg(CN)_4]$ [2, 52-54].

Запитання та завдання

1. Основні принципи класифікації за хімічними властивостями.
2. Комплексні електроліти. Навести приклади.
3. Комплексні неелектроліти. Навести приклади.
4. Напишіть формули координаційних сполук. Наведіть характеристики зовнішньої та внутрішньої сфер:
 - 1) гексаамінкобальту(+3) гексанітрокобальтат(+3);
 - 2) трифторотриаквахром;
 - 3) калію диціаноаргентат(+1);
 - 4) трихлоротриамінплатини(+4) бромід;

- 5) фосфатоетилендіаміннікелю(+4) хлорид.
- 6) трихлоротрипіридинродій;
- 7) цинку тетрабромодиаквадмат(+2);
- 8) нітропентааквакобальту(+3) хлорид

3.2 Класифікація за типом комплексу

Згідно такої систематики координаційні сполуки можна класифікувати за знаком заряду комплексу на *катионні*, *аніонні* та *нейтральні*. В такому випадку до **катионних** відносяться комплекси, що мають додатній заряд незалежно від того розглядається сам катіон чи координаційна сполука в цілому [55-57]. Наприклад: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамінкупрumu (II) або $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – тетраамінкупрumu (II)–катіон (рис. 3.3);



Рис. 3.3 – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ у твердій фазі.

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2\text{ClBr}]\text{Cl}_3$ – бромохлородиаквадіамінкобальт (III) хлорид або $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2\text{ClBr}]^{3+}$ – бромохлородиакваамінкобальт (+3)–катіон.

До **аніонних** відносяться комплекси з від'ємним зарядом. Наприклад:

$\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CN})(\text{NCS})_3]$ – триізотіоціанатоціанотриаквахромат (III) калію або $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CN})(\text{NCS})_3]^-$ – триізотіоціанатоціанотриаквахромат (III) –аніон; $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – калій тетраїодомеркурат(+2) або $[\text{HgI}_4]^{2-}$ – тетраїодомеркурат(II)–аніон, відомий як реактив Неслера (рис 3.4) [58].

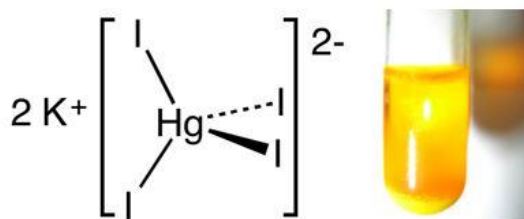
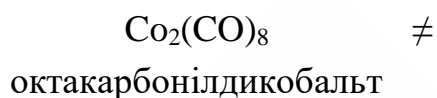


Рис. 3.4 – $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

тетра- μ -ацетато-
димолібден

- Комплексні неелектроліти – нейтральні комплексні сполуки, що не дисоціюють у розчині.



Дисоціація відповідних комплексів, що наведена вище, наглядно ілюструє віднесення до того або іншого типу координаційної сполуки [55-57].

Завдання та запитання

1. Основні принципи класифікації за типом комплексу.
2. Катіонні комплекси. Навести приклади.
3. Аніонні комплекси. Навести приклади.
4. Нейтральні комплекси. Навести приклади.
5. Напишіть формули координаційних сполук. Наведіть характеристики зовнішньої та внутрішньої сфер:
 - 1) гексаамінкобальту(+3) гексаціанохромат(+3);
 - 2) дихлоробіс(трифенілфосфін) платини (+4) сульфат.
 - 3) диацетатодипіридинцинк;
 - 4) диоксалатодигідроксоманганат(+4) калію;
 - 5) триакватриамінкобальту(+3) сульфат;
 - 6) тетраамінміді(+2) тетрахлолоплатинат(+2);
 - 7) дихлорокарбонілпіридинплатина.
 - 8) амонію гептафтороцирконат(+4);

3.3 Класифікація за типом ліганду

В основі такої класифікації покладено природу ліганду і розглядаються відносно прості координаційні сполуки в першу чергу одноядерні. Разом з тим слід мати на увазі, що і у випадку багатоядерних сполук таку класифікацію можна використовувати незважаючи на те, що сьогодні вона все ж таки астаріла. Основна незручність класифікації за типом ліганду викликана різно-

маніттям природи лігандів, а це змушує об'єднувати їх в групи, що не завжди вдається зробити достатньо обґрунтовано. Ось чому навести всі можливі групи нереально та й не має сенсу, тому можна розглянути лише найбільш поширені серед координаційних сполук групи [22, 49].

Ацидокомплекси – комплекси в яких лігандами є кислотні залишки. Серед таких комплексів найбільшу групу складають *галогенідні*, в яких лігандами виступає аніон Hal^- (Cl^- , Br^- , F^- , I^-). Вони існують, як у розчинах (водному або неводному), так і в твердій фазі. Проте, на їх склад і можливість існування накладають *обмеження* розмір центрального атома та лігандів і відновні властивості останніх. Так у випадку невеликих за розміром центрального атома Fe^{3+} і ліганду F^- у водному розчині існує комплексний аніон $[\text{FeF}_6]^{3-}$ (гексафтороферрат(III)-аніон), більшого за F^- ліганду Cl^- аніон $[\text{FeCl}_4]^-$ (тетрахлороферрат(III)-аніон). Якщо ж лігандам виступає I^- , то у випадку Fe^{3+} відбувається окислювально-відновна реакція і комплексний аніон не утворюється [60, 61]: $2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$.

Невеликий за розміром F^- може дати комплекси з високими координаційними числами: 7 – $[\text{HfF}_7]^{3-}$ (гептафторогафнат(IV)-аніон) (рис. 3.5), 8 – $[\text{WF}_8]^{2-}$ (октафторовольфрадат(VI)-аніон). Існує не менша, за галогенідну, група *псевдогалогенідних комплексів*, у складі яких є псевдогалогенідні ліганди (CN^- , NC^- , OCN^- , NCO^- , CNO^- , SCN^- , NCS^- , N_3^- , SeCN^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, $\text{C}(\text{CN})_3^-$ та ін.) на рис. 3.6.

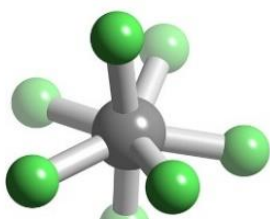


Рис. 3.5 – Будова $[\text{HfF}_7]^{3-}$

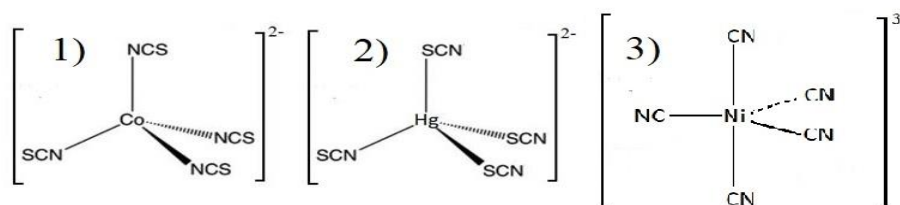


Рис. 3.6 – 1) $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ – тетраізотіоціанатокобальтат (II) аніон;

2) $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ –тетратіоціанатомеркурат (II) аніон;

3) $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ – пентаціанонікелат (II) аніон.

До великої групи ацидолігандів відносяться *однозарядні кисневмісні аніони* кислот: RCOO^- , ClO_4^- , NO_2^- , ONO^- , NO_3^- та ін. Інтерес до більшості з них викликаний їх можливістю виступати як моно-, так і бідентантними лігандами – збільшуючи координаційне число центрального атома, незалежно від заряду самого ліганду [62] до к.ч. = 10 для: $\text{Cs}_2[\text{Ce}(\text{ClO}_4)_5]$ – О,О-пентаперхлоратоцерат (III) цезію; $\text{Li}_2[\text{Sm}(\text{NO}_3)_5]$ – О,О-пентанітратосамерат (III) літію. У випадку *багатозарядних лігандів* (SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} та ін.) високі координаційні числа у лантанідів та актинідів виглядають більш зрозумілими: $\text{K}_4[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$ – калію тетраоксалатоуранат (IV).

Гідроксокомплекси – комплекси, в яких роль лігандів виконують гідроксильні-групи. Ліганд OH^- в цих комплексах монодентантний тому координаційне число дорівнює числу гідроксильних груп.

Найпоширенішими комплексами вважають гідроксокомплекси з координаційними числами чотири та шість [49, 63, 64]: $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ – тетрагідроксокупрат (II) – аніон; $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ – гексагідроксоалюмінат (III) – аніон. У випадку одноядерних комплексів гідроксокомплекси завжди аніонні і можуть існувати як в розчині, так і в твердій фазі. В водних розчинах утворюються гідроксокомплекси з *характерними* (4 і 6) та *не характерними* (3, 5, 7, 8) координаційними числами. Слід враховувати, що останні існують не у всіх центральних атомів [60, 61]: $[\text{Mn}(\text{OH})_3]^-$ – тригідроксоманганат (III), $[\text{Zr}(\text{OH})_5]^-$ – пентагідроксоцирконат (IV), $[\text{Mn}(\text{OH})_7]^{4-}$ – гептагідроксоманганат (III) –, $[\text{Fe}(\text{OH})_8]^{5-}$ – октагідроксоферрат (III) – аніони.

У випадку нехарактерних координаційних чисел необов'язково, проте дуже часто, крім OH^- координуються інші ліганди в першу чергу вода з утворенням різнолігандних комплексів, в тому числі катіонних і нейтральних:



Незважаючи на те, що гідроксильна група монодентатний ліганд, вона завдяки наявності трьох неподілених пар електронів на оксигені може утворювати містки між центральними атомами в багатоядерних комплексах. Останнє призводить до того, що і координаційні числа центрального атома стають характерними, а комплекси бувають не тільки аніонними, а й катіонними: $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8]^{8+}$ та ін.

Комплексні гідриди – комплекси, в яких лігандами виступають гідрид-аніони H^- . Такого типу комплекси бувають у центральних атомів як з незавершеною восьми- так із вісімнадцяти електронною конфігурацією:

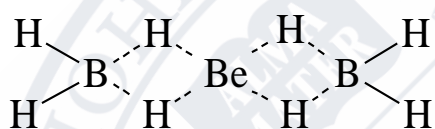


Рис. 3.7 – Трьохцентрові зв'язки $\text{Be} - \text{H} - \text{B}$.

$\text{Na}[\text{BH}_4]$ – тетрагідридоборат (III) натрію;
 $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ – тетрагідridoалюмінат (III) літію;
 $[\text{ReH}_8]^{2-}$ – октагідридореанат(VI) аніон;
 $\text{K}_3[\text{ReH}_9]$ – наногідридореанат (VI) калію;
 $\text{Li}_4[\text{RhH}_5]$ – пентагідридородат (I) літію.

Наведені координаційні сполуки мають як *зовнішню*, так і *внутрішню* сфери і відносяться до аніонних комплексів. Серед гідридів є і нейтральні комплекс $[\text{Be}(\text{BH}_4)_2]$ – біс(тетрагідридоборато)берилій (II), який має будову з трьохцентровими (*банановими*) зв'язками $\text{Be} - \text{H} - \text{B}$ (рис. 3.7) [65].

Комплексні гідриди не так поширені, як ацидокомплекси, гідрати та аміакати. Ліганд H^- часто зустрічаються у складі різнолігандних комплексів в першу чергу з карбонілами, алкіл- та арілфосфінами, металоценами:

$[\text{Rh}\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}_3(\text{CO})\text{H}]$ – гідридотрис(триметілфосфін)-1.2карбонілродій(I),

$[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]$ – гідридохлоротрис(трифенілфосфін)рутений(II),

$[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{H}][\text{BF}_4]$ – гідридобіс(трициклогексилфосфін)аквапаладій (II) тетрафтороборат (III). Такого типу сполуки використовують для каталізу реакцій гідрування олефінів та карбонілювання спиртів [66].

Велику групу складають комплекси з нейтральними лігандами такими як аміак (амоніак), аміни, вода, фосфін, органічні фосфіни, піридин та біпіридин, оксид карбону (II). Інші менш поширені ліганди та їх комплекси

розглядатися не будуть. До неменшої від ацидокомплексів групи за числом координаційних сполук відноситься *група аміакатів (амоніакатів)*. Аміакати – комплекси в яких лігандами є молекули амоніаку або органічних амінів.

Аміакатні ліганди бувають як моно- так і полідентатні. До перших відносяться як сам аміак ($:\text{NH}_3$), так і первинні ($:\text{NH}_2\text{R}$), вторинні ($:\text{NHR}_2$) та третинні ($:\text{NR}_3$) аміни. Частіше за все координаційні числа у аміакатів з такими лігандами дорівнюють 4 і вони відносяться до тетраамінових комплексів, 6 – гексаамінові комплекси та 2 – діамінові комплекси [39, 67].

Комплекс з аміакатним лігандом може бути або катіонним, або нейтральним: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – тетраамінкупруму (II) - катіон; $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]$ – гексаамінмагній або $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ – гексаамінмагнію (II) - катіон.

Стійкість аміакатів зростає з ростом заряду центрального атома та зменшенням його розміру. Так, аміакати $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – гексаамінхром (III)-катіон та $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – гексаамінкобальт(III)-катіон стійкіші за $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ – гексаамінхром (II)-катіон та $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ – гексаамінкобальт(II)-катіон. Слід зазначити, що аміакати з *d-елементом* у якості центрального атома, що мають незавершений 18-електронний шар, *стійкіші* за аміакати з *p-елементом*, у якого незавершений 8-електронний шар. Так Ni^{2+} і Mg^{2+} мають однаковий заряд та розмір ($2+$ та $0,78\text{Å}$) проте $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ($K_{\text{H}}=1,8 \cdot 10^{-9}$) набагато стійкіший за $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ($K_{\text{H}}=2,0 \cdot 10^{-3}$), про що свідчать величини констант нестійкості [68, 69]:

Якщо в комплексі лігандам виступають первинні органічні аміни то їх стійкість знижується в порівнянні з аміакатами: $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – тетраамінкадмій(II)-катіон ($K_{\text{H}}=7,5 \cdot 10^{-8}$), $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$ – тетраметиламінкадмій(II)-катіон ($K_{\text{H}}=2,8 \cdot 10^{-7}$).

У випадку *вторинних і третинних* амінів комплекси стають нестійкими тому для них характерні різнолігандні комплекси, в яких вони стабілізуються: $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{NH}\}_2]^+$ – диметиламідобіс(диметиламін)титану (IV) - катіон; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\{(\text{CH}_3)_3\text{N}\}_3]\text{Cl}_3$ – хлорид біс(триметиламін) триамінхрому (III) [70].

У випадку поліамінів типу етилендіаміну (en), 1, 2, 3 - пропантриаміну (ptn) та ін. комплекси також можна було б віднести до аміакатів. Проте, такі полідентатні ліганди утворюють хелатні комплекси, тому їх частіше відносять до групи циклічних координаційних сполук.

Стійкість аміакатів, крім перерахованого вище, залежать ще й від *поляризуючої дії* комплексоутворювача, особливо у випадку нейтральних лігандів. В результаті такої дії на ліганди виникає *індуційований (наведений) диполь*, що сприяє зв'язку центральний атом – ліганд [68-70].

Аквакомплекси (гідрати) – комплекс, в якому центральний атом зв'язаний з молекулами води. Як і у випадку з аміакатами можливість утворення таких комплексів сильно залежить від заряду, розміру, електронної будови та поляризуючої дії центрального атома (комплексоутворювача). При зменшенні розміру, збільшенні заряду та поляризуючої дії, наявності незавершеної 18-електронного шару стійкість аквакомплексів зростає [68].

Найбільш характерними координаційними числами для аквакомплексів є чотири та шість, а інші зустрічаються не часто:

$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – гексааквакадмію(II) - катіон, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ – тетрааквацинку(II) - катіон; $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{BrO}_3)_3$ – наноакванеодиму(III) бромат.

В багатьох випадках аквакомплекси настільки стійкі, що вони зберігаються і в твердій фазі при утворенні кристалогідратів. За звичай молекули води так і залишаються координованими біля катіона утворюючи

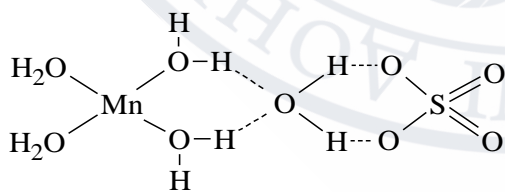


Рис. 3.8 – Структура пентагідрату сульфату мангану (II)

його поліедр, але можливе також і їх розташування і поблизу аніона.

Прикладом останнього є купороси $\text{MeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ або частіше $\text{MeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В таких сполуках 4 або 6 молекул H_2O координовані до металу, а одна утворює

водневі зв'язки з водою катіона та з киснем аніона і виконує роль містка між катіоном і аніоном, як це показано (рис. 3.8) для $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – тетраакваманган(II) сульфат моногідрат. Аналогічно для залізного купоросу

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – гексаакваферуму (II) сульфат моногідрат. Катіони літію та натрію мають при заряді плюс один невеликий розмір, тому вони сильно поляризують H_2O , їх солі утворюють велике число кристалогідратів, а великі лужні катіони мало поляризують H_2O і входять до безводних солей [60,61].

Комплексні фосфіни – комплекси, в яких лігандами виступають фосфін ($:\text{PH}_3$) або органічні фосфіни ($:\text{PR}_3$) [22, 64, 67]: $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ – біс(трифенілфосфін)платини (II)-катіон; $[\text{Ni}(\text{PH}_3)_4]$ – тетрафосфіннікель.

На відміну від амінів фосфін та його похідні частіше за все бувають у складі різнолігандних комплексів: $[\text{Al}(\text{PH}_3)\text{Cl}_3]$ – трихлорофосфіналюміній (III); $[\text{CrCO}(\text{PH}_3)_4]$ – карбонілтетрафосфін хром; $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_3]$ – трихлоробіс(фенілфосфін)рений; $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ етенбіс(трифенілфосфін)платина.

Трифторофосфінатні комплекси – комплекси, в яких центральний атом зв'язаний з трифторофосфіном ($:\text{PF}_3$):

$\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$ – гексакіс(трифторофосфін)хром,

$\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ – пентакіс(трифторофосфін)феррум,

$\text{Pt}(\text{PF}_3)_6$ – тетракіс(трифторофосфін) платина,

$\text{H}[\text{Rh}(\text{PF}_3)_4]$ – тетракіс(трифторофосфін) родатна (-1) кислота.

У випадку моноядерних склад фосфінатів дуже нагадує склад карбонілів і узгоджується з правилом 18 електронів (правило Саджвіка-Бейлі).

В 60-ті роки минулого сторіччя С. Герцогом синтезовано велику кількість біпіридинатних комплексів. *Біпіридинати* – комплексні сполуки, в яких центральний атом зв'язаний з біпіридиллом ($:\text{NC}_5\text{H}_5 - \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$: або (bipy)) (рис. 3.9). Сполуки складу $\text{Me}(\text{bipy})_n$ синтезовано для ванадію, хрому, лантану, скандію, ітрію, титану:

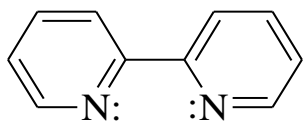


Рис. 3.9 – Структура біпіридилу

$\text{V}(\text{bipy})_3$ – трис(біпіридил)ванадій;

$\text{La}(\text{bipy})_3$ – трис(біпіридил)лантан;

$[\text{Fe}(\text{bipy})_2]^{2+}$ – біс(біпіридил)ферум (II) - катіон;

$\text{Li}[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ – трис(біпіридил)титанат (-1) літію;

$\text{Li}[\text{Zr}(\text{bipy})_4]$ – літію тетракіс(біпіридил)цирконат (-1).

На рис. 3.10 наведено структурну формулу $[\text{Mn}(\text{bipy})_3]^{2+}$ – трис(біпіридил) манганат (II) катіону [37]:

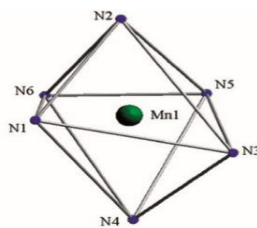


Рис. 3.10 – Координаційна геометрія $[\text{Mn}(\text{bipy})_3]^{2+}$ [37].

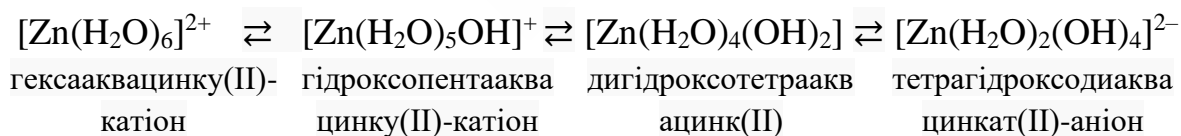
Піридинатні комплекси – це комплекси, в яких лігандом виступає піридин ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$: або Py). $[\text{Cu}(\text{py})_2]^+$ – біс(піридин)купрум (I)-катіон; $[\text{Zn}(\text{py})_4](\text{OH})_2$ – гідроксид тетрапіридинцинку (II). У випадку високих координаційних чисел центрального атома піридин часто буває серед лігандів у різнолігандних комплексах $[\text{Pd}(\text{py})_2\text{Cl}_4]$ – тетрачлоробіс(піридин)платина; $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{py}(\text{CN})_2]$ – диціанопіридиндикарбонілферум (II).

Моноядерні карбоніли – комплекси, в яких лігандами виступає молекула оксиду карбону (II) ($:\text{C}\equiv\text{O}$). На фоні різнолігандних комплексів та поліядерних карбонілів моноядерних карбонілів всього чотири: $\text{V}(\text{CO})_6$ – гексакарбоніл ванадій; $\text{Cr}(\text{CO})_6$ – гексакарбонілхром; $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – пентакарбоніл феррум, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – тетракарбонілнікель [22,49]. Число лігандів в моноядерному $\text{Me}(\text{CO})_n$ карбонілі можна розрахувати за формулою: $n=1/2 (Z_{\text{in}} - Z_{\text{d}})$, де Z_{in} – номер інертного газу в тому ж періоді, що і d-метал; Z_{d} – атомний d-металу.

Приклад 3.4. Визначте число лігандів в карбонілі рутенію.

Розв'язання: Атомний (порядковий) номер Ru в періодичній системі Д.І. Менделєєва $Z_{\text{d}}=44$, а атомний номер інертного газу ксенону в періоді $Z_{\text{in}}=54$. Тоді $n=1/2 (54 - 44)=5$ і формула карбонілу $\text{Ru}(\text{CO})_5$.

Різнолігандні комплекси – комплекси, в яких центральний атом зв'язаний з різними типами лігандів легко утворюються в першу чергу в результаті реакцій зміщення при переході від кислого до лужного середовища:



Різнолігандні комплекси, що містять H_2O та OH^- настільки різноманітні і їх так багато, що при деяких класифікаціях їх відносять до однієї групи “*акватта гідроксокомплекси*”. Як правило різнолігандні комплекси стабільніші за однорідні. Не синтезовано однорідних комплексів азоту N_2 , тоді як різнолігандних багато: $[\text{Co}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ – трис(трифенілфосфін)азоткобальт. Аналогічна ситуація з атомним воднем і воднем у якості лігандів: $[\text{PtH}(\text{PEt}_3)\text{Cl}]$ – хлоробіс(триетилфосфін)гідрогенплатина (I); $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ – хлоротрис(трифенілфосфін)воденьіридій (I).

Класифікація за лігандом достатньо зручна проте має деякі суттєві вади, три з яких найбільш принципові. По-перше, вона не враховує будову комплексу, по-друге неможливо виконувати все різноманіття лігандів, а по-третє вона детально розроблена для лише моноядерних комплексів.

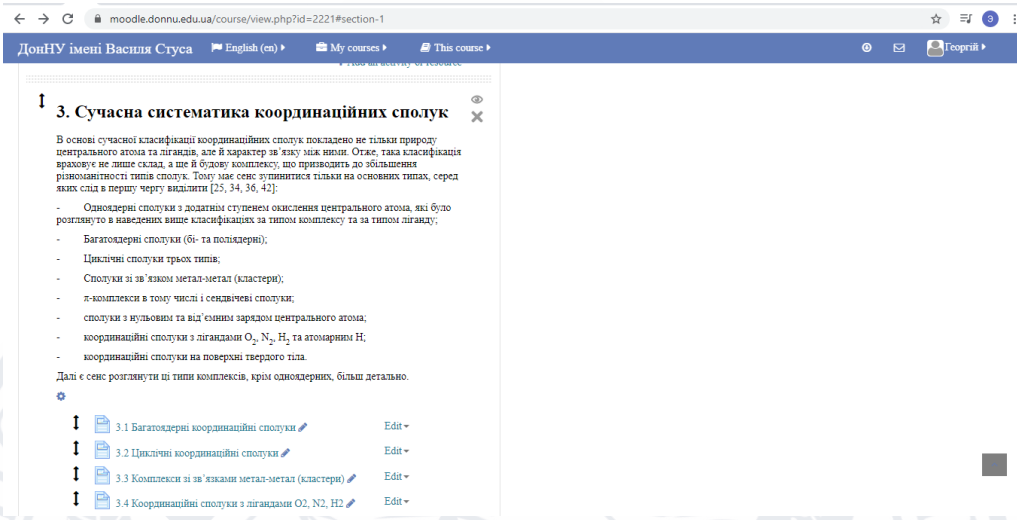
Запитання та завдання.

1. Основні принципи класифікації за типом ліганда.
 2. Ацидокомплекси. Навести приклади.
 3. Комплексні гідроксиди та гідриди. Навести приклади.
 4. Аміакати. Навести приклади.
 5. Аквакомплекси. Навести приклади.
 6. Наведіть характеристики центрального атому та лігандів в координаційних сполуках. Назвіть сполуки: 1) дихлороамінкарбонілплатина;
 - 2) ізотіоціанопентаамінкобальту(+3) нітрат; 3) дийодотетракарбонілзалізо;
 - 4) тетраамінпаладію(+2) тринітрохлоропаладат(+2);
 - 5) ацетатодихлородіамінродію(+4) сульфат. 6) калію гексахлороманганат(+3);
 - 7) біс(етилендіамін)біс(тиоціанато) хрому(+3) нітрат ;
 - 8) тетраамінпаладію тетрахлоропаладат.
7. При додаванні нітрату срібла до розчину $\text{PtCl}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$ осад не утворюється, а розчин, що містить 0,8 г координаційної сполуки в 40 г води, кристалізується при $-0,174^\circ\text{C}$. Доведіть формулу сполуки.

РОЗДІЛ 4

СУЧАСНА СИСТЕМАТИКА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК

На платформі Moodle створений розділ «Сучасна систематика координаційних сполук», текст неведений після скріншотів сторінок:



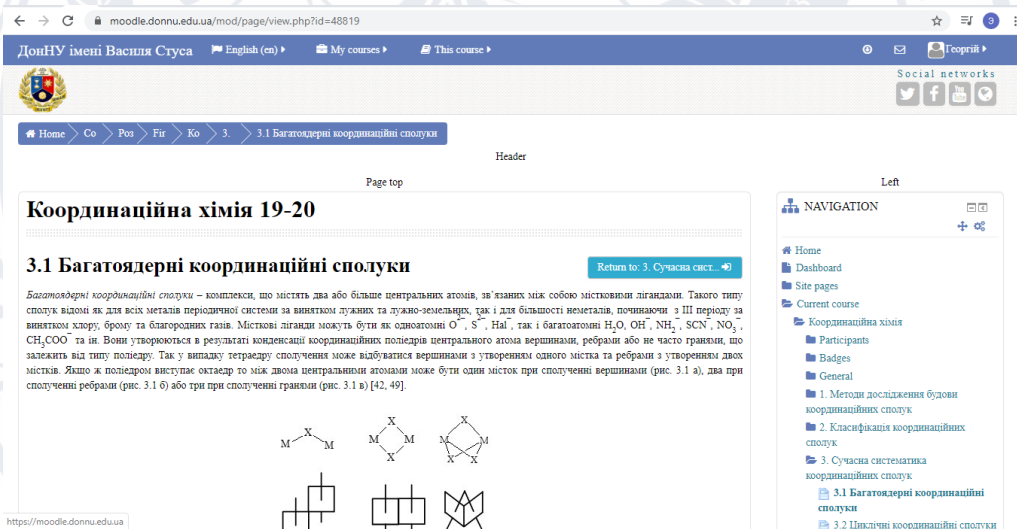
3. Сучасна систематика координаційних сполук

В основі сучасної класифікації координаційних сполук покладено не тільки природу центрального атома та лігандів, але й характер зв'язку між ними. Отже, така класифікація враховує не лише склад, а ще й будову комплексу, що призводить до збільшення різноманітності типів сполук. Тому має сенс зупинитися тільки на основних типах, серед яких слід в першу чергу виділити [25, 34, 36, 42]:

- Одноіонні сполуки з додатним ступенем окиснення центрального атома, які було розглянуто в наведених вище класифікаціях за типом комплексу та за типом ліганду;
- Багатоядерні сполуки (6i- та поліядерні);
- Циклічні сполуки трьох типів;
- Сполуки зі зв'язком метал-метал (кластери);
- л-комплекси в тому числі і сандвічеві сполуки;
- сполуки з нульовим та від'ємним зарядом центрального атома;
- координаційні сполуки з лігандами O_2 , N_2 , H_2 та атомарним H ;
- координаційні сполуки на поверхні твердого тіла.

Далі є сенс розглянути ці типи комплексів, крім одноіонних, більш детально.

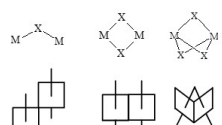
3.1 Багатоядерні координаційні сполуки	Edit
3.2 Циклічні координаційні сполуки	Edit
3.3 Комплекси зі зв'язками метал-метал (кластери)	Edit
3.4 Координаційні сполуки з лігандами O_2 , N_2 , H_2	Edit

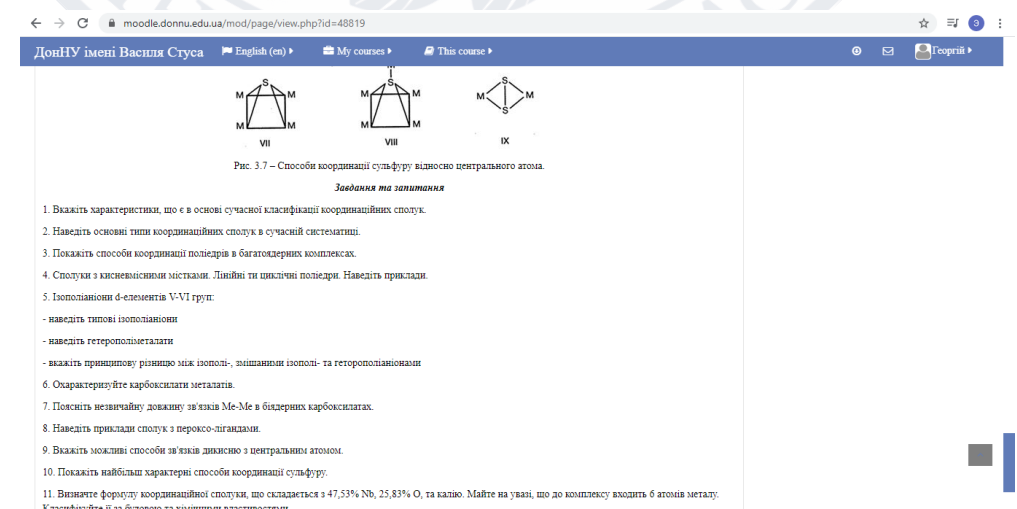


Координаційна хімія 19-20

3.1 Багатоядерні координаційні сполуки

Багатоядерні координаційні сполуки – комплекси, що містять два або більше центральних атомів, зв'язаних між собою містовими лігандами. Такого типу сполук вимом як для всіх металів періодичної системи за винятком лужних та лужно-земельних, так і для більшості неметалів, починаючи з III періоду до винятком хлору, брому та благородних газів. Містові ліганди можуть бути як одноатомні O^{2-} , S^{2-} , Na^+ , так і багатоядерні H_2O , OH^- , NH_2^- , SCN^- , NO_2^- , CH_3COO^- та ін. Вони утворюються в результаті конденсації координаційних полієдрів центрального атома вершинами, ребрами або не часто гранями, що залежить від типу полієдру. Так у випадку тетраедру сполучення може відбуватися вершинами з утворенням одного містка та ребрами з утворенням двох містків. Якщо ж полієдром виступає октаєдром то між двома центральними атомами може бути один місток при сполученні вершинами (рис. 3.1 а), два при сполученні ребрами (рис. 3.1 б) або три при сполученні гранями (рис. 3.1 в) [42, 49].





Способи координації сульфору відносно центрального атома.

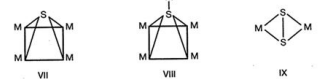


Рис. 3.7 – Способи координації сульфору відносно центрального атома.

Завдання та запитання

1. Вкажіть характеристики, що є в основі сучасної класифікації координаційних сполук.
2. Наведіть основні типи координаційних сполук в сучасній систематикі.
3. Покажіть способи координації полієдрів в багатоядерних комплексах.
4. Сполуки з крисевісисними містками. Лівійні та шовлічні полієдри. Наведіть приклади.
5. Ізополіаніонні f-елементів V-VI груп:
 - наведіть типові ізополіаніони
 - наведіть гетерополіаніони
 - вкажіть принципovu різницю між ізополі-, змішаними ізополі- та гетерополіаніонами
6. Охарактеризуйте карбоксилати металів.
7. Поясніть незвичайну довжину зв'язків Me-Me в біядерних карбоксилатах.
8. Наведіть приклади сполук з пероксо-лігандами.
9. Вкажіть можливі способи зв'язків диоксигено з центральним атомом.
10. Покажіть найбільш характерні способи координації сульфору.
11. Вивчіть формулу координаційної сполуки, що складається з 47,53% Nb, 25,83% O, та калію. Майте на увазі, що до комплексу входить 6 атомів металу. Класифікуйте її за будовою та хімічними властивостями.

← → moodle.donnu.edu.ua/mod/page/view.php?id=48822

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

Координаційна хімія 19-20

3.2 Циклічні координаційні сполуки

Циклічні координаційні сполуки – це комплекси, в яких полідентатні ліганди зв'язані з центральним атомом з утворенням циклу (кіляця). Утворення циклів безумовно збільшує стійкість макроциклічних комплексів у порівнянні з нециклічними. Згідно правила Л.О. Чугаєва (1906 рік) найбільш стійкими є п'ятичленні та шестичленні цикли тоді як чотиричленні та семичленні цикли не так характерні. Проте на стійкість комплексів крім розміру циклу впливають і інші чинники [57-59].

- Природа донорного атома (висока стійкість дитіокарбонатних комплексів валентних металів (рис. 3.8 а), перхлоратних та нітратних комплексів f-металів (рис. 3.8 б, в) незважаючи на нестійкий чотиричленний цикл;

а) б) в)

Рис. 3.8 – Природа донорного атома

Екранування фрагментами ліганду центрального атома (стійкість N-алкіл-етиленадіамінових комплексів зменшується з ростом алкіл-радикалу) (рис. 3.9).

NAVIGATION: Home, Dashboard, Site pages, Current course, Координаційна хімія, Participants, Badges, General, 1. Методи дослідження будови координаційних сполук, 2. Класифікація координаційних сполук, 3. Сучасна систематика координаційних сполук, 3.1 Багатоатомні координаційні сполуки, 3.2 Циклічні координаційні сполуки, 3.3 Комплекси зі зв'язками метал-метал (кластери), 3.4 Координаційні сполуки з лігандами O₂, N₂, H₂, 7 February - 13 February, 14 February - 20 February

← → moodle.donnu.edu.ua/mod/page/view.php?id=48822

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

Координаційна хімія 19-20

3.2 Циклічні координаційні сполуки

порфіна

Рис. 3.15 – Структурні формули гемоглобіну та хлорофілу.

У цих комплексах центральні атоми валентно ненасичені і можуть приєднувати додаткові ліганди. Так гемоглобін приєднує кисень до заліза і таким чином кров живить організм киснем, переносячи його до відповідних органів, що забезпечує нормальну життєдіяльність організму [62].

Завдання та запитання

1. Вкажіть найбільш характерні містки в циклічних сполуках.
2. Наведіть фактори, що впливають на розмір циклу. Які цикли найбільш стійкі.
3. Поясніть зміну стійкості циклу $[Ni(R_2NCH_2CH_2NR_2)_2]^{2+}$ в залежності від природи радикалу R: 14,06 (R=H)-5,74 (R=CH₃)-5,30 (R=C₂H₅).
4. Запропонуйте дві конформації гексациклу.
5. Поясніть різницю між хелатами і внутрішньокомплексними солями.
6. Наведіть приклади макроциклічних сполук.

...
<https://moodle.donnu.edu.ua> чинними фрагментами.

NAVIGATION: Home, Dashboard, Site pages, Current course, Координаційна хімія, Participants, Badges, General, 1. Методи дослідження будови координаційних сполук, 2. Класифікація координаційних сполук, 3. Сучасна систематика координаційних сполук, 3.1 Багатоатомні координаційні сполуки, 3.2 Циклічні координаційні сполуки, 3.3 Комплекси зі зв'язками метал-метал (кластери), 3.4 Координаційні сполуки з лігандами O₂, N₂, H₂, 7 February - 13 February, 14 February - 20 February

← → moodle.donnu.edu.ua/mod/page/view.php?id=48824

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

Координаційна хімія 19-20

3.3 Комплекси зі зв'язками метал-метал (кластери)

При вивченні будови низки багатоатомних карбоксилатів, карбоніль, трифторфосфінатів, галогенідів d-металів у нижчих ступенях окиснення та ін. методом рентгеноструктурного аналізу було виявлено, що в деяких з цих сполук дуже коротка відстань між атомами металу, яка іноді буває навіть коротшою за відстань у чистому металі. В такому випадку ігнорувати пряму взаємодію метал-метал стає неможливим і в будові сполук слід наводити зв'язок метал-метал, кратність якого коливається в межах від одного до чотирьох. Можливість утворення таких зв'язків підтверджується також і квантово-механічними розрахунками, виконаними для багатьох координаційних сполук. В утворенні зв'язків метал-метал приймають участь d-орбіталі з ненасиченими електронами, тоді як вільні орбіталі дають σ-зв'язки з лігандами, а донорні орбіталі π-зв'язки з лігандами. Вперше максимально можливий четвертинний зв'язок проілюстрував А. Котон в аніоні $Re_4Cl_8^{5-}$ (рис. 3.16).

Рис. 3.16 – Структура октахлороренат(III)-аніону

На рис. 3.17 зображена структура кластерів халькогалідів ренію $[Re_4CS_4(\mu-S)_2Cl_6]^{5-}$ та $[Re_4CS_4(\mu-S)3Br_2]^{5-}$ [66].

NAVIGATION: Home, Dashboard, Site pages, Current course, Координаційна хімія, Participants, Badges, General, 1. Методи дослідження будови координаційних сполук, 2. Класифікація координаційних сполук, 3. Сучасна систематика координаційних сполук, 3.1 Багатоатомні координаційні сполуки, 3.2 Циклічні координаційні сполуки, 3.3 Комплекси зі зв'язками метал-метал (кластери), 3.4 Координаційні сполуки з лігандами O₂, N₂, H₂, 7 February - 13 February, 14 February - 20 February

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

а) б)

Рис. 3.21 – Кластерні хлориди. а – $W_6Cl_8^{4+}$ окта- μ_3 -хлорогексавольфрам (4+) - катіон; б – $Ta_6Cl_{12}^{2+}$ окта- μ_3 -хлоротетра- μ_2 -хлорогексатантал(2+) катіон.

Останні два катіони дуже популярні в галогенідних кластерах елементів IV-VIII груп з низьким (+1 - +3) ступенем окиснення d-металу.

Число валентних електронів («магічне число») у карбонілів задає геометрію кластерної групи: 48e – трикутна ($Os_3(CO)_{12}$), 60e – тетраедрична ($Ir_4(CO)_{12}$), 84e – октаедрична ($Os_8(CO)_{18}$)

Однією з найважливіших реакцій кисню (диоксиду) є реакція взаємодії з білком гемоглобіном, яка виконує місію переносника кисню кров'ю. При цьому утворюється гемоглобінний комплекс. Спроби моделювати природний процес переносу кисню привели до того, що було синтезовано велика кількість комплексів з лігандом диоксидом. Серед них були і такі, що оборотно зв'язували кисень проте змоделювати процес, що відбувається в живому організмі все ще не вдалося [63, 64].

Завдання та запитання

1. Дайте визначення «Кластерні сполуки».
2. Покажіть перекриття орбіталей при утворенні фрагменту $Re=Re$ в аніоні $[Re_2Cl_8]^{2-}$
3. Наведіть приклад сполук з трикутним кластером.
4. В якому випадку утворюються кластерні карбаніон.
5. Наведіть будову кластерів Me_6Cl_8 та Me_6Cl_{12}
6. Яку роль виконують місткові атоми при утворенні кластерів.
7. Поясніть заторможеної конформацію $Re_2Cl_8^{2-}$
8. Методом ВЗ опишіть утворення зв'язку в біднерних карбонілах.

$Os_3(CO)_{12}^{4+}$, $Mn_2(CO)_{10}$, $W_2Cl_9^{3-}$

https://moodle.donnu.edu.ua

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

3.4 Координаційні сполуки з лігандами O₂, N₂, H₂

Return to: 3. Сучасна сист. →

Всі синтезовані кисневімісні комплекси можна розділити на дві групи, в залежності від того в якій формі входить до складу диоксид (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Залежність розташування диоксиду до центрально атома металу

Форма O ₂ ⁿ⁻	Фрагмент в комплексі	$\nu(O_2)$: $\nu(Me)$ у фрагменті	Довжина зв'язку O – O, (нм)
Супероксиди (O ₂ ⁻)	$M-O-O$ η^1 -диоксид	1:1	0,125-0,135
	$M-O-O-M$ μ (біс- η^1 -диоксид)	1:2	0,126-0,136
Пероксид (O ₂ ²⁻)	$M-O-O$ η^2 -диоксид	1:1	0,130-0,155
	$M-O-O-M$ μ (біс- η^1 -диоксид)	1:2	0,144-0,149

Слід зазначити, що такого типу сполуки цікаві не тільки як генетичні переносники кисню але й як гомо- та гетерогенні катализатори окиснення та діюча основа ряду металоферментів. З наведених вище двох типів на сьогодні синтезовано більше пероксидних комплексів, які відомі майже для всіх центральних атомів тоді як супероксиди відомі для феруму, кобальта, ролія (рис. 3.22).

$H_3P-Pt-O$

https://moodle.donnu.edu.ua

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

а) б) в)

Рис. 3.35 – Приклади водневих комплексів. а – η^2 -воденьтентакарбонілхром; б – дигідрідибіс(дифенілфосфін)реній- μ -гідрідибіс(тришклогексилфосфін) ірідій (1+) - катіон; в – гідрідибіс(дифенілфосфін)реній- μ -гідріди- μ -хлоро- μ -карбоніл- η^2 -воденьбіс(дифенілфосфін)рутеній (+1) - катіон.

Слід зазначити, те що індивідуальних водневих комплексів, на відміну від гідрідних, не синтезовано та те, що вони або катіонні, або нейтральні і невідомо жодного аніонного. Комплекси з η^2 -H₂ синтезовано для елементів 5-8 груп, а для інших груп вони поки що невідомі. На сьогодні відомо, що дві можливі координації водню $[M(\eta^2-H_2)]$ та двох гідрід-лігандів $[M(H)_2]$ мають майже однакові енергії Гіббса (ΔG^\ddagger) утворення тому синтезовано велике число (біля сотні) різноманітних комплексів, що містять як водень так і гідрід-аніон: $[FeH(\eta^2-H_2)(R_2PCH_2CH_2PR_2)]$, транс- $[IrH(\eta^2-H_2)(PPh_3)_2(Bq)]$, $[RuH(\eta^2-H_2)(dppf)_2]^+$, $[MoH(\eta^2-H_2)(dppf)_2]^+$, $[Re(CO)(\eta^2-H_2)(H)_2(PMe_2Ph)_2]^+$, $[(PPh_3)_2HRe(\mu-H)(\mu-Cl)(\mu-CO)Ru(\eta^2-H_2)(PPh_3)_2]^+$ (де Bq – 1,4-бензхинон; dppf – біс(дифенілфосфін)етан) [40].

Завдання та запитання

1. Синтетичні переносники кисню, особливості зв'язування диоксидом в них.
2. Типи координації диоксидом в моно- і біднерних комплексах.
3. Опішіть проблему ступеню окиснення оксигену в диоксидному ліганді.
4. Способи координації діазоту різної гатичності.
5. Наведіть структурні формули η^1 -діазоттетракіс(триметилфосфін)залізо; μ -(біс- η^1 -діазот)-біс(дипіридин)вропій).
6. Наведіть відомі типи з'єднання гідрідо-піганду.
7. Намалюйте перекриття орбіталей при утворенні μ_3 -гідрідо-групи.
8. Проілюструйте утворення σ - і π -зв'язків в молекулі з η^2 -лігандом.

← → ↻ moodle.donnu.edu.ua/mod/page/view.php?id=48916

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

Page top

Координаційна хімія 19-20

3.5 л-комплекси. Металоорганічні сполуки

Return to: 3. Сучасна сист. →

На сьогоднішній день синтезовано велике число координаційних сполук, до складу яких входять органічні ліганди. Такі сполуки ділять на дві великі групи:

- органометалічні – сполуки, в лігандах яких донорним атомом виступає не атом карбону, а інші атоми, що входять до складу функціональних груп (NH₂, -SH, -OH та ін.) Ці сполуки відносяться до інших класів комплексів: аміні, гідроксо-, аква, карбоксилата та ін. які розглядалися вище;
- металоорганічні – сполуки, в яких ліганди зв'язані з центральним атомом атомами карбону. В таких сполуках зв'язок центральний атом-карбон може бути як σ- так і π-. В останньому випадку координаційні сполуки відносяться до π-комплексів.

Класифікацію лігандів в металоорганічних сполуках зручно проводити за числом атомів карбону, формально зв'язаних з центральним атомом. Як вже вказувалося раніше це число називають гаптічністю, оскільки ліганди можна класифікувати за їх гаптічністю (табл. 3.5) [70]. Майже на увазі, що ліганди в конкретних сполуках можуть мати різну гаптічність: η¹ (σ-аліл) або η¹ (π-аліл), циклооктатетраен η¹ (1,3-дієн), η¹ (1,3,5-трієн), η¹ (біс-1,2,3-, -5,6,7-π-аліл), η¹ (1,3,5,7-тетраєн), що і показано в таблиці 3.5.

Якщо ж мова йде про денатність металоорганічних лігандів то тут слід врахувати число л-зв'язків (π-антисв'язуючі орбіталі приймають участь у зв'язку з центральним атомом як л-акцептори) та на наявність від'ємного заряду. Так для введених в таблицю лігандів денатність дорівнює: η¹ - та η¹ - гапто-монодентатні, крім дієла¹, який може бути бідентатним; η¹ η¹ - бідентатні; η¹ η¹ η¹ - тридентатні (у циклопентадієнілі слід врахувати крім двох л-зв'язків ще й від'ємний заряд); η¹ - тетрадентатний. Існує багато так званих біфункціональних лігандів, які з одного боку координуються через неподілену пару електронів (σ-), а з іншого боку через кратний зв'язок (π-) (рис. 3.36) [70, 72, 73].

В сучасній координаційній хімії у синтетичні металоорганічні ліганди дуже популярні, завдяки можливості застосування їх комплексів в каталізі органічних реакцій та завдяки великому різноманіттю лігандів до яких можуть відноситися і насичені, і ненасичені, і циклічні, і ароматичні вуглеводи. При цьому слід врахувати можливість у варіантах і координації до центрального атому з утворенням різного типу полієдрів. І хоча синтезовано вже велику кількість металоорганічних комплексів їх цікавості та часто незвичайний склад і будова залишається актуальними для їх вивчення ще на багато років.

https://moodle.donnu.edu.ua

← → ↻ moodle.donnu.edu.ua/mod/page/view.php?id=48916

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

Рис. 3.39 – Октагаптанічні органічні ліганди
 а – біс(η⁸-циклооктатетраєн)уран;
 б – μ-(1,2-η⁸-циклооктатетраєн)-біс(η⁸-циклооктатетраєн)тітан.

Завдання та запитання

1. Дайте визначення «органометалічні сполуки».
2. Наведіть різницю між органометалічними та металоорганічними сполуками.
3. Денатність та гаптічність металоорганічних лігандів.
4. Класифікація лігандів- вуглеводів за їх гаптічністю.
5. Охарактеризуйте складові частини внутрішньої частини солі Цейзе.
6. Наведіть формули біс(η⁸-циклооктатетраєн)уран; біс(циклооктатетраєн)залізо.
7. Наведіть області використання металоорганічних комплексів.
8. Наведіть характеристики центрального атому та лігандів в координаційних сполуках. Назвіть сполуки: 1) [Co^{III}(py)₃][Co(CN)₅]; 2) [Fe(dtc)₂][BF₄]; 3) [Ru(CO)₂(py)₂I₂]; 4) [W(CO)₅(thf)]; 5) [Zn(en)₂][Pt^{IV}Cl₄].
9. Визначте формулу координаційної сполуки, що містить 25% Cr, 69,23% C, та водень. Розчин цієї сполуки не проводить електричний струм. Класифікуйте її за будовою, типом лігандів та хімічними властивостями.

← → ↻ moodle.donnu.edu.ua/mod/page/view.php?id=48917

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

Координаційна хімія 19-20

3.6 Сполуки з нульовими та від'ємним зарядом центрального атома

Return to: 3. Сучасна сист. →

Рис. 3.40 – Трифторофосфіатні комплекси.
 а – гексакіс(трифторофосфін)молибден; б – пентакіс(трифторофосфін)рутеній;
 в – тетракіс(трифторофосфін)паладій.

Індивідуальних трифторофосфіатів синтезовано мало, на відміну від різнополілігандних, наприклад, [Mo(CO)₆(PF₃)₆(bipy)] – біпіридинбіс(трифторофосфін)шестикарбоніл молибден; [Ni(CO)₅(PF₃)₄] (де n=1-4) – (1-4n)-кіс(трифторофосфін)а(карбоніл) нікель [76, 77].

Серед таких комплексів є такі де d-метал має від'ємний ступінь окиснення: H[Ru(CO)(PF₃)₄] – тетракіс(трифторофосфін)карбонілрутенатна (-1) ксила.

Як вже вказувалося раніше існує багато одноядерних біпіридинових комплексів з нульовим ступенем окиснення центрального атома: [M(bipy)₂] де М- V, Cr, La, Sc, Y, Ti. При відновленні таких сполук лужними металами утворюються сіль, в яких М має від'ємний ступінь окиснення: Li[M(bipy)₂], Li[M(bipy)₂] (рис. 3.41 а, б) [77, 78].

Left

NAVIGATION

- Home
- Dashboard
- Site pages
- Current course
 - Координаційна хімія
 - Participants
 - Badges
 - General
 - 1. Методи дослідження будови координаційних сполук
 - 2. Класифікація координаційних сполук
 - 3. Сучасна систематика координаційних сполук
 - 3.1 Багатоюдерні координаційні сполуки
 - 3.2 Циклічні координаційні сполуки
 - 3.3 Комплекси зі зв'язками метал-метал (кластери)
 - 3.4 Координаційні сполуки з лігандами O₂, N₂, H₂

ADMINISTRATION

- Page module administration
 - Edit settings
 - Locally assigned roles
 - Permissions
 - Check permissions
 - Filters
 - Logs
 - Backup
 - Restore
- Course administration
- Switch role to...

ADD A BLOCK

Add...

NAVIGATION

- Home
- Dashboard
- Site pages
- Current course
 - Координаційна хімія
 - Participants
 - Badges
 - General
 - 1. Методи дослідження будови координаційних сполук
 - 2. Класифікація координаційних сполук
 - 3. Сучасна систематика координаційних сполук
 - 3.1 Багатоюдерні координаційні сполуки
 - 3.2 Циклічні координаційні сполуки
 - 3.3 Комплекси зі зв'язками метал-метал (кластери)
 - 3.4 Координаційні сполуки з лігандами O₂, N₂, H₂
 - 3.5 л-комплекси. Металоорганічні сполуки
 - 3.6 Сполуки з нульовими та від'ємним зарядом цент...

← → ↻ moodle.donnu.edu.ua/mod/page/view.php?id=48917

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

Відомо обмежене число цінантів $K_4[Ni(CN)_4]$, $K_4[Mn(CN)_6]$ з нульовим ступенем окиснення центрального атома.

Завдання та запитання

- Наведіть приклади трифторофосфатних комплексів.
- Охарактеризуйте утворення зв'язків в молекулах карбонілів.
- Біспридинові комплекси з нульовим ступенем окиснення центрального атома.
- Особливості координації ліганду в ізонітрільних комплексах.
- Визначте заряд і координаційне число центрального атома в $[Mo(CO)_2(PF_3)_2(віру)]$; $[Ni(CNC_2H_5)_2CO]$; $H[Ru(CO)(PF_3)_3]$; $K_2[Co(CO)_4]$; $K_6[Mn(CN)_6]$.
- Визначте формулу координаційної сполуки, що містить 23,08% Be, 61,54% C, та водень. Координаційне число центрального атому дорівнює 2. Класифікуйте її за будовою, типом лігандів та хімічними властивостями.
- Напишіть формули координаційних сполук. Наведіть характеристики зовнішньої та внутрішньої сфер:
 - діхлорнітрозидіпринділплатина;
 - біс(циклопентадієніл)осмій;
 - три- μ -карбоніл-біс-(трикарбоніл ферум);
 - тетракарбонільнікель;
 - ди(іокарбамайд)аурум (I).

Last modified: Tuesday, 5 May 2020, 5:14 PM

[Return to: 3. Сучасна сист...](#)

14 February - 20 February
21 February - 27 February
28 February - 5 March
6 March - 12 March
13 March - 19 March
20 March - 26 March

My courses

ADMINISTRATION

- Page module administration
 - Edit settings
 - Locally assigned roles
 - Permissions
 - Check permissions
 - Filters
 - Logs
 - Backup
 - Restore
- Course administration
- Switch role to...

ADD A BLOCK

https://moodle.donnu.edu.ua

← → ↻ moodle.donnu.edu.ua/mod/page/view.php?id=48918

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

Home Co Pos Fir Ko 3. 3.7 Координаційні сполуки на поверхні твердого тіла

Header

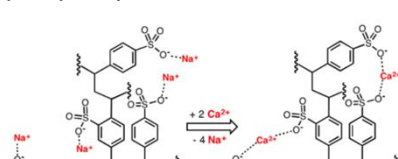
Page top

Координаційна хімія 19-20

3.7 Координаційні сполуки на поверхні твердого тіла

[Return to: 3. Сучасна сист...](#)

Якщо природний або синтезований матеріал має високорозвинену поверхню, то на неї можна закріпити комплекси з різноманітним донорним атомами. Наявність таких комплексів прикріплених до поверхні суттєво поліпшує властивості останньої і розширює області її можливого застосування в першу чергу як катализаторів, сорбентів, іонообмінників (рис. 3.42), фотоперетворювачів енергії та ін. Серед матеріалів на поверхню яких можна закріпити комплекси слід відзначити органічні полімери (полімери, що містять $-NH_2$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-NR_2$, $-OH$ та ін.), матеріали на основі SiO_2 (силкагелі, кремнеземі, аеросилі, алюмосилкати та ін.); пористі матеріали, неорганічні сорбенти; цеоліти; глини та ін.



← → ↻ moodle.donnu.edu.ua/mod/page/view.php?id=48918

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course

На відміну від координаційних сполук у розчині комплекси закріплені на поверхні мають менш ніж три ступеня свободи, у них відсутня кореляція між концентрацією та шільністю їх розподілу на поверхні, часто їх стійкість більша, відстань між лігандами на поверхні можна змінювати і регулювати склад комплексів та ін.

Склад та будову комплексів на поверхні визначають фізико-хімічними методами дослідження: ІЧ-, УФ-, ЯМР-, ЕПР-спектроскопія, магнетохімія, рентгеноструктурний та рентгено-фазовий аналізи [80-82].

Запитання та завдання

- Три способи закріплення комплексів на поверхні.
- Вкажіть функціональні групи на поверхні, що сприяють закріпленню комплексів на поверхні.
- Області застосування комплексів на поверхні.
- Способи закріплення комплексу на поверхні.
- Фізико-хімічні методи дослідження комплексів на поверхні.
- При взаємодії гідроксиду міді (II) із сполукою X утворюється синє-фіолетовий комплекс, що містить 33,73% N, 19,28% O, 38,55% Cu та водень. Координаційне число центрального атому дорівнює
- Визначте формулу координаційної сполуки, що містить 9,72% N, 8,33% C, 68,40% Au та калій. Класифікуйте її за будовою, хімічними властивостями та типом лігандів.

Last modified: Tuesday, 5 May 2020, 5:18 PM

[Return to: 3. Сучасна сист...](#)

від'ємним зарядом центр...

3.7 Координаційні сполуки на поверхні твердого тіла

7 February - 13 February
14 February - 20 February
21 February - 27 February
28 February - 5 March
6 March - 12 March
13 March - 19 March
20 March - 26 March

My courses

ADMINISTRATION

- Page module administration
 - Edit settings
 - Locally assigned roles
 - Permissions
 - Check permissions
 - Filters
 - Logs
 - Backup
 - Restore
- Course administration

В основі сучасної класифікації координаційних сполук покладено не тільки природу центрального атома та лігандів, але й характер зв'язку між ними [39, 57, 59, 64]:-Одноядерні сполуки з додатнім ступенем окиснення центрального атома, які було розглянуто в наведених вище класифікаціях за типом комплексу та за типом ліганду;-Багатоядерні сполуки (бі- та поліядерні);-Циклічні сполуки трьох типів;-Сполуки зі зв'язком метал-метал (кластери);- π -комплекси в тому числі і сендвічеві сполуки;-сполуки з нульовим та від'ємним зарядом центрального атома;-координаційні сполуки з лігандами O_2 , N_2 , H_2 та атомарним H ;-координаційні сполуки на поверхні твердого тіла. Далі є сенс розглянути ці типи комплексів більш детально.

4.1 Багатоядерні координаційні сполуки

Багатоядерні координаційні сполуки – комплекси, що містять два або більше центральних атомів, зв'язаних між собою містковими лігандами.. Місткові ліганди можуть бути як одноатомні O^{2-} , S^{2-} , Hal^- , так і багатоатомні H_2O , OH^- , NH_2^- , SCN^- , NO_3^- , CH_3COO^- та ін. Вони утворюються в результаті конденсації координаційних поліедрів центрального атома вершинами, ребрами або не часто гранями, що залежить від типу поліедру. Якщо поліедром виступає октаедр то між двома центральними атомами може бути один місток при сполученні вершинами (рис. 4.1 а), два при сполученні ребрами (рис. 4.1 б) або три при сполученні гранями (рис. 4.1 в) [5, 64].

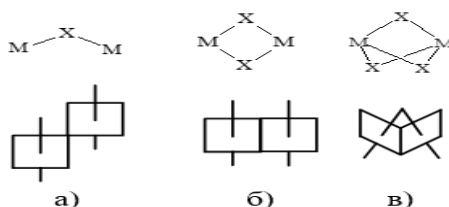


Рис. 4.1 – Варіанти сполучення поліедрів октаедрів.

При синтезі координаційних сполук з водних розчинів функцію місткового атома може виконувати як кисень, так і кисень у складі аніонів,

ОН⁻ та Н₂О. В останньому випадку багатоядерні сполуки відносяться до ацидо-, аква- та гідроксокомплексів (наприклад, ди-μ-гідроксо-бітетраамінкобальт (III) (рис. 4.2) [71].

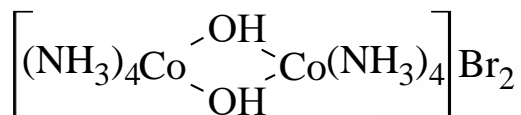


Рис. 4.2 – Ди-μ-гідроксо-бітетраамінкобальт (III)

В стані йонів багатьох d-металів переважну більшість мають моноядерні аніони типу $\text{Me}(\text{OH})_4^{(4-n)-}$, $\text{Me}(\text{OH})_5^{(5-n)-}$, $\text{Me}(\text{OH})_6^{(6-n)-}$, а разом з ними в меншій кількості в розчині присутні поліядерні катіони, деякі з них наведено в наступній табл. 4.1 [52, 60]:

Таблиця 4.1 – Метали у складі аніонних комплексів

Формула комплексу без Н ₂ О	Метал в складі комплексів
$\text{Me}_2\text{OH}^{3+}$	Me^{2+} : Be, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Pb.
$\text{Me}_2(\text{OH})_2^{(2n-2)+}$	Me^{2+} : Cu, Sn; MeO_2^{2+} : U, Nb, Pt Me^{3+} : Al, Sc, La, Ti, Cr,
$\text{Me}_3(\text{OH})_3^{3+}$	Me^{2+} : Be, Hg
$\text{Me}_3(\text{OH})_4^{(3n-4)+}$	Me^{3+} : Al, Cr, Fe, In
$\text{Me}_3(\text{OH})_5^{(3n-5)+}$	Me^{3+} : Se, Y, La; MeO_2^{2+} : U, Np, Pu
$\text{Me}_4(\text{OH})_4^{4+}$	Me^{2+} : Mg, Co, Ni, Cd, Pb
$\text{Me}_4(\text{OH})_8^{(4n-8)+}$	Me^{2+} : Be, Pb; Me^{4+} : Zr, Th
$\text{Me}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$	Me^{3+} : Bi

Слід мати на увазі, що в таких катіонах часто присутні молекули Н₂О, які доповнюють координаційне оточення металу до характерного числа (найчастіше – 6). Так правильна формула гідроксо катіону цирконію (VI) не $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8]^{4+}$, а $[\text{Zr}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_8]^{8+}$ (рис. 4.3).

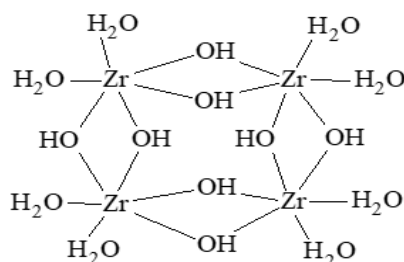
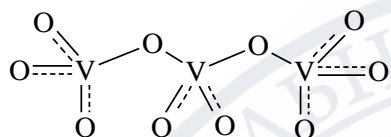


Рис. 4.3 – Структура іону $[\text{Zr}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_8]^{8+}$.

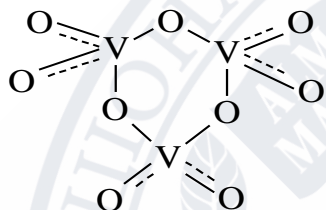
Не менше за місткові OH^- та H_2O зустрічаються місткові O^{2-} , O_2 та кисень у складі аніонів, які слід розглянути окремо [5, 52, 71]. Великою групою сполук, в яких є місткові атоми кисену, є *ізо- та гетерополісполуки*, утворення яких характерно для елементів IV – VI груп [72].

Приклад 4.1. Наведіть структурні формула триполі- та триметтаполіваданат (V) аніонів.

Розв'язання:



Формула триполіванадат (V) аніона $\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}$, а будова лінійний полімер.





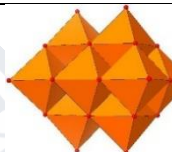

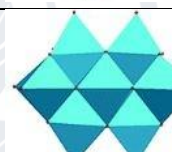
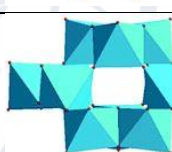
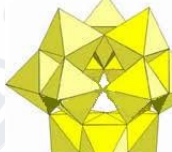

Формула триметтаванадат (V) аніона $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$, а будова циклічна.

Дуже великі за довжиною ланцюги та великі цикли в ізополіаніонах не існують, ступінь поліконденсації в стабільних аніонах не перевищує шести ($n \leq 6$), а мінімальним ступенем поліконденсації в циклі є три.

Другою групою ізополіаніонів є аніони, що утворені сполученням октаедрів MeO_6 вершинами та ребрами. Такі аніони характерні для d-елементів V-VI груп і утворюються в розчинах при підкисленні мономерних аніонів $\text{MeO}_4^{(8-m)-}$. Деякі з найбільш поширених полімерних аніонів наведено в табл. 4.2. Ці аніони мають складну блочну будову, наведену на рис. 4.2-4.4.

Крім індивідуальних існує група змішаних ізополіаніонів, серед яких слід згадати аніони Ліпскомба $[\text{Me}_x\text{Me}'_{6-x}\text{O}_{19}]^{[38-(m-m')x-6m']-}$ де m – ступінь окиснення Me , m' – Me' . В змішаних ізополіаніонних октаедри MeO_6 і $\text{Me}'\text{O}_6$ рівноцінні та виконують в будові однакову роль на відмінну від гетерополіаніонів. В останніх октаедри MeO_6 , поєднані вершинами, ребрами і іноді гранями, створюють блочну будову схожу на фрагмент ізополіаніона.

Таблиця 4.2 – Найпоширеніші поліаніони та їх протоновані форми

Назва ізополіаніонів	Формула ізополіаніонах	
Гептамолібдат	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$; $\text{H}_a\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{(6-a)-}$	
Октамолібдат	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$; $\text{H}_a\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{(4-a)-}$	
Декаванадат	$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$; $\text{H}_a\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{(6-a)-}$	
Гексаніобат (танталат)	$\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ($\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$); $\text{H}_a\text{Me}_6\text{O}_{19}^{(6-a)-}$	
Паравольфрамат – А (гептавольфрамат)	$\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$; $\text{H}_a\text{W}_7\text{O}_{24}^{(6-a)-}$	
Паравольфрамат – В	$[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$; $\text{H}_a\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{(10-a)-}$	
Метавольфрамат	$[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$; $\text{H}_a\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{(6-a)-}$	
Декавольфрамат	$\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$; $\text{H}_a\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{(4-a)-}$	

Такі фрагменти в ряді гетерополіаніонів об'єднуються вершинами в структуру з порожниною відповідної форми, яку і займає гетероатоми [72-75]

(рис.4.4):-Аніон Кеггіна $[\text{XMe}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-m)-}$ – тетраедрична порожнина;

– Аніон Андерсона ($[\text{X}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{(6-m)-}$) – октаедрична порожнина;

– Лакунарний аніон Кеггіна $[\text{XMe}_{11}\text{O}_{39}]^{(12-m)-}$ – тетраедрична порожнина;



Синтезовано достатнє число різнолігандних комплексів в яких є пероксо містки (O_2^{2-}): $[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ – μ -амідо- μ -пероксобіс(хлоротриамін кобальту (II)) хлорид.

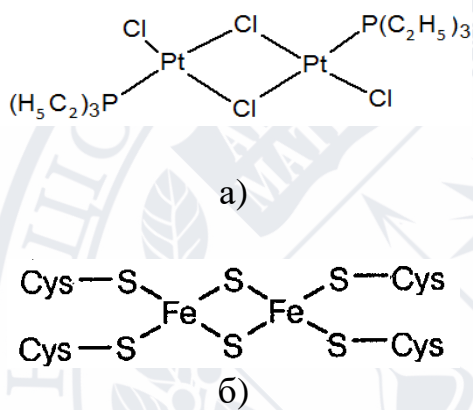


Рис. 4.6 – Деякі сполуки з містковими атомами

В принципі будь-який атом, що має більше за одну неподілену пару електронів може бути містковим. Крім кисню такими атомами часто бувають галогени (Hal^-) (наприклад, $[\text{Pt}_2\text{Cl}_2\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}\}_2\text{Cl}_2]$ – μ, μ -дихлоро-транс-дихлоробіс(триетилфосфін) платина (рис. 4.6 а), дисульфур (S^{2-}) (наприклад, $[\{\text{Fe}(\text{cys-S})_2\}_2(\mu\text{-S})_2]$ – ди- μ -тіо-біс(дицестейн-S-ферум) (рис. 4.6 б), нітроген (N^{3-}) у складі NH_2^- та NH^{2-} та ін [77].

У випадку сульфуру, що має крім s та p ще й d -орбіталі число його зв'язків з центральним атомами в поліедричних комплексах більше ніж у кисню. В структурно охарактеризованих комплексах зафіксовано наступні фрагменти за участю S^{2-} та S_2^{2-} (рис. 4.7):

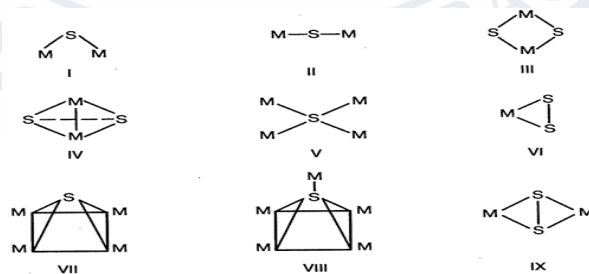


Рис. 4.7 – Способи координації сульфуру відносно центрального атома.

Завдання та запитання

1. Вкажіть характеристики, що є в основі сучасної класифікації координаційних сполук.

2. Наведіть основні типи координаційних сполук в сучасній систематиці.
3. Покажіть способи координації поліедрів в багатоядерних комплексах.
4. Сполуки з кисневмісними містками. Лінійні та циклічні поліедри. Наведіть приклади.
5. Ізополіаніони d-елементів V-VI груп:
 - наведіть типові ізополіаніони
 - наведіть гетерополіметалати
 - вкажіть принципову різницю між ізополі-, змішаними ізополі- та гетерополіаніонами
6. Охарактеризуйте карбоксилати металатів.
7. Поясніть незвичайну довжину зв'язків Me-Me в біядерних карбоксилатах.
8. Наведіть приклади сполук з пероксо-лігандами.
9. Вкажіть можливі способи зв'язків диоксигеном з центральним атомом.
10. Покажіть найбільш характерні способи координації сульфуру.
11. Визначте формулу координаційної сполуки, що складається з 47,53% Nb, 25,83% O, та калію. Майте на увазі, що до комплексу входить 6 атомів металу. Класифікуйте її за будовою та хімічними властивостями.

4.2 Циклічні координаційні сполуки

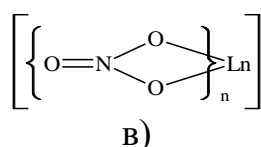
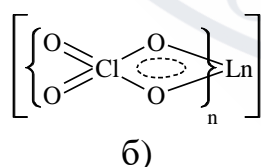
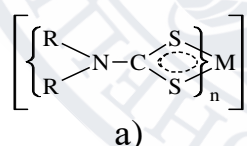


Рис. 4.8 – Природа донорного атома.

Циклічні координаційні сполуки – це комплекси, в яких полідентатні ліганди зв'язані з центральним атомом з утворенням циклу (кільця).

Утворення циклів безумовно збільшує стійкість макроциклічних комплексів у порівнянні з нециклічним. Згідно правила Л.О. Чугаєва (1906 рік) найбільш стійкими є п'ятичленні та шестичленні цикли тоді як чотирьох- та семичленні цикли не так характерні. Проте на стійкість комплексів крім розміру циклу впливають і інші чинники [78-80]:

- Природа донорного атома (висока стійкість дитіокарбоматних комплексів валентних металів (рис. 4.8 а) , перхлоратних та нітратних комплексів f-металів (рис. 4.8 б, в) незважаючи на нестійкий чотирьох членний цикл;
- Екранування фрагментами ліганду центрального атома (стійкість N-алкіл-етилендіамінових комплексів зменшується з ростом алкіл-радикалу) (рис. 4.9), про що свідчить величина константи утворення ($\rho\beta$).

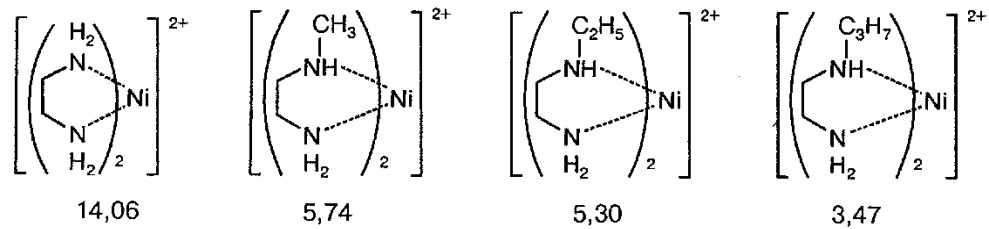


Рис. 4.9 – Стійкість N-алкіл-етилендіамінових комплексів.

Серед циклічних сполук можна виділити: *Хелати* – заряджені циклічні комплекси (наприклад, біс(етилендіамін) купруму (II) - катіон (рис. 4.10 а, 4.11) [81]; *Внутрішньокомплексні солі (ВКС)* – незаряджені циклічні комплекси центрального атому з аніонами кислот (наприклад, ди(аміноацитато)цинк(дигліцинатаоцинк) (рис. 4.10 б).

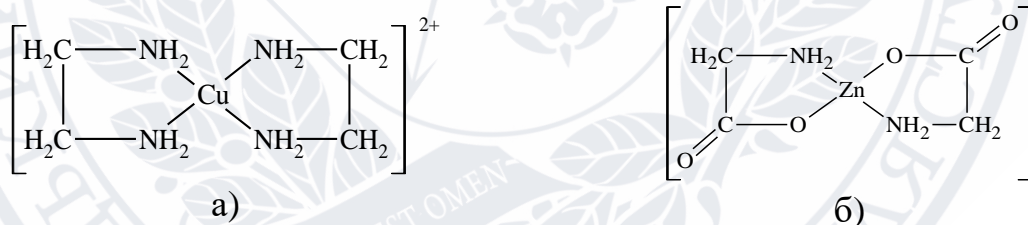


Рис. 4.10 – Циклічні сполуки.

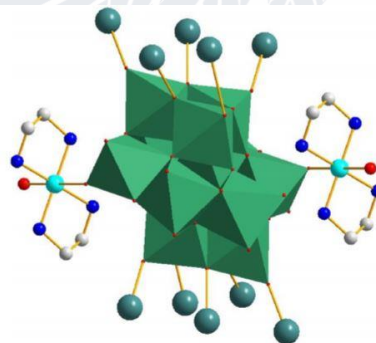


Рис. 4.11 – Будова $\text{Na}_{10}[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{W}_{12}\text{O}_{42})] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$, блакитним кольором позначені атоми купруму, що утворюють катіони $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ [81]
Макроцикли – комплекси з великими макро-циклічними лігандами.

Макроциклічні ліганди бувають різного типу:

- Поданди (ациклічні сполуки)
- Криптанди – олігоциклічні сферичні сполуки
- Коропанди – моноциклічні сполуки

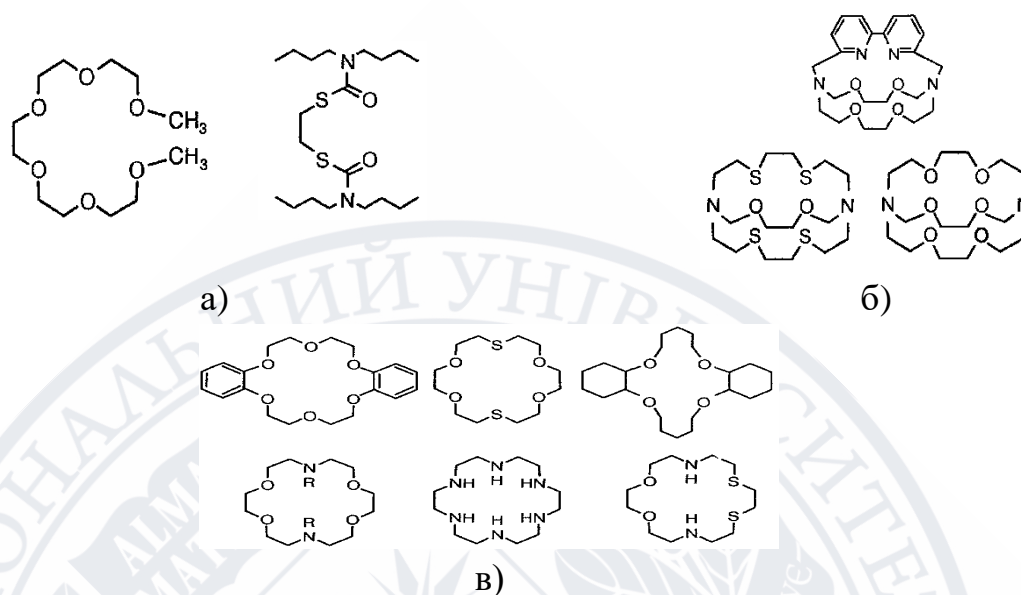


Рис. 4.12 – Приклади макроциклічних сполук.

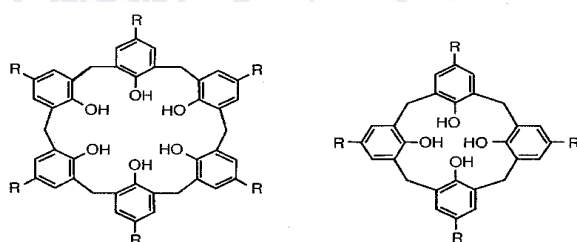


Рис. 4.13 – Циклічні ліганди – каліксарени.

У порожнину, що має макроциклічні ліганди, стають центральні атоми і утворюється макроциклічний комплекс.

Розмір порожнини різний і тому можливості центральних атомів обмежені їх радіусом, що дозволяє використовувати макроцикли для розділення сумішей в аналітичній хімії. Так краун-ефіри використовують для розділення лужних металів тому, що коронанди дають з цими центральними атомами досить міцні комплекси. Взагалі утворення комплексів для лужних і лужно-земельних елементів не характерно і в цьому плані можливості лігандів типу краун-ефірів стають просто унікальними [79].

В останні роки широко вивчаються можливості ще одні з можливих циклів *каліксарени* – циклічні ліганди, в яких донорні атоми входять до складу ароматичних ферментів (рис. 4.13).

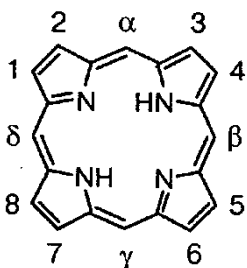


Рис. 4.14 – Структура порфіна

В живих організмах метали, зв'язані в координаційні сполуки, виконують різноманітні хімічні функції: входять до складу ферментів, вітамінів, переносників кисню, фіксаторів азоту та ін. В таких координаційних сполуках макроцикли

виконують роль біолігандів, серед яких в першу чергу слід згадати порфірини, найпростішим з яких є порфін (рис. 4.14). *Порфірини* – двуосновні кислоти H_2P , вони з лужними металами утворюють комплекси $MeHP$ або Me_2P , а лужно-земельними та іншими Me^{2+} комплекси MeP . Похідні порфіну (норфіну) входять до складу природних сполук та виконують важливу життєдіяльну функцію, що можна показати на прикладах гемоглобіну та хлорофілу (рис. 4.15).

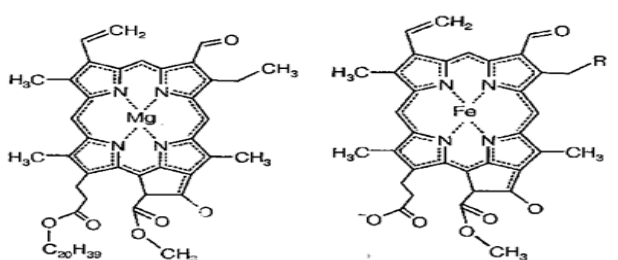


Рис. 4.15 – Структурні формули гемоглобіну та хлорофілу.

У цих комплексах центральні атоми валентно ненасичені і можуть приєднувати додаткові ліганди. Так гемоглобін приєднує кисень до заліза і таким чином кров живить організм киснем, переносячи його до відповідних органів, що забезпечує нормальну життєдіяльність організму [82, 83].

Завдання та запитання

1. Вкажіть найбільш характерні містки в циклічних сполуках.
2. Наведіть фактори., що впливають на розмір циклу. Які цикли найбільш стійкі.
3. Поясніть зміну стійкості циклу $[Ni(R_2NCH_2CH_2NR_2)_2]^{2+}$ в залежності від природи радикалу R: 14,06 (R=H)-5.74 (R=CH₃)-5.30 (R=C₂H₅).
4. Запропонуйте дві конформації гексациклу.
5. Поясніть різницю між хелатами і внутрішньокомплексними солями.
6. Наведіть приклади макроциклічних сполук.

7. Цикли з макроциклічними фрагментами.
8. Природні циклічні сполуки. Гемоглобін, хлорофіл.

4.3 Комплекси зі зв'язками метал-метал (кластери)

При вивченні будови низки багатоядерних карбоксилатів, карбонілів, трифторфосфінатів, галогенідів d-металів у нижчих ступенях окислення та ін. методом рентгеноструктурного аналізу було виявлено, що в деяких з цих сполук дуже коротка відстань між атомами металу, яка іноді буває навіть коротшою за відстань у чистому металі. В такому випадку ігнорувати пряму взаємодію метал-метал стає неможливим і в будові сполук слід наводити зв'язок метал-метал, кратність якого коливається в межах від одного до чотирьох. Можливість утворення таких зв'язків підтверджується також і квантово-механічними розрахунками, виконаними для багатьох

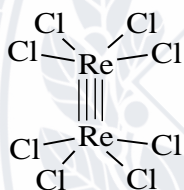


Рис. 4.16 – Структура октахлороренат(III)-аніону

координаційних сполук. В утворенні зв'язків метал-метал приймають участь d-орбіталі з ненасиченими електронами, тоді як вільні орбіталі дають σ -зв'язки з лігандами, а донорні орбіталі π -зв'язки з лігандами. Вперше максимально можливий четвертинний зв'язок $\text{Re}\equiv\text{Re}$ проілюстрував А. Котон в аніоні $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ (рис. 4.16). На рис. 4.17 зображена структура кластерів халькогалідів ренію $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-S})_3\text{Cl}_6]^{8-}$ та $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-S})_3\text{Br}_6]^{8-}$ [87].

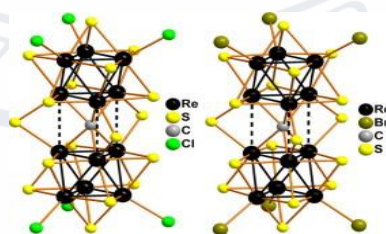


Рис. 4.17 – Багатоелектронні кластери халькогалідів ренію



Довгий час кластерами називали сполуки, що містять більше за один зв'язок метал-метал. Зараз до кластерних сполук відносяться всі сполуки зі зв'язком метал-метал, незалежно від числа таких зв'язків. Ось чому біядерний карбоніл $Mn_2(CO)_{10}$ (декакарбонілдиманган) відносяться до кластерів, хоча в цій сполуці лише один зв'язок Mn-Mn (рис. 4.18 а). В залежності від нуклеарності (q - кількість атомів металу, що утворюють металоостов координаційної сполуки) кластери поділяють на малі ($q=2-12$); середні ($q=13-40$); великі ($q=41-100$) та надвеликі ($q>100$). Крім того кластери бувають гомо- та гетерометалічні: $[Mo_2Fe_7S_8(CO)_{22}]$, $[H_2Sn_2\{Mn(CO)_5\}_4]$ (дигідрidotетракіс-(пентакарбонілманган) дистанум) (рис. 4.18 б) [84-87].

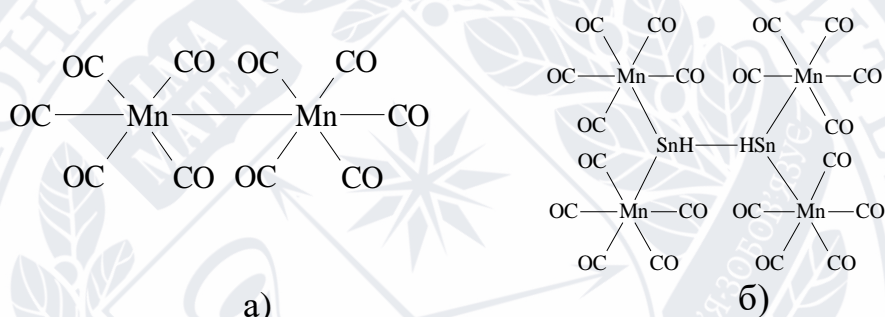


Рис. 4.18 – Деякі структури кластерних сполук.

У випадку перших металічний остов включає один метал, а у випадку других – декілька металів (рис. 4.18 б). $[Co_6C(CO)_{14}]^-$ – карбидогекса- μ -карбоніл-октакарбоніл-поліедро-гексакобальт (1-)-аніон.

Навколо кластерної групи розташовані ліганди, які можуть бути як звичайними, так і містковими. Так карбоніл Re_3Cl_9 має 3 місткових хлороліганда та є кінцевих (рис. 4.19).

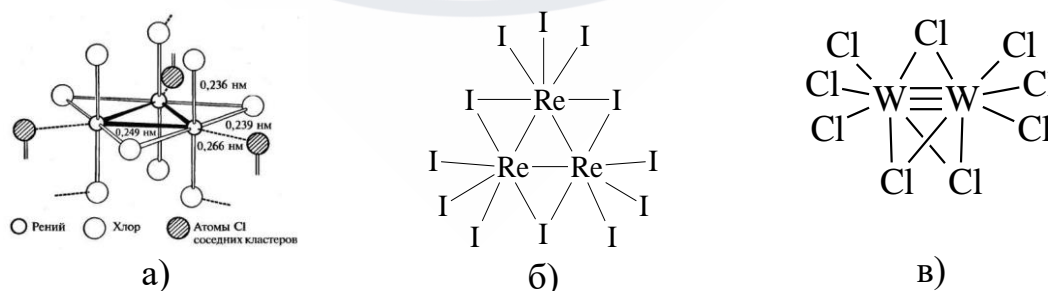


Рис. 4.19 – Кластери. а – три- μ -хлорогенахлорореніт;
б – три- μ -йодонанойодоренат (3-)-аніон;
в – три- μ -хлорогексахлоро вольфрамат (III).

Своєрідну будову мають кластерні галогеніди технецію Tc_6Cl_{12} (рис. 4.20 а) та Tc_8Br_{12} (рис. 4.20 б), в яких прогнозують потрійний зв'язок $Tc \equiv Tc$ між металами різних планарних груп Tc_3 та Tc_4 .

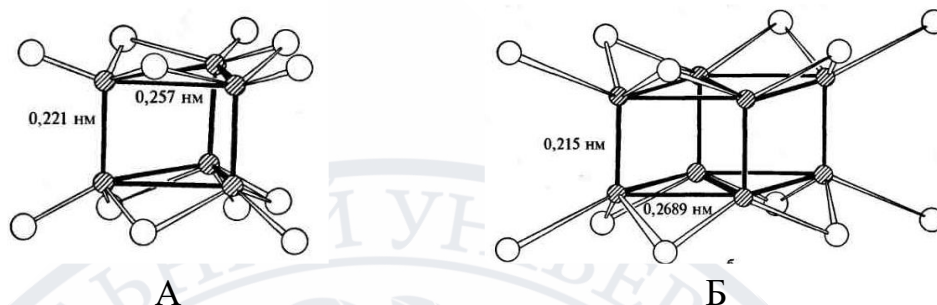


Рис. 4.20 – Кластерні галогеніди технецію

І в цих сполуках галогени виконують роль як місткових, так і кінцевих лігандів. В Tc_6Cl_{12} перших 8, других 4. Синтезовано багато кластерних сполук, в яких ліганди бувають тільки кінцевими ($Re_2Cl_8^{2-}$ – октахлороренат) або тільки містковими $W_6Br_8^{4+}$, $Ta_6Cl_{12}^{2+}$ (рис. 4.21).



Рис. 4.21 – Кластерні хлориди. а – $W_6Cl_8^{4+}$ окта- μ_3 -хлорогексавольрам (4+) - катіон; б – $Ta_6Cl_{12}^{2+}$ окта- μ_3 -хлоротетра- μ_2 -хлорогексатантал(2+) катіон.

Останні два катіони дуже популярні в галогенідних кластерах елементів IV-VIII груп з низьким (+1 - +3) ступенем окиснення d-металу.

Число валентних електронів («магічне число») у карбонілів задає геометрію кластерної групи: $48\bar{e}$ – трикутна ($Os_3(CO)_{12}$), $60\bar{e}$ – тетраедрична ($Ir_4(CO)_{12}$), $84\bar{e}$ – октаедрична ($[Os_6(CO)_{18}]$)

Однією з найважливіших реакцій кисню (диоксиду) є реакція взаємодії з білком гемоглобіну, яка виконує місію переносника кисню кров'ю. При цьому утворюється гемоглобінний комплекс. Спроби моделювати природний процес

переносу кисню привели до того, що було синтезовано велика кількість комплексів з лігандом дикисню. Серед них були і такі, що оборотно зв'язували кисень проте змоделювати процес, що відбувається в живому організмі все ще не вдалося [84, 85].

Завдання та запитання

1. Дайте визначення «Кластерні сполуки».
2. Покажіть перекриття орбіталей при утворенні фрагменту $\text{Re}\equiv\text{Re}$ в аніоні $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$
3. Наведіть приклад сполук з трикутним кластером.
4. В якому випадку утворюються кластерні карбаніон.
5. Наведіть будову кластерів Me_6Cl_8 та $\text{Me}_6\text{Cl}_{12}$
6. Яку роль виконують місткові атоми при утворенні кластерів.
7. Поясніть заторможену конформацію $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$
8. Методом ВЗ опишіть утворення зв'язку в біядерних карбонілах.
9. Наведіть назви $\text{W}_6\text{Cl}_8^{4-}$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$.

4.4 Координаційні сполуки з лігандами O_2 , N_2 , H_2

Всі синтезовані кисневмісні комплекси можна розділити на дві групи, в залежності від того в якій формі входить до складу дикисень (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Залежність розташування дикисню до центрально атома металу

Форма O_2^{n-}	Фрагмент в комплексі	$\nu(\text{O}_2): \nu(\text{Me})$ у фрагменті	Довжина зв'язку O – O, (нм)
Супероксиди (O_2^-)	$\text{M}-\text{O}\equiv\text{O}$ η^1 -дикисень	1:1	0,125-0,135
	$\text{M}-\text{O}\equiv\text{O}-\text{M}$ μ (біс- η^1 -дикисень)	1:2	0,126-0,136
Пероксид (O_2^{2-})	$\text{M}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ η^2 -дикисень	1:1	0,130-0,155
	$\text{M}-\text{O}-\text{O}-\text{M}$ μ (біс- η^1 -дикисень)	1:2	0,144-0,149

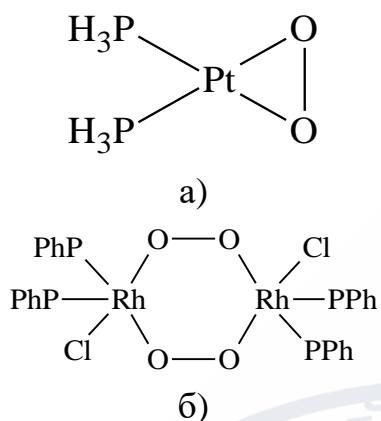


Рис. 4.22 Пероксиди платини і родію.
 а $[\text{Pt}(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_2]$, η^2 -
 дикисеньбіс(трифенілфосфін) платина;
 б $[(\text{PPh}_3)_2\text{RhCl}(\mu\text{-O}_2)]_2$, біс($\mu\text{-}\eta^1$ -
 дикисень)ди{хлоробіс(трифенілфосфін)
 родій}

Слід зазначити, що такого типу сполуки цікаві не тільки як генетичні переносники кисню але й як гомо- та гетерогенні каталізатори окиснення та діюча основа ряду металоферментів. З наведених вище двох типів на сьогодні синтезовано більше пероксидних комплексів, які відомі майже для всіх центральних атомів тоді як супероксидні відомі для феррума, кобальта, родія

Серед біядерних комплексів з супероксидним киснем та містками (μ (біс- η^1 -дикисень)) найбільш вивчені зелені комплекси кобальту (рис. 4.23) [22, 64].

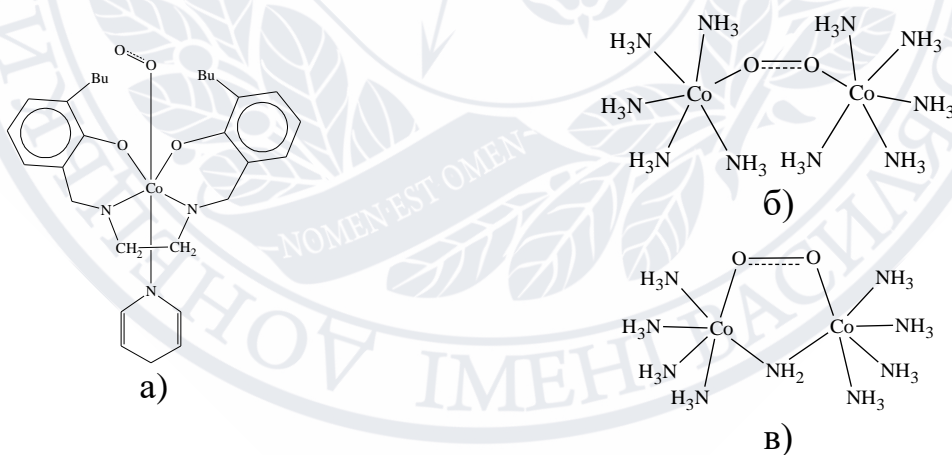


Рис. 4.23 – Біядерні комплекси з супероксидними киснем
 а $[\text{Co}(\text{3-BuSelen})_2(\eta^1\text{-O}_2)\text{Py}]$ η^1 -дикисень {ди N,N-етилен-біс(3-
 бутилсаліциліденімінато)піридин} кобальт; б $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{-}\mu(\text{O}_2)\text{-Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$
 $\mu\text{-}\eta^1$ -дикисень біс (пентаамінкобальт) (4+) -катіон; в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{-}\mu(\text{O}_2)\text{-}$
 $\mu(\text{NH}_2)\text{-Co}(\text{NH}_3)_5]$ μ (амідо)- μ (біс η^1 -дикисень) біс (тетраамінкобальт) (4+)-
 катіон [88].

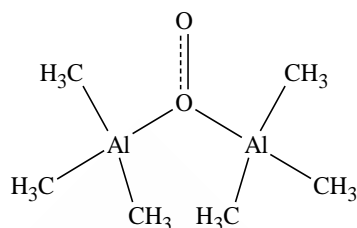


Рис. 4.24 – Координація супероксидного дикисню.

Незвичайну координацію супероксидного дикисню зафіксовано в $[\mu\text{-}\eta^1\text{-O}_2(\text{AlMe}_3)_2] \mu(\eta^1\text{-дикисень})\text{біс}(\text{триметилалю-міній})$ (рис.4.24).

В сучасній хімії все ще остаточно не вирішено питання про частковий перенос електронної густини з центрального атома на π^* -антизв'язуючі орбіталі кисню та змінну при цьому ступеню окиснення металу. Не з'ясовано питання чому дикисень на відмінну від діазоту не утворює π -комплексів типу (η^2 -діазот) або $[\mu(\text{біс-}\eta^2\text{-діазот})]$ [89]. На рис. 4.25 зображені бімолекулярні комплекси Cu(II): $[\text{Cu}(\text{en})(\text{MAA})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})]_2$ та $[\text{Cu}(\text{pn})(\text{MAA})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})]_2$ [90].

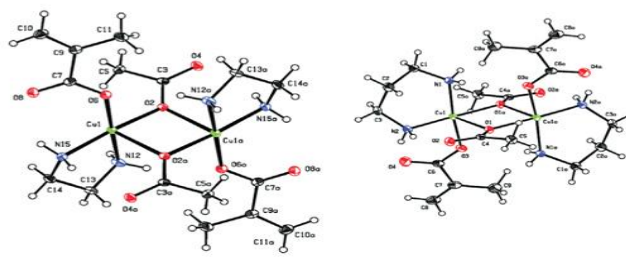


Рис. 4.25 – Бімолекулярні комплекси Cu(II): $[\text{Cu}(\text{en})(\text{MAA})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})]_2$ та $[\text{Cu}(\text{pn})(\text{MAA})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})]_2$ [90]

Проблема фіксації атмосферного азоту вже багато років є найважливішою та все ще не вирішеною задачею. Незважаючи на те, що ще в 1965 році А. Аллен та К. Сенофф (A.D. Allen, C.V. Senoff) синтезували перший комплекс з лігандом $\text{N}_2\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$ – η^1 -діазотпентаамін рутенію (I)-катіон, а на сьогодні синтезовано кілька сотень таких комплексів, про їх практичне використання мова все ще не йде. Діазот в комплексах може виступати, як моно-, так і бігаптичний ліганд (рис. 4.26).

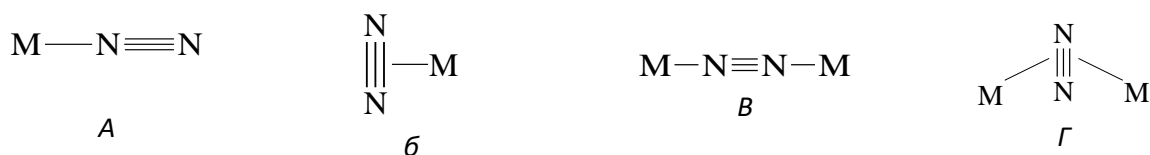


Рис. 4.26 – Будова діазоту різної гаптичності. (а – η^1 -діазот; б – η^2 -діазот; в – μ (біс- η^1 -діазот); г – μ (біс- η^2 -діазот)).

В більшості структурно охарактеризованих комплексів цей ліганд зв'язаний з центральним атомом, як моногаптичний (рис. 4.27) [62, 89].

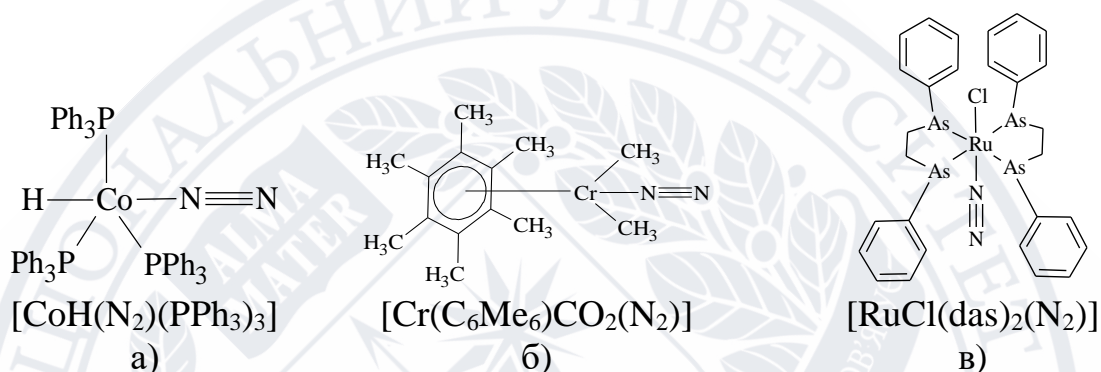


Рис. 4.27 – Деякі комплекси з діазотом
 а – η^1 -діазотгідротрис(трифенілфосфін)кобальт;
 б – η^1 -діазотдикарбоніл(гексаметилбензол)хром;
 в – хлоро-(η^1 -діазот)ди{біс(дифеніларсинетан)}рутений.

Безумовно спосіб координації молекули азота, що вимагає утворення одного сигма зв'язку є найбільш раціональним. Відомі комплекси, в яких є більше за один такий зв'язок, а значить більше за один ліганд N_2 , наприклад, тетраамінбіс(η^1 -діазот)осмій(II) - катіон, транс-біс(η^1 -діазот)тетракіс(диметилфенілфосфін)вольфрам, гран - трис-(η^1 -діазот) трис-(діізопропілфенілфосфін) молібден (замість гран- можна фац- або fac-) (рис. 4.28) [62]:

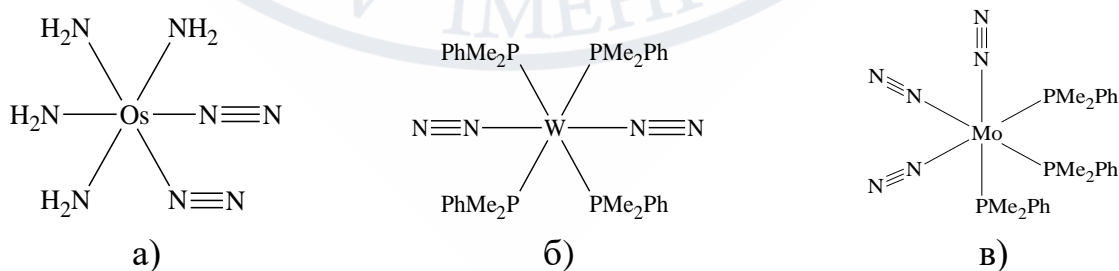


Рис. 4.28 – Комплекси з декількома N_2 .
 а – цис- $[Os(N_2)_2(NH_3)_4]^{2+}$; б – транс- $[W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$; в – ос- $[Mo(N_2)_3(PPr_2Ph)_3]$.

Відомо, що $\eta^1\text{-N}_2$ може виконувати місткову функцію, утворюючи два σ -зв'язки (σ -донорна функція), наприклад $\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-дiazotбіс}{\text{трихлоробіс}}{\text{(тетрагідрофуран)ніобій}}$ (рис. 4.29).

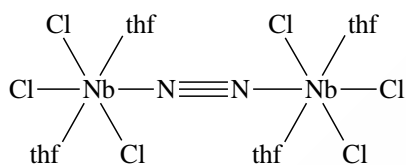


Рис. 4.29 – Сполука $[(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)\{\text{NbCl}_3(\text{thf})_2\}]$

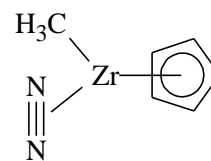


Рис. 4.30 – Сполука $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-N}_2)\text{CH}_3]$

Виходячи з того, що π -акцепторне зв'язування ліганда N_2 робить слабше зв'язок $\text{N}\equiv\text{N}$ зрозуміло чому воно зустрічається не так часто як σ -донорне. Проте синтезовано вже достатню кількість комплексів, в яких гаптичність ліганда дорівнює двум (η^2 -дiazот), наприклад η^2 -дiazот(η^5 -циклопентадієніл)метил цирконій (рис. 4.30).

Зв'язування μ (біс- η^2) вперше зафіксували в комплексах нікелю дуже складної будови, а вперше детально описали в комплексі самарію (рис. 4.31) $[(\mu\text{-біс-}\eta^2\text{-N}_2)\{\text{Sm}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\}_2]$ – μ (біс η^2 -дiazот)-біс (η^5 -циклопентадієнілсамарій) [62].

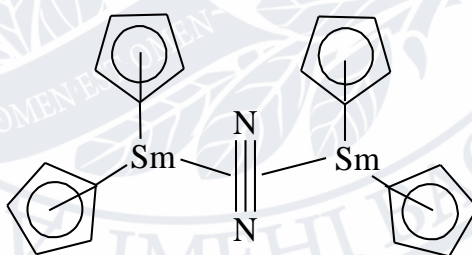


Рис. 4.31 – μ (біс η^2 -дiazот)-біс (η^5 -циклопентадієнілсамарій) $[(\mu\text{-біс-}\eta^2\text{-N}_2)\{\text{Sm}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\}_2]$

В одному з гіпотетичних механізмів біологічної фіксації азоту припускається утворення інтермедіату N_2 з Fe-Мо-кофактором, в якому є місток μ (біс- η^2 -дiazот) (рис. 4.32), з подальшим відновленням азоту до аміаку. Синтезовано ряд комплексів, в яких є різне зв'язувань N_2 з однаковою гаптичністю, наприклад μ (біс- η^1 -дiazот)біс(η^1 -дiazот)біс(циклопентадієнілцирконій) (рис. 4.33).

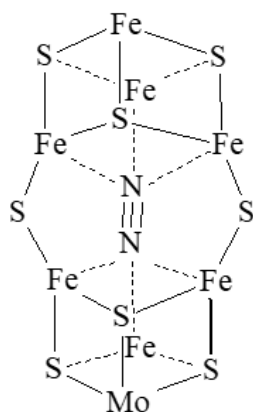


Рис. 4.32 – Інтермедіат N_2 з Fe-Мо-кофактором

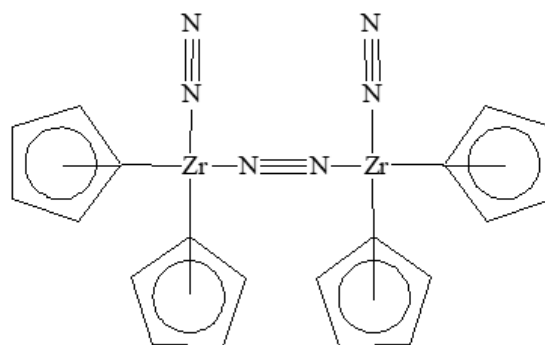


Рис. 4.33 – Сполука μ -(біс- η^1 - N_2){Zr(η^1 - N_2)(η^5 - C_5H_5) $_2$ }

Проте виявилось, що гідридо-ліганд може бути містковим, зв'язаним одночасово не тільки двома, а навіть з шістьма атомами металу в багатоядерних комплексах (табл. 4.4).

Таблиця 4.4 – Типи з'єднання гідридо-ліганду

$[(CO)_5WHW(CO)_5]^-$ μ_2 -гідридо-біс(пентакарбоніл-вольфраMAT(1-)-аніон)	$[(\mu_3-H)_4Co_4(C_5H_5)_4]$ тетра- μ_3 -гідридо-тетракіс(циклопентадієніл)кобальт	$[(\mu_6-H)Ru_6(CO)_{18}]^-$ μ_6 -гідридо-гексакіс(трикарбонілрутенат(1-)-аніон)

Таким чином умовна дентатність гідридо-ліганду може сягати шести, як це показано для комплексів $[HNb_6O_{11}]$, $[HRu_6(CO)_{18}]^-$, $[HCo_6(CO)_{15}]^-$, $[(\mu_6-H)_2Ni_{12}(CO)_{21}]^{2-}$ та ін.

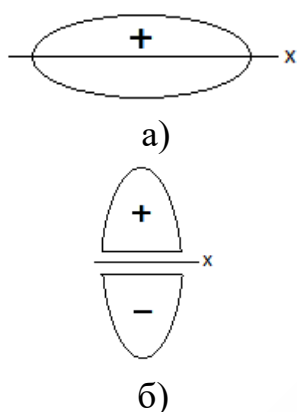


Рис. 4.34 – Утворення зв'язків в комплексі а – $\sigma_x(\text{H}_2)$ для утворення σ -зв'язку у комплексі; б – $\sigma_x^*(\text{H}_2)$ для утворення π -зв'язку в комплексі.

На кінець семидесятих років минулого сторіччя було синтезовано багато комплексів, які містили у своєму складі кисень (O_2) та азот (N_2) у якості π -лігандів з гаптичністю $\eta=2$. Той факт, що у молекулі H_2 відсутні антизв'язуючі π^* -орбіталі в деякій мірі гальмувало процес добування комплексів з дигаптолігандом $\eta^2\text{-H}_2$. Тому тільки

в 1984 році G.J. Kabas за допомогою рентгеноструктурного та нейтронографічного аналізів довів, що в складі $[\text{W}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-H}_2)(\text{PRr}_3)_2]$ (η^2 -воденьтрикарбонілбіс (триізопропілфосфін) вольфрам) молекула водню координована на вольфрам. Слід зазначити, що аналогічні комплекси з циклогексилдом (Cy) $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-H}_2)(\text{PCy}_3)_2]$ та $[\text{W}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-H}_2)(\text{PCy}_3)_2]$ було синтезовано Кубасом ще раніше в 1980 році. Стало зрозуміло, що σ -зв'язуючі орбіталі можуть виступати донорами в ліганді H_2 , а σ^* -антизв'язуючі – акцепторами при π -дативному зв'язуванні (рис. 4.34). Потому було синтезовано велику кількість комплексів з H_2 лігандом: $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\eta^2\text{-H}_2)]$, $[\text{Co}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-H}_2)(\text{NO})]$, $[\text{Rh}(\eta^2\text{-H}_2)\{\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}]^+$, $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_2\text{H}_5)(\text{CO})_3(\eta^2\text{-H}_2)]$ та ін. (рис. 4.35) [62, 88, 89].

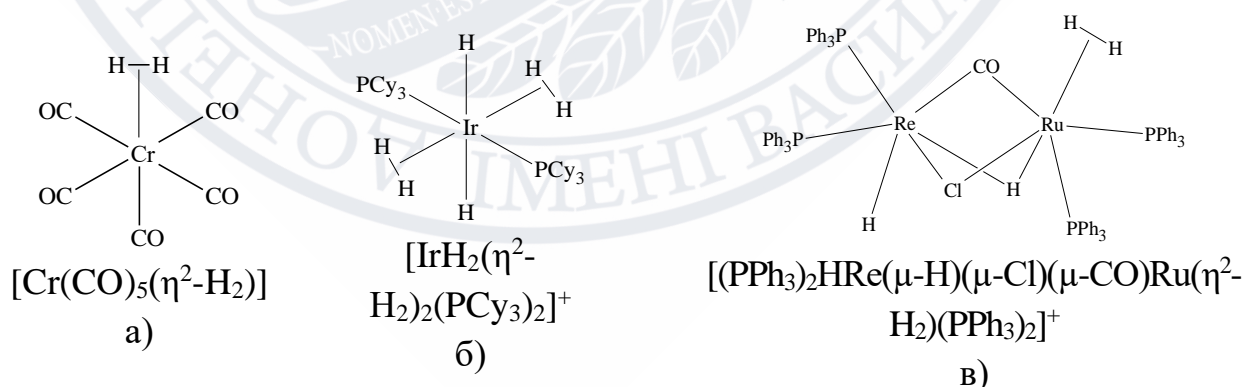


Рис. 4.35 – Приклади водневих комплексів. а – η^2 -воденьпентакарбонілхром; б – дигідродиди(η^2 -водень)біс(трициклогексилфосфін) іридій (1+)-катіон; в – гідродибіс(дифенілфосфін)реній- μ -гідридо- μ -хлоро- μ -карбоніл- η^2 -воденьбіс(дифенілфосфін)рутений (+1)-катіон.

. Комплекси з $\eta^2\text{-H}_2$ синтезовано для елементів 5-8 груп, а для інших груп вони поки що невідомі. На сьогодні відомо, що дві можливі координації водню $[\text{M}(\eta^2\text{-H}_2)]$ та двох гідрид-лігандів $[\text{M}(\text{H})_2]$ мають майже однакові енергії Гіббса (ΔG_f°) утворення тому синтезовано велике число (біля сотні) різноманітних комплексів, що містить як водень так і гідрид-аніон: $[\text{FeH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{RrPCH}_2\text{CH}_2\text{PRr})_2]^+$, $\text{транс-}[\text{IrH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{PPh}_3)_2(\text{Bq})]^+$, $[\text{RuH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dppe})_2]^+$, $[\text{MoH}_4(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dppe})_2]^{2+}$, $[\text{Re}(\text{CO})(\eta^2\text{-H}_2)(\text{H})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$, $[(\text{PPh}_3)_2\text{HRe}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Ru}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{PPh}_3)_2]^+$ (де Bq – 1,4-бензхінон; dppe – біс(дифенілфосфін)етан) [62].

Завдання та запитання




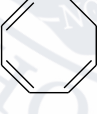
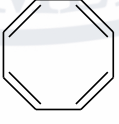
1. Синтетичні переносники кисню, особливості зв'язування дикисню в них.
2. Типи координації дикисню в моно- і біядерних комплексах.
3. Опишіть проблему ступеню окислення кисню в дикисневому ліганді.
4. Способи координації азоту різної гаптичності.
5. Наведіть структурні формули η^1 -діазоттетракіс(триметилфосфін)залізо; μ - (біс- η^2 діазот)-біс(дипіридинєвропій).
6. Наведіть відомі типи з'єднання гідридо-ліганду.
7. Намалюйте перекриття орбіталей при утворенні μ_3 -гідридо-групи.
8. Проілюструйте утворення σ - і π -зв'язків в молекулі з η^2 -лігандом.

4.5 π -комплекси. Металоорганічні сполуки

На сьогоднішній день синтезовано велике число координаційних сполук, до складу яких входять органічні ліганди. Такі сполуки ділять на дві великі групи:- органометалічні – сполуки, в лігандах яких донорним атомом виступає не атом карбону, а інші атоми, що входять до складу функціональних груп ($:\text{NH}_2$, $:\text{SH}$, $:\text{OH}$ та ін.) Ці сполуки відносяться до інших класів комплексів: аміни, гідроксо-, аква, карбоксилато та ін. які розглядалися вище; - металоорганічні – сполуки, в яких ліганди зв'язані з центральним атомом атомами карбону. В таких сполуках зв'язок центральний атом-карбон може

бути як σ - так і π -. В останньому випадку координаційні сполуки відносяться до π -комплексів. Класифікацію лігандів в металоорганічних сполуках зручно проводити за числом атомів карбону, формально зв'язаних з центральним атомом. Як вже вказувалося раніше це число називають гаптісністю, отже ліганди можна класифікувати за їх гаптічністю (табл. 4.5) [91]. Майте на увазі, що ліганди в конкретних сполуках можуть мати різну гаптічність: η^1 (σ -аліл) або η^3 (π -аліл); циклооктатетраєн η^4 (1,3-дієн), η^4 (1,3,5-триєн), η^6 (біс-1,2,3-, 5,6,7- π -аліл), η^8 (1,3,5,7-тетраєн), що і показано в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 – Класифікація лігандів за їх гаптічністю

Гаптічність	Ліганди
η^1 -моногапто	Алкіл (-R), арил(-Ar), ацил ($\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$), σ -аліл ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), σ -етиніл ($-\text{C}\equiv\text{CR}$), ізоціанід (RNC), CO, CO ₂ , CS ₂ , CN ⁻ .
η^2 -дигапто	Алкен ($>\text{C}=\text{C}<$), алкін ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), несупряжені дієни (-біс-дигапто)
η^3 -тригапто	π -аліл ($\text{H}_2\text{C}-----\text{CH}-----\text{CH}_2$)
η^4 -тетрагапто	Супряжені дієни ($>\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}<$), похідні циклобутадієну ($\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}- \\ \\ -\text{C}=\text{C}- \end{array}$), похідні циклопентадієнілу
η^5 -пентагапто	Дієніл (циклопентадієніл ) , похідні циклопентадієнілу
η^6 -гексагапто	Бензол () , циклогептатриєн () , циклоокта-1,3,5-триєн ()
η^7 -гептагапто	Тронілій (циклогептатриєніл)
η^8 -октагапто	Циклооктатетраєн ()

Якщо ж мова йде про дентатність металоорганічних лігандів то тут слід врахувати число π -зв'язків (π -антизв'язуючі орбіталі приймають участь у зв'язку з центральним атомом як π -акцептори) та наявність від'ємного заряду. Так для наведених в таблиці лігандів дентатність дорівнює: η^1 - та η^2 -

гапто-монодентатні, крім аліла $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, який може бути бідентатним; η^3, η^4 -бідентатні, η^5, η^6, η^7 -тридентатні (у циклопентадієніла слід враховувати крім двох π -зв'язків ще й від'ємний заряд), η^8 -тетрадентатний. Існує багато так званих біфункціональних лігандів, які з одного боку координуються через неподілену пару електронів (σ -), а з іншого боку через кратний зв'язок (π -) (рис. 4.36) [91-94].

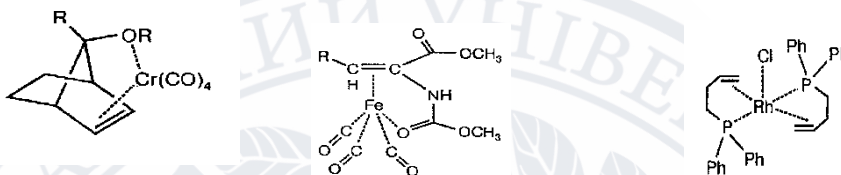


Рис. 4.36 – Деякі структури біфункціональних лігандів [92].

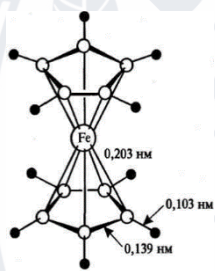


Рис. 4.37 – Просторова будова фероцену

будову фероцену і назвали її сандвічевою (рис. 4.37) [92,95].

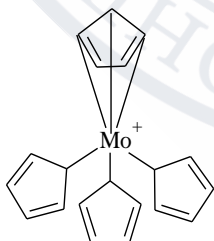


Рис. 4.38 – Структура $[\text{Mo}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^+$

Одну з перших металоорганічних сполук було синтезовано ще в 1827 році $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]$ – сіль Цейзе (трихлороетенплатинат (II) калію). Усвідомлення проте, що це сполука нового типу (π -комплекс) сформувалося лише після того, як Р.Б.Вудворд і Дж.Посон в 1952 році рентенографічного визначили

будову фероцену і назвали її сандвічевою (рис. 4.37) [92,95].
На сьогоднішній день синтезовано велике число комплексів перехідних металів з циклопентадієнілом (Ср) та його похідними складу $\text{Me}:\text{Cr}=1:2$ («сэндвічі») та $1:3$, які відносять до металоценів. Слід зазначити, що в останні роки для деяких металів синтезовано комплекси навіть зі співвідношенням $\text{Me}:\text{Cr} =$

$1:4$ ($[\text{Ti}(\text{Cr})_4]$, $[\text{Mo}(\text{Cr})_4]$). Циклопентадієніл може виступати або як η^1 -, або як

3. Дентатність та гаптичність металоорганічних лігандів.
4. Класифікація лігандів- вуглеводнів за їх гаптичністю.
5. Охарактеризуйте складові частини внутрішньої частини солі Цейзе.
6. Наведіть формули біс(η-8-циклооктатетраєн)уран; біс(циклооктатетраєн)залізо.
7. Наведіть області використання металоорганічних комплексів.
8. Наведіть характеристики центрального атома та лігандів в координаційних сполуках. Назвіть сполуки: 1) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{py})_3][\text{Co}(\text{CN})_6]$; 2) $[\text{Fe}(\text{dte})_3][\text{BF}_4]$; 3) $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{py})_2\text{I}_2]$; 4) $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$; 5) $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$.
9. Визначте формулу координаційної сполуки, що містить 25% Cr, 69,23% C, та водень. Розчин цієї сполуки не проводить електричний струм. Класифікуйте її за будовою, типом лігандів та хімічними властивостями.

4.6 Сполуки з нульовими та від'ємним зарядом центрального атома

Нульовий, а тим більше від'ємний заряд центрального атома зустрічається в комплексах не так вже й часто. Серед таких сполук слід згадати карбоніли, крім яких вивчено багато трифторофосфінатних комплексів: $[\text{Mo}(\text{PF}_3)_6]$, $[\text{Ru}(\text{PF}_3)_5]$, $[\text{Pd}(\text{PF}_3)_4]$ (рис. 4.40) [97].

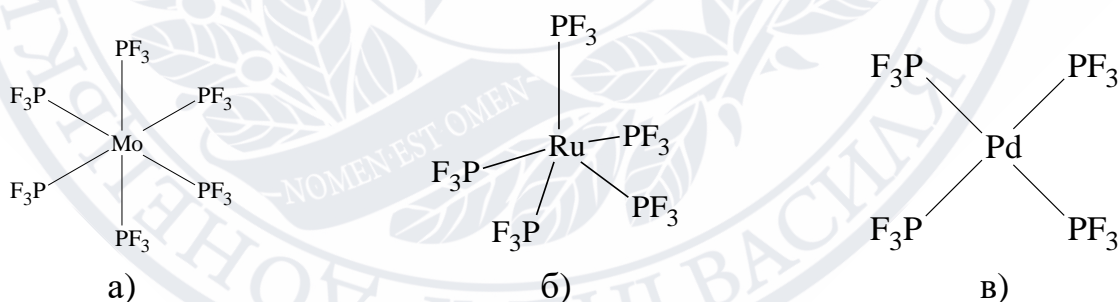


Рис. 4.40 – Трифторофосфінатних комплекси.

а – гексакіс(трифторфосфін)-молібден; б – пентакіс(трифторфосфін)-рутений; в – тетракіс(трифторфосфін)-паладій.

Індивідуальних трифторофосфінатів синтезовано мало, на відміну від різнополілігандних, наприклад, $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_2(\text{bipy})]$ – біпіридинбіс-(трифторофосфін)дикарбоніл молібден; $[\text{Ni}(\text{CO})_n(\text{PF}_3)_{4-n}]$ (де $n=1-4$) – (1-4n)-кіс(трифторофосфін)n(карбоніл) нікель [97, 98]. Серед таких комплексів є такі

де d-метал має від'ємний ступінь окиснення: $\text{H}[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PF}_3)_3]$ – тетракіс(трифторофосфін)карбонілрутенатна (-1) кислота.

Як вже вказувалося раніше існує багато одноядерних біпіридинових комплексів з нульовим ступенем окиснення центральних атомів: $[\text{M}(\text{bipy})_3]$ де M- V, Cr, La, Sc, Y, Ti. При відновленні таких сполук лужними металами утворюються сіль, в яких M має від'ємний ступінь окиснення: $\text{Li}[\text{M}(\text{bipy})_3]$, $\text{Li}[\text{M}(\text{bipy})_4]$ (рис. 4.41 а, б) [98, 99]. Синтезовано досить багато C-ізонітрильних сполук, в яких донорним атомом виступає карбон: $[\text{Ni}(\text{CNR})_4]$, $[\text{Ni}(\text{CNR})_{4-n} \cdot \text{X}_n]$ (де X – CO, PR_3 , $\text{P}(\text{OR})_3$) (рис. 4.41 в) [98-100].

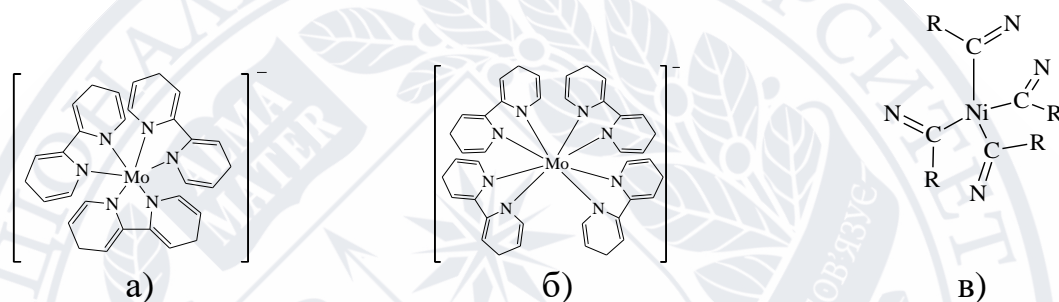


Рис. 4.41 – Деякі структури одноядерних біпіридинових комплексів

Відомо обмежене число ціанідів $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_6[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ з нульовим ступенем окиснення центрального атома.

Завдання та запитання

1. Наведіть приклади трифторофосфінатних комплексів.
2. Охарактеризуйте утворення зв'язків в молекулах карбонілів.
3. Біпіридинові комплекси з нульовим ступенем окиснення центрального атома.
4. Особливості координації ліганду в ізонітрильних комплексах.
5. Визначте заряд і координаційне число центрального атома в $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_2(\text{bipy})]$; $[\text{Ni}(\text{CNC}_2\text{H}_5)_3\text{CO}]$; $\text{H}[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PF}_3)_3]$; $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$; $\text{K}_6[\text{Mn}(\text{CN})_6]$.
6. Визначте формулу координаційної сполуки, що містить 23,08% Be, 61,54% C, та водень. Координаційне число центрального атому дорівнює 2. Класифікуйте її за будовою, типом лігандів та хімічними властивостями.
7. Напишіть формули координаційних сполук. Наведіть характеристики зовнішньої та внутрішньої сфер:

1) діхлоронітрозилпіридинплатина; 2) біс(циклопентадієніл)осмій; 3) три- μ -карбоніл-біс-(трикарбоніл ферум); 4) тетракарбонілнікель; 5) ди(тіокарбамід)аурум (I).

4.7 Координаційні сполуки на поверхні твердого тіла

Якщо природній або синтезований матеріал має високорозвинену поверхню, то на неї можна закріпити комплекси з різноманітним донорними атомами (рис. 4.42). Серед матеріалів на поверхню яким можна закріпити комплекси слід відзначити органічні полімери (полімери, що містять $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$ та ін.); матеріали на основі SiO_2 (силікагелі, кремнеземи, аеросили, алюмосилікати та ін.); пористі матеріали; неорганічні сорбенти; цеоліти; глини та ін.

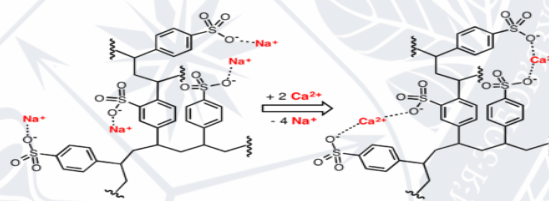
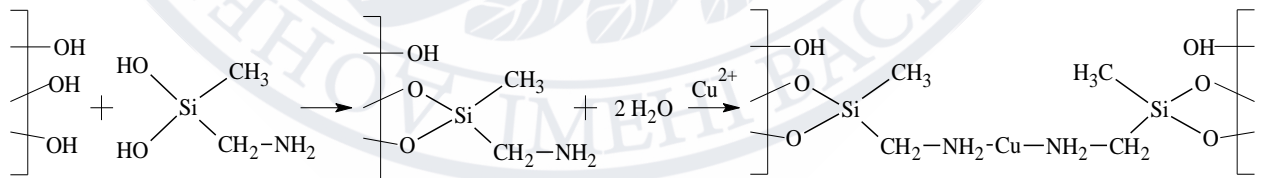
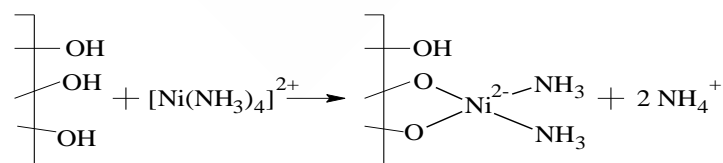


Рис. 4.42 – Зображення процесу пом'якшення води заміною іонів кальцію у воді на іони натрію, подані катіонообмінною смолою [101,102].

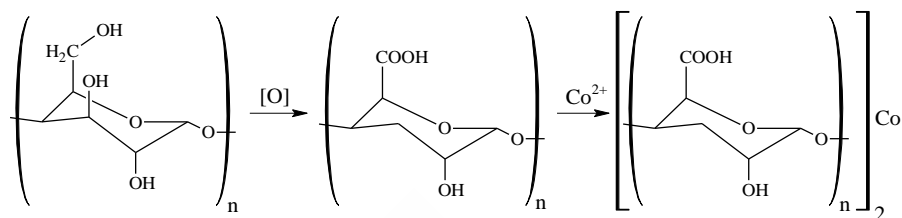
На поверхні комплекси можна закріпити трьома основними способами: адсорбційно, іонообмінно, ковалентно. Перспективним є закріплення останнім способом, він дає найбільш стійкі та стабільні привиті комплекси [103]:



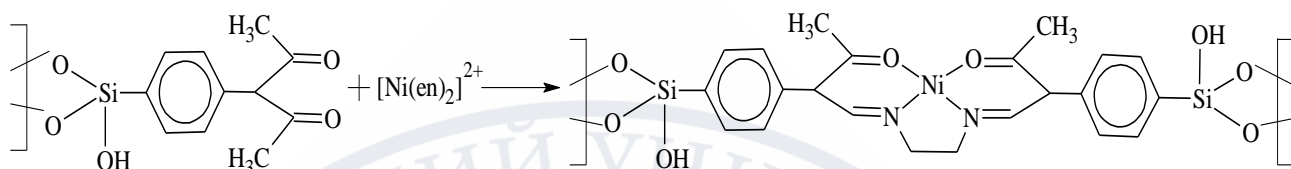
На поверхню можна закріпити вже готовий комплекс в якому неповністю використано валентні можливості центрального атому:



На поверхні можна окислити одну групу в іншу наприклад в целюлозі:



Закріпити комплекс на поверхні можна темплатним синтезом



Деякі схильні до закріплення ліганди та області використання ковалентно закріплених лігандів наведено в табл. 4.6.

Таблиця 4.6 – Области використання деяких лігандів

Закріплений ліганд	Область використання
$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	Лігандообмінна хроматографія
	Каталіз, хімічні сенсори
	Каталіз
	Очищення води, кількісний аналіз на важкі метали
$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})\text{S}-\text{Na}$	Концентрування металів
$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{matrix}$	Хроматографія
$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	Адсорбція металів

На відміну від координаційних сполук у розчині комплекси закріплені на поверхні мають менш ніж три ступеня свободи, у них відсутня кореляція між концентрацією та щільністю їх розподілу на поверхні, часто їх стійкість

більша, відстань між лігандами на поверхні можна змінювати і регулювати склад комплексів та ін.

Склад та будову комплексів на поверхні визначають фізико-хімічними методами дослідження: ІЧ-, УФ-, ЯМР-, ЕПР-спектроскопія, магнетохімія, рентгеноструктурний та рентгено-фазовий аналізи [101-103].

Запитання та завдання

1. Три способи закріплення комплексів на поверхні.
2. Вкажіть функціональні групи на поверхні, що сприяють закріпленню комплексів на поверхні.
3. Области застосування комплексів на поверхні.
4. Способи закріплення комплексу на поверхні.
5. Фізико-хімічні методи дослідження комплексів на поверхні.
6. При взаємодії гідроксиду міді (II) із сполукою X утворюється синє-фіолетовий комплекс, що містить 33,73% N, 19,28% O, 38,55% Cu та водень. Координаційне число центрального атому дорівнює
7. Визначте формулу координаційної сполуки, що містить 9,72% N, 8,33% C, 68,40% Au та калій. Класифікуйте її за будовою, хімічними властивостями та типом лігандів.

РОЗДІЛ 5

ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ РЕАКЦІЙ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

На платформі Moodle створений розділ «Термодинамічний та кінетичний аспекти», текст неведений після скріншотів сторінок:

The screenshot shows a Moodle course page for 'Координаційна хімія 19-20'. The main content area is titled '4.1 Термодинамічний аспект. Константи комплексоутворення'. The text discusses the formation of coordination complexes, mentioning the Lewis acid-base model and the stepwise formation constants $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$. It also mentions the dissociation constants K_1, K_2, \dots, K_n and their relationship to the β constants. A 'Return to: 4.1 Термодинаміч...' button is visible. The right sidebar contains navigation and administration options.

Координаційна хімія 19-20

4.1 Термодинамічний аспект. Константи комплексоутворення

Якщо вважати, що при утворенні зв'язку в комплексі ліганд є донором пари електронів (основа Льюїса), а центральний атом акцептором (кислота Льюїса), то реакція комплексоутворення – це реакція між кислотою та основою Льюїса з утворенням внутрішньої сфери координаційної сполуки. В такому разі реакція відноситься до кислотно-основних і при її описанні можна використовувати ті ж самі прийоми, що й при описанні останніх. Хімічною моделлю в такому випадку будуть реакції ступінчастого комплексоутворення, а до математичної моделі будуть входити константи утворення, а точніше ступінчастого комплексоутворення (β_i), баланс зарядів та матеріальні баланси за центральним атомом (комплексоутворювач) та лігандом. В деяких випадках замість констант утворення β_i використовують константи дисоціації K_i , а для загальної характеристики дисоціації константу нестійкості: $K_{\text{нст}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_n = 1/\beta_n$ [83-85].

Зв'язок між цими константами можна розглянути на наступному прикладі.

Приклад 4.1. Покажіть зв'язок $\beta_i, K_i, K_{\text{нст}}$ для комплексу MeL_3 .

Розв'язання: Запишемо реакції, що входять до хімічної моделі комплексоутворення і дисоціації.

дорівнює β_1 .

Слід зазначити що для великої різниці в β_i ($\beta_i/\beta_{i+1} \geq 10^3$) такі графічні методи дають надійні результати, якщо ж різниця в β_i невелика, криві утворення стають неінформативними. В такому випадку константи утворення слід визначати за допомогою доступних в інтернеті сучасних комп'ютерних програм таких як наприклад CLINP2.1 [85-87].

Завдання та запитання

1. Дайте визначення реакціям комплексоутворення.
2. Покажіть на прикладі $\text{Ti}^{3+} + n\text{Cl}^-$ ($n=1;2;3;4$) компоненти комплексоутворення.
3. Поясніть різницю між хімічною та математичними моделями.
4. Принципи складання рівнянь матеріального балансу і балансу зарядів.
5. Функції утворення та їх використання. Діаграми розподілу.
6. Побудова діаграми розподілу з використанням лінійного числа точок.
7. Вплив комплексоутворення на розчинність. Особливість графіка $S=f(C_2)$.
8. Розрахунок β при утворенні в системах одного комплексу.

moodle.donnu.edu.ua/mod/page/view.php?id=48920

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course Георгій Social networks

Home Co Poz Fir Ko 4.T 4.2 Кінетичний аспект. Механізми реакцій

Header

Page top

Координаційна хімія 19-20

4.2 Кінетичний аспект. Механізми реакцій [Return to: 4.Термодинамічн...](#)

При вивченні закономірностей перебігу реакцій разом з розглянутими вище термодинамічними аспектами, які дозволяють з використанням констант утворення побудувати діаграми розподілу, визначити області домінування потрібних комплексів і оптимізувати умови їх синтезу, важливу роль відіграють кінетичні аспекти. Останні в першу чергу потрібні для з'ясування механізму перебігу реакцій в водних розчинах комплексів, який дозволяє краще розуміти основні моменти в перебігу реакцій, а керувати цим перебігом та направляти його в потрібне русло.

Якщо не вдаватися в деталі то всі реакції координаційних сполук можна розділити на три типи: в реакції зміни складу координаційної сфери, реакції переносу електрону (ОВР) та реакції зміни будови координаційної сфери (ізомеризація, рацемізація, перегрупування та ін.).

Серед першого типу реакції приєднання та дисоціація поширені в значно меншому ступеню ніж заміщення. Під час приєднання координаційне число збільшується, проте, як правило кратність зв'язку не змінюється. В таких реакціях майже завжди високі активіційні бар'єри і швидкість приєднання невисока. Типовими прикладами таких реакцій є:

- утворення квадратних комплексів за участю алкенів та алкінів, що важливо в гомогенному каталізі;

NAVIGATION

- Home
- Dashboard
- Site pages
- Current course
 - Координаційна хімія
 - Participants
 - Badges
 - General
 - 1. Методи дослідження будови координаційних сполук
 - 2. Класифікація координаційних сполук
 - 3. Сучасна систематика

moodle.donnu.edu.ua/mod/page/view.php?id=48920

ДонНУ імені Василя Стуса English (en) My courses This course Георгій

Завдання та запитання

- Класифікація реакцій координаційних сполук.
- Особливості асоціативного механізму S_{N2} .
- Дисоціативний механізм S_{N1} .
- Виведіть кінетичне рівняння і вкажіть механізм

$$MeX + Y \rightleftharpoons YMeX (k_1; k_{-1}) \quad YMeX \rightarrow MeY + X (k_2)$$
- Виведіть кінетичне рівняння і вкажіть механізм

$$MeX \rightleftharpoons Me + X (k_1; k_{-1}) \quad Me + Y \rightarrow MeY (k_2)$$
- Наведіть взаємозв'язок між механізмом і профілем реакції.
- Двухпоточний механізм за участю розчинника.
- Реакції з переносом електронів.

Last modified: Tuesday, 5 May 2020, 5:31 PM

[Return to: 4.Термодинамічн...](#)

3. Сучасна систематика координаційних сполук

4. Термодинамічний та кінетичний аспекти

- 4.1 Термодинамічний аспект. Константи комплексуєть...
- 4.2 Кінетичний аспект. Механізми реакцій
 - 14 February - 20 February
 - 21 February - 27 February
 - 28 February - 5 March
 - 6 March - 12 March
 - 13 March - 19 March
 - 20 March - 26 March

My courses

ADMINISTRATION

- Page module administration
 - Edit settings
 - Locally assigned roles
 - Permissions
 - Check permissions
 - Filters
 - Logs
 - Backup

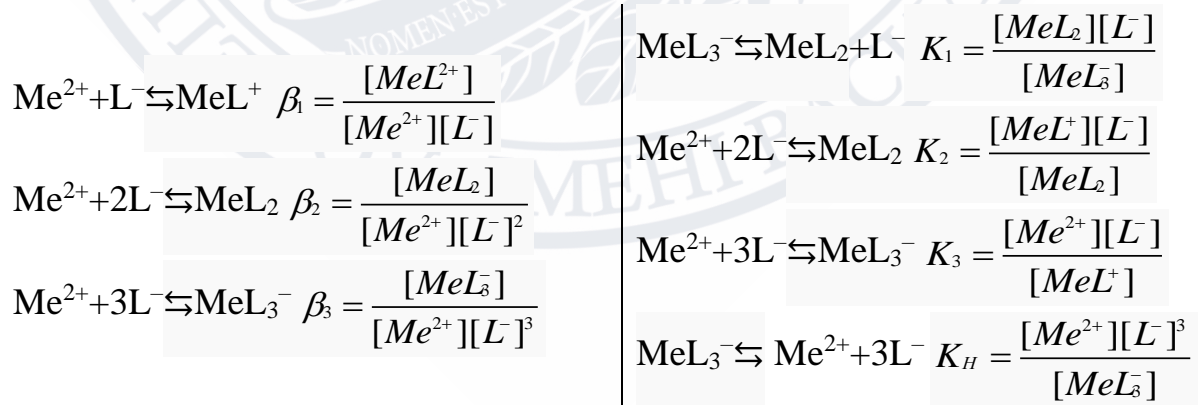
5.1. Термодинамічний аспект. Константи комплексоутворення

Якщо вважати, що при утворенні зв'язку в комплексі ліганд є донором пари електронів (основа Льюїса), а центральний атом акцептором (кислоти Льюїса), то реакція *комплексоутворення* – це реакція між кислотою та основою Льюїса з утворенням внутрішньої сфери координаційної сполуки. В такому разі реакція відноситься до кислотно-основних і при її описанні можна використовувати ті ж самі прийоми, що й при описанні останніх. Хімічною моделлю в такому випадку будуть реакції ступінчастого комплексоутворення, а до математичної моделі будуть входити константи утворення, а точніше ступінчастого комплексоутворення (β_i), баланс зарядів та матеріальні баланси за центральним атомом (комплексоутворювач) та лігандом. В деяких випадках замість констант утворення β_i використовують константи дисоціації K_i , а для загальної характеристики дисоціації константу нестійкості: $K_H = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_i = 1/\beta_i$ [104-106].

Зв'язок між цими константами можна розглянути на наступному прикладі.

Приклад 5.1. Покажіть зв'язок β_i , K_i , K_H для комплексу MeL_3^- .

Розв'язання: Запишемо реакції, що входять до хімічної моделі комплексоутворення і дисоціації.



Порівняння наведених констант свідчить, що:

- $K_H = 1/\beta_3$, тоді константа нестійкості – зворотна величина від останньої константи утворення;

- $K_H = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$ – константа нестійкості це добуток констант ступінчатої дисоціації;

$$\beta_1 = 1/K_3; \beta_2 = 1/K_2 K_3; \beta_3 = 1/K_1 K_2 K_3 = 1/K_H.$$

Таким чином зв'язок між константами простий, використовувати можна будь-які з них, проте IUPAC рекомендує для уніфікації підходу до реакцій комплексоутворення користуватися саме константами утворення β_i та константою нестійкості K_H .

Отже, константа утворення β_i – це величина, що характеризує утворення комплексу з його складових частин (символ i в β_i – це величина, що показує число лігандів, які реагують з комплексоутворювачем).

Константа нестійкості – величина, що характеризує повну дисоціацію комплексу на його складові частини.

Досить часто для вирішення практичних задач достатньо оціночних значень рівноважних концентрацій $[Me^{n+}]$ та $[L^{m-}]$, а розрахунок концентрацій комплексних частинок не потрібний. В такому випадку, серед наведених вище констант рівноваги, найкраще скористатися величиною константи нестійкості K_H .

Приклад 5.2. Розрахуйте рівноважні концентрації $[Ag^+]$ та $[NH_3]$ в 0,1 моль/л розчині, якщо для $[Ag(NH_3)_2]^+$ $K_H = 10^{-7}$.

Розв'язання

C_m	$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$		
вихідна	0,1	0	0
в реакції	X	x	2x
рівноважна	0,1-x	x	2x

$$K_H = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

$$10^{-7} = \frac{4x^3}{0,1-x}$$

$x = [Ag^+] \ll 0,1$ і в знаменнику величиною x – можна зарахувати, тоді $4x^3 = 10^{-8}$;

$$x = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$[\text{NH}_3] = 2x = 2,70 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Приклад 5.3. Добуток розчинності MgC_2O_4 $\text{ДР} = 10^{-8}$, константа нестійкості $[\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ $K_H = 10^{-8}$. Чи випаде осад MgC_2O_4 в 0,1 моль/л розчині $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, до якого додали 10^{-5} моль/л Mg^{2+} .

Розв'язання: Припустимо що осад не випадає, тоді практично весь Mg^{2+} за реакцією $\text{Mg}^{2+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ зв'яжеться в комплекс $[\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, концентрація якого буде дорівнювати 10^{-5} моль/л, концентрація $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,1 - 2 \cdot 10^{-5} \approx 0,1$ (моль/л).

Підставимо значення цих концентрацій в таблицю і розрахуємо концентрацію $[\text{Mg}^{2+}]$ в розчині вже з врахуванням комплексоутворення.

C_M	$[\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$		
Вихідна	10^{-5}	0	0,1
в реакції	X	x	2x
Рівноважна	$10^{-5} - x$	x	$0,1 - 2x \approx 0,1$

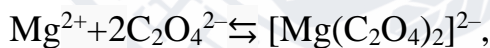
$$K_H = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2}{[\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}}$$

$$10^{-8} = \frac{0,1^2 \cdot x}{10^{-5} - x};$$

$$10^{-13} = 10^{-2}x + 10^{-8}x = 10^{-2}x;$$

$$x = \frac{10^{-13}}{10^{-2}} = 10^{-11} \text{ (моль/л)}.$$

Виходячи з рівняння ізотерми $\Delta G = RT(\ln \text{ДР} - \ln \Pi)$, для реакції:



якщо добуток $\Pi = C_{\text{Mg}^{2+}} \cdot C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}^2$ буде більше за ДР , то осад випаде:

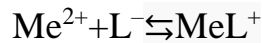
$$\Pi = 10^{-11} \cdot 0,1^2 = 10^{-13} < 10^{-8} = \text{ДР} \text{ (не випаде)}.$$

Якщо ж є необхідність проводити більш точні та більш ґрунтовні розрахунки, то слід скористатися повною хімічною та математичною моделями, що дозволить визначити концентрації всіх частинок у рівноважному розчині комплексу. В такому випадку константа нестійкості вже недостатньо інформативна і слід скористатися константами утворення. Можна розглянути формули для визначення концентрації всіх частинок в

розчині комплексу MeL_3^- якщо відомі константи утворення $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ вихідна концентрація Me^{2+} моль/л та рівноважна концентрація ліганду $[L^-]$.

Для виводу скористаємося хімічною і математичною моделями комплексоутворення $Me^{2+} + nL^- \rightleftharpoons MeL_n^{(n-2)-}$:

Хімічна модель включає рівняння утворення комплексів



Математична модель включає закон діючих мас (вирази β_i) та матеріальний баланс

$$\beta_1 = \frac{[MeL^+]}{[Me^{2+}][L^-]}$$

$$\beta_2 = \frac{[MeL_2]}{[Me^{2+}][L^-]^2}$$

$$\beta_3 = \frac{[MeL_3^-]}{[Me^{2+}][L^-]^3}$$

$$C = [Me^{2+}] + [MeL^+] + [MeL_2] + [MeL_3^-]$$

В даному випадку на 4 невідомих концентрації, а саме вони входять в вираз матеріального балансу, є 4 рівняння і баланс зарядів вже не потрібний (якби рівноважна концентрація $[L^-]$ була невідомою, то в математичну модель треба було б доповнити рівнянням балансу зарядів:

$$2[Me^{2+}] + [MeL^+] = [L^-] + [MeL_3^-],$$

і тоді число невідомих (5 концентрацій) і число рівнянь було б однаковим.

Для того, щоб простіше розв'язувати систему з чотирьох рівнянь можна скористатися так званими функціями утворення (мольні частки) комплексів:

$$\alpha_{MeL_i} = \frac{[MeL_i]}{C}$$

Саме вони дозволяють визначити концентрації всіх частинок $[MeL_i] = \alpha_{MeL_i} C$. Виведення формули для α_{MeL_i} можна детально розглянути для Me^{2+} :

- Виходимо з матеріального балансу:

$$C = [Me^{2+}] + [MeL^+] + [MeL_2] + [MeL_3^-]$$

- Залишаємо в цьому рівнянні тільки $[Me^{2+}]$, а інші виражаємо через $[Me^{2+}]$ за допомогою β_i :

$$[MeL^+] = \beta_1 [Me^{2+}][L^-]; [MeL_2] = \beta_2 [Me^{2+}][L^-]^2; [MeL_3^-] = \beta_3 [Me^{2+}][L^-]^3.$$

Маємо: $C = [Me^{2+}] + \beta_1 [Me^{2+}][L] + \beta_2 [Me^{2+}][L]^2 + \beta_3 [Me^{2+}][L]^3$;

- Знаходимо $\alpha_{Me^{2+}} = \frac{[Me^{2+}]}{C}$: $C = [Me^{2+}] \cdot (1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3)$

$$\alpha_{Me^{2+}} = \frac{1}{(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3)}$$

Аналогічно можна отримати і вирази для α_{MeL^+} , α_{MeL_2} і α_{MeL_3} , при цьому, в принципі, можна без виводу записати вирази для α_i , виходячи з наступних міркувань:

- В знаменнику сума: $1 + \Sigma(\text{константа утворення відповідного комплексу помножена на концентрацію ліганду у ступеню, що дорівнює числу лігандів у комплексі})$.

- В чисельнику добуток константи цього комплексу на концентрацію ліганду в ступеню, що дорівнює числу лігандів в комплексі.

В такому випадку:

$$\alpha_{MeL^+} = \frac{\beta_1 [L]}{(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3)} \quad \alpha_{MeL_3} = \frac{\beta_3 [L]^3}{(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3)}$$

Нарешті можна записати вирази для рівноважної концентрації всіх частинок $[MeL_i]^{(i-2)-}$:

$$[Me^{2+}] = \frac{C}{(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3)} \quad [MeL^+] = \frac{\beta_1 [L]}{(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3)}$$

$$[MeL_2] = \frac{C\beta_2 [L]^2}{(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3)} \quad [MeL_3] = \frac{C\beta_3 [L]^3}{(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3)}$$

Таким чином наведені рівняння дозволить визначити концентрації всіх частинок в розчині комплексу, якщо відома концентрація ліганду. У випадку коли остання невідома, для її визначення треба вирази концентрацій заряджених частинок підставити в рівняння балансу зарядів:

$$2[Me^{2+}] + [MeL^+] = [L] + [MeL_3] \frac{(2 + \beta_1 [L] - \beta_3 [L]^3) \cdot C}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3} = [L]$$

$$2C + \beta_1 [L]C - \beta_3 [L]^3 C = [L] + \beta_1 [L]^2 + \beta_2 [L]^3 + \beta_3 [L]^4$$

$$\beta_3 [L]^4 + (\beta_2 + \beta_3 C)[L]^3 + \beta_1 [L]^2 + (1 + \beta_1 C)[L] - 2C = 0$$

Розв'язання рівняння четвертого ступеню відносно $[L^-]$ можна реалізувати за допомогою ЕОМ, а потім використати величини α_i і визначити концентрації всіх частинок у розчині.

Величини функцій утворення часто використовують для побудови діаграм стану – залежність вмісту комплексних частинок від концентрації ліганду $\alpha=f([L^-])$. Такі діаграми дозволяють визначити зони домінування окремих комплексних частинок, що буває вельми корисним при оптимізації умов синтезу координаційних сполук.

Приклад 5.4. Побудуйте діаграму стану частинок в розчині $[Ag(NH_3)_2]^+$, якщо $\beta_1=1580$; $\beta_2=6310$.

Розв'язання: Для побудови діаграми з використанням мінімального числа точок треба, в першу чергу, визначити концентрацію $[NH_3]$, коли $\alpha_i=\alpha_{i+1}$, та коли $\alpha=\max$. Якщо $\alpha_{Ag^+} = \alpha_{Ag(NH_3)_2^+}$, тоді

$$\frac{1}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2} = \frac{\beta_1[NH_3]}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2}, [NH_3] = \frac{1}{\beta_1} = \frac{1}{1580} = 6,33 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)};$$

$$\text{Якщо } \alpha_{Ag(NH_3)^+} = \alpha_{Ag(NH_3)_2^+}, \text{ тоді } \frac{\beta_1[NH_3]}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2} = \frac{\beta_2[NH_3]^2}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2}$$

$$[NH_3] = \frac{\beta_1}{\beta_2} = 0,25 \text{ (моль/л)}.$$

Для комплексу $[Ag(NH_3)_2]^+$ максимальній концентрації відповідає

$$\frac{d\alpha_{Ag(NH_3)_2^+}}{d[NH_3]} = 0 \text{ (задача на екстремум)}. \frac{d\left(\frac{\beta_1[NH_3]}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2}\right)}{d[NH_3]} = 0$$

$$[NH_3] = \sqrt{\frac{1}{\beta_2}} = \sqrt{\frac{1}{6310}} = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)} \text{ і } \alpha_{Ag(NH_3)^+} = 0,91 \quad \text{Розраховані } [NH_3]$$

показують, що діаграму треба наводити в координатах $\alpha=f(\lg[NH_3])$. Точкам коли $\alpha_i=\alpha_{i+1}$ відповідає: $\lg[NH_3] = \lg 6,33 \cdot 10^{-4} = -3,20$, $\lg[NH_3] = \lg 0,25 \cdot 10^{-2} = -0,60$ а максимуму $[Ag(NH_3)]^+$: $\lg[NH_3] = \lg 1,26 \cdot 10^{-2} = -1,90$. Крім того, якщо $\alpha_{Ag(NH_3)_2^+} = 0,99$, то $\lg[NH_3] = -5,18$, а якщо $[NH_3] = 10$ то $\alpha_{Ag^+} = 0,97$. Таким чином маючи ці 5 точок маємо діаграму рис. 5.1.

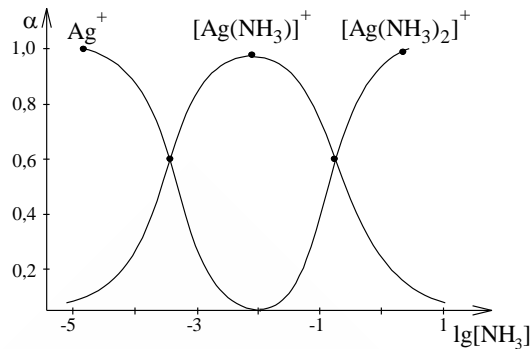


Рис. 5.1 – Діаграма частинок в розчині $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

З аналізу діаграми можна констатувати, що синтез $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ слід проводити де з розчину де $C_{\text{NH}_3} \geq 1$ моль/л, а $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ з розчину де $C_{\text{NH}_3} \approx 10^{-2}$ моль/л. Константи утворення слід визначати за допомогою доступних в інтернеті сучасних комп'ютерних програм таких як наприклад CLINP2.1 [106-108].

Завдання та запитання

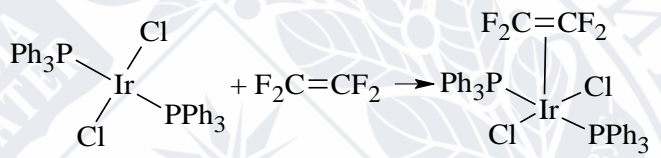
1. Дайте визначення реакціям комплексоутворення.
2. Покажіть на прикладі $\text{Tl}^+ + n\text{Cl}^-$ ($n=1;2;3;4$) компоненти комплексоутворення.
3. Поясніть різницю між хімічною та математичними моделями.
4. Принципи складання рівнянь матеріального балансу і балансу зарядів.
5. Функції утворення та їх використання. Діаграми розподілу.
6. Побудова діаграми розподілу з використанням лінійного числа точок.
7. Вплив комплексоутворення на розчинність. Особливість графіка $S=f(C_2)$.
8. Розрахунок β при утворенні в системах одного комплексу.

5.2. Кінетичний аспект. Механізми реакцій.

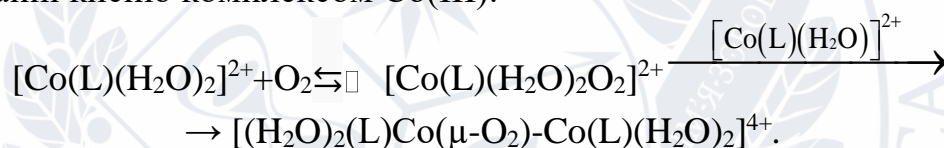
При вивченні закономірностей перебігу реакцій разом з розглянутими вище термодинамічними аспектами важливу роль відіграють кінетичні аспекти. Останні в першу чергу потрібні для з'ясування механізму перебігу реакцій в водних розчинах комплексів, який дозволяє краще розуміти основні моменти в перебігу реакцій, а керувати цим перебігом та направляти його в

потрібне русло. Якщо не вдаватися в деталі то всі реакції координаційних сполук можна розділити на три типи: в реакції зміни складу координаційної сфери, реакції переносу електрону (ОВР) та реакції зміни будови координаційної сфери (ізомеризація, рацемізація, перегрупування та ін.).

Серед першого типу реакції приєднання та дисоціація поширені в значно меншому ступеню ніж заміщення. Під час приєднання координаційне число збільшується, проте, як правило кратність зв'язку не змінюється. В таких реакціях майже завжди високі активаційні бар'єри і швидкість приєднання невисока. Типовими прикладами таких реакцій є: - утворення квадратних комплексів за участю алкенів та алкінів, що важливо в гомогенному каталізі:



- зв'язуванні кисню комплексом Co(III):



В процесі дисоціації координаційне число зменшується, проте частинки, що утворилися, за звичай, короткоживучі. Дуже рідко бувають реакції з утворенням стабільних продуктів: $\text{транс-}[\text{Au}(\text{phen})(\text{CN})_2\text{Br}] \rightleftharpoons \text{цис-}[\text{Au}(\text{phen})(\text{CN})_2]^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{цис-}[\text{Au}(\text{phen})(\text{CN})_2]^+ + \text{Br}^-$

Реакція, в якій відбувається заміщення ліганду внутрішньої сфери на сторонній ліганд називають реакцією заміщення. В координаційній хімії центральний атом вважають електрофільним реагентом (кислоти Льюїса), а ліганди нуклеофільними реагентами (основа Льюїса). В такому випадку віднесення реакцій до електрофільного або нуклеофільного можна проілюструвати наступним чином $\text{Me-L} + \text{Me}' \rightarrow \text{Me}'\text{-L} + \text{Me} - \text{S}_E$ (електрофільне заміщення) $\text{Me-L} + \text{L}' \rightarrow \text{Me-L} + \text{L} - \text{S}_N$ (нуклеофільного заміщення). Насправді це не одностадійні механізми реакції, вони включають дві або більше елементарних стадій, молекулярність яких, згідно Інгольду, дорівнює числу тільки тих молекул, в яких змінюються хімічні зв'язки. Послідовність зміни

зв'язків реалізується як мінімум двома способами:- асоціативним, який Інгольд і Хьюз позначили, як S_E2 і S_N2 ;- дисоціативним – S_E1 та S_N1 .

Для асоціативного нуклеофільного заміщення:

$Me-L+L' \rightleftharpoons L...Me...L \rightarrow Me'-L+Me$ (S_N2). В результаті бімолекулярної стадії координаційне число центрального атома зростає і ця стадія – швидкість визначаюча ($W = kC_L \cdot C_{M-L}$). У випадку дисоціативного нуклеофільного заміщення: $Me-L \rightleftharpoons Me+L$, $Me+L' \rightarrow Me-L'$ (S_N1) у швидкість визначаючій стадії координаційне число зменшується ($W = kC_{M-L}$).

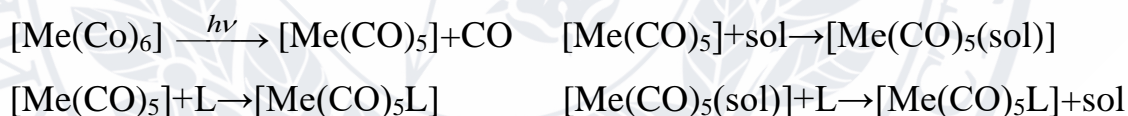
Незалежно від механізму реакції відбуваються через перехідний стан, а основним метод їх вивчення є кінетичний метод. Детальні кінетичні дослідження реакцій заміщення в комплексах свідчать про те, що порядки реакцій (перший при S_N1 , другий при S_N2) не можуть бути критеріями молекулярності. Тому Ленгфорд і Грей запропонувати іншу ніж Інгольд і Хьюз концепцію механізмів заміщення:- Дисоціативний механізм (D) – інтермедіат з меншим координаційним ніж у вихідного комплексу числом, який можна ідентифікувати.- Дисоціативний активований механізм (I_d) – в проміжному асоціаті розрив і утворення зв'язків відбувається синхронно, а у швидкість досліджуваному перехідному стані відсутня безпосередня взаємодія між реакційним центром та атакуючою групою.- Асоціативний механізм (A) – інтермедіат з більшим ніж у комплексу координаційним числом, який можна ідентифікувати.- Асоціативний активований механізм (I_a) в перехідному стані завжди є зв'язок між атакуючою групою та реакційним центром, а розрив і утворення зв'язків відбувається синхронно.

Слід зазначити, що механізми I (I_d і I_a) є перехідними між A і D , в асоціативних механізмах швидкість реакції чутлива до природи атакуючого ліганда, а в дисоціативному не залежить неї. Співвідношення між механізмом і енергетичним профілем реакції та взаємозв'язок між класифікаціями Ленгфорда-Грея і Хьюза-Інгольда наведено в табл. 5.1.

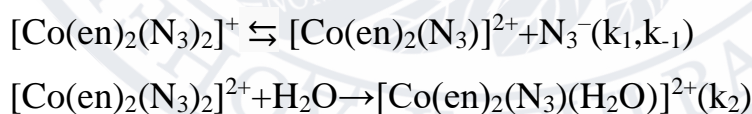
Таблиця 5.1 – Взаємозв'язок енергетичного профілю і механізму реакції

Енергетичний профіль				
	Один перехідний стан	Один перехідний стан з сформованим згодом асоціатом	Один перехідний стан	Два перехідних стани і інтермедіат
Механізм Ленгфорда-Грея	A	I _d	I _a	D
Механізм Хьюза-Інгольда	S _N 1(lim)	S _N 1	S _N 2	S _N 2(lim)

Дисоціативний D-механізм (S_N1(lim)) не часто зустрічається в хімії. Приклад такого механізму фотоліз [Me(CO)₆] (Me – Cr, Mo, W):

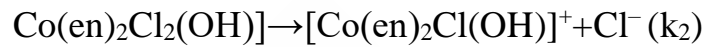


Дисоціативний I_d – механізм (S_N1) є популярним для реакцій заміщення в комплексах. Типовим прикладом такої реакції є кислотний гідроліз:



$$W = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} C_{[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]^+} = k C_{[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]^+} \quad \text{— реакція першого порядку.}$$

Асоціативний I_a механізм (S_N2) часто зустрічається в реакціях координаційних сполук: лужний гідроліз, кисневий обмін, заміщення води в комплексі та ін. Запропоновано наступний механізм лужного гідролізу дихлоробіс(етилендіамін) кобальту (III) катіону:



$W = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} C_{[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+} \cdot C_{\text{OH}^-}$ – реакція другого порядку, що підтверджено

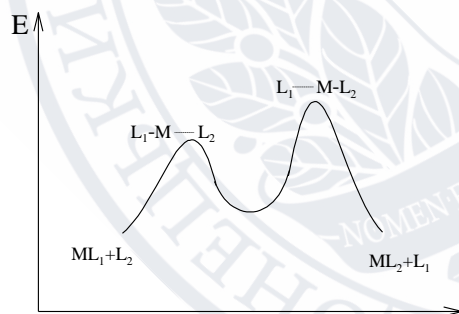
експериментальними даними. Показано, що основному гідролізу:

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{OH})] + \text{Cl}^-$ відповідає профіль реакції в якому швидкість визначаючою є друга стадія – стадія відриву Cl^- – а стадія утворення зв'язку з OH^- оборотна, що відповідає механізму $\text{S}_{\text{N}}2$ (рис.5.4).

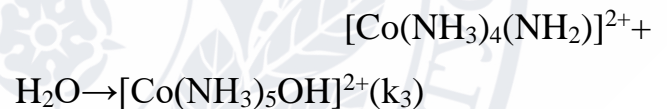
Слід зазначити, що другий порядок реакції основного гідролізу не обов'язково свідчить про $\text{S}_{\text{N}}2$ механізм. Так для реакції гідролізу хлоропентааквакобальту (III) - катіону Гаррік запропонував $\text{S}_{\text{N}}1\text{CB}$ (заміщення нуклеофільне, мономолекулярне, супряжена основа):



Рис. 5.4 – Крива енергетичного



профілю реакції з механізмах $\text{S}_{\text{N}}2$

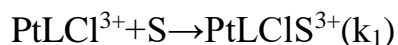


$W = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} C_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}} \cdot C_{\text{OH}^-}$ – реакція

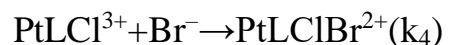
другого порядку. В цій реакції $k_2 \ll k_{-1}$ і друга стадія (стадія дисоціації) – швидкість визначаюча тому і механізм дисоціативний $\text{S}_{\text{N}}1$. Басоло та Бадлей

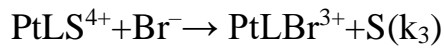
показали, що реакція $[\text{Pt}(\text{dien})\text{Cl}]^{3+} + \text{Br}^- \rightarrow \text{Pt}(\text{dien})$ відбувається за двома потоками, в одному з яких приймає участь розчинник S (метанол). Вони запропонували для реакції наступний механізм:

Перший потік



Другий потік

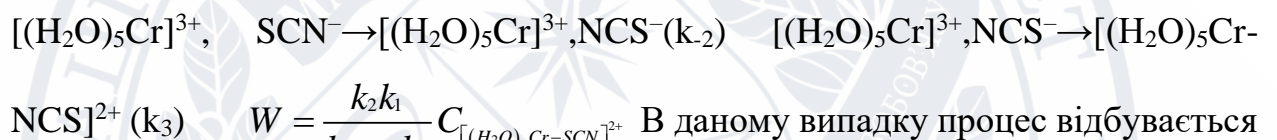




$$W = k_1 \cdot C_{\text{PtLCI}^{3+}} + k_4 C_{\text{PtLCI}^{3+}} \cdot C_{\text{Br}^-}$$

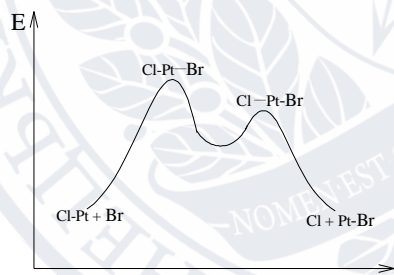
За двома потоками це реакція другого порядку. У першого потоку псевдоперший порядок пояснюється великим надлишком розчинника S. Згідно профілю реакції вона відбувається за $S_N2(\text{lim})$ механізмом і швидкість визначаючою стадією буде перша, яка відповідає утворенню зв'язку Pt-Br без розриву зв'язку Pt-Cl (рис. 4.5).

Якщо зміни відбуваються у будові координаційної сфери в першу чергу слід згадати процеси ізомеризації. Такий процес може відбуватися як за зовнішнім, так і за внутрішнім заміщенням. Ізомеризація тіаціанато- в ізотіоціанато- комплекс відбувається за першим типом і має наступний механізм: $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{SCN}]^{2+} \rightleftharpoons [(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}]^{3+}, \text{SCN}^- (k_1, k_{-1})$



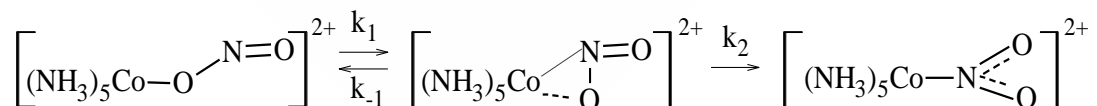
$W = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} C_{[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{SCN}]^{2+}}$ В даному випадку процес відбувається через утворення позасферних іонних пар і відноситься до міжмолекулярного.

В процесі ізомеризації нітрито-нітро-комплекс реалізується механізм S_{N1} (нуклеофільне внутрішнє заміщення):



$$W = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} C_{[(\text{NH}_3)_5\text{CoONO}]^{2+}}$$

Рис. 5.5 – Крива енергетичного профілю реакції з механізмом $S_{N2}(\text{lim})$



Реакції з переносом електронів реалізуються за звичай через внутрішньомолекулярний або міжелектронний перенос. У першому випадку утворюється частинка, в якій окислювач і відновник зв'язані між собою містковими лігандами, через які і відбувається перенос електрону. Зафіксувати

такий місток вдається лише в двох випадках, якщо в результаті реакції містковий ліганд передається до другої молекули або, якщо утворюється стабільний інтермедіат, що буває не часто. Типовим прикладом такої окисно-відновної реакції є відновлення Co^{3+} комплексами Cr^{2+} .

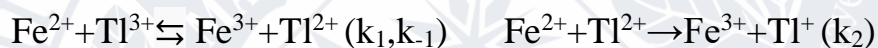


$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{CN}]^{2+} + 5\text{NH}_4^+$, що відбувається за механізмом:



$$W = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2 C_{\text{H}^+}} C_{[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{CN}]^{2+}} \cdot C_{[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}$$

Міжмолекулярний перенос можна проілюструвати реакцією окислення заліза(II) талієм(III): $2\text{Fe}^{2+} + \text{Tl}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + \text{Tl}^+$, яка має наступний механізм:

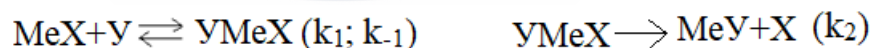


$$-\frac{dC_{\text{Fe}^{2+}}}{d\tau} = \frac{2k_1 k_3}{k_2 C_{\text{Fe}^{2+}} + k_{-1} C_{\text{Fe}^{3+}}} \cdot C_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot C_{\text{Tl}^{3+}} \quad \text{В даній реакції перенос першого}$$

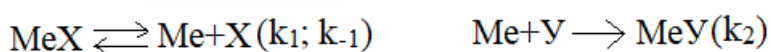
електрону призводить до утворення нестійкого інтермедіата Tl^{2+} , а перенос наступного завершує реакцію. Безумовно проведений аналіз механізмів реакцій не можна вважати вичерпним існують і інші механізми проте наведені вище зустрічаються найчастіше [109-112].

Завдання та запитання

1. Класифікація реакцій координаційних сполук.
2. Особливості асоціативного механізму $\text{S}_{\text{N}2}$.
3. Дисоціативний механізм $\text{S}_{\text{N}1}$.
4. Виведіть кінетичне рівняння і вкажіть механізм



5. Виведіть кінетичне рівняння і вкажіть механізм



6. Наведіть взаємозв'язок між механізмом і профілем реакції.
7. Двухпоточний механізм за участю розчинника.
8. Реакції з переносом електронів.

РОЗДІЛ 6

СИНТЕЗ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК

На платформі Moodle створений розділ «Синтез координаційних сполук», текст неведений після скріншотів сторінок:

The screenshot shows a Moodle course page titled "Координаційна хімія 19-20". The page content includes:

5.1 Синтез координаційних сполук

Одним з найбільш поширених методів синтезу координаційних сполук є *реакції заміщення* в водних або неводних розчинах. Вибір розчинення обумовлено можливістю перебігу побічних реакцій за участю або вихідних речовин, або продуктів реакції. В першу чергу мова йде про реакції гідролізу, які дуже часто вимагають зміни води, як розчинника на менш полярний органічний розчинник. Так катіон $[\text{Cu}(\text{NH}_2)_4]^{2+}$ без проблем добувають із водного розчину, тоді як $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – із рідкого аміаку, $[\text{Cr} \text{ en}]_3^{3+}$ – з етеру та ін.

Реакції заміщення вже достатньо вивчені, багато з їх механізмів, про які вже йшла мова раніше, вже з'ясовано, а для місця, по якому йде заміщення, можна визначити за допомогою низки емпіричних правил. Останні особливо важливі при цілеспрямованому синтезі геометричних ізомерів квадратної та в меншій мірі октаедричної будови. Так правило Пейрона вказує на те, що в реакції ацидокомплексів платини (II) з амінами утворюються цис-ізомери:

$$[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Pt} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ | \\ \text{NH}_3 \end{array} + 2\text{Cl}^-$$

$$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-} + 2 \text{py} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{py} \\ | \\ \text{Pt} \\ | \\ \text{py} \end{array} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ | \\ \text{NO}_2 \end{array} + 2\text{NO}_2^-$$

Завдання та запитання

- Охарактеризуйте використання при синтезі реакцій заміщення. Наведіть приклади.
- Правила Пейрона-Ієргенса. Правила транс-впливу Черняєва.
- Наведіть термодинамічне і кінетичне пояснення транс впливу.
- Поясніть на прикладах ідею прямого синтезу.
- Електрохімічні методи синтезу.
- Темплатний синтез та його особливості.
- Фотохімічні реакції в синтезі координаційних сполук.
- Методи синтезу закріплених сполук.
- Термодинамічний та кінетичний контроль перебігу реакції
- Особливості синтезу карбоніль, металоорганічних комплексів, фероценів
- Визначте формулу координаційної сполуки, якщо до її складу надходить 0,97% Si, 76,67% W, 22,22% O та водень. Розчин цієї сполуки має pH < 7. Класифікуйте її за будовою та хімічними властивостями.
- Визначте формулу координаційної сполуки, що містить 71,05% Al, 18,42% Li, та водень. При дисоціації ця сполука дає 2 йони. Класифікуйте її за будовою, типом лігандів та хімічними властивостями.
- З розчину комплексної солі $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ нітрат срібла осаджує весь хлор у вигляді хлориду срібла, а з розчину солі $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ – тільки 1/4 частина входить до її складу хлору. Написати координаційні формули цих солей, визначити координаційне число платини в кожній з них.
- Водний розчин сполуки складу $\text{Pt}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ має pH > 7. 250 мл 0,05M розчину цієї сполуки може замінити 50 мл 0,5n розчину луку. Визначте координаційну формулу сполуки.

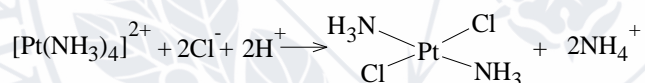
The right sidebar contains navigation and administration menus.

Одним з найбільш поширених методів синтезу координаційних сполук є *реакції заміщення* в водних або неводних розчинах. Вибір розчинення обумовлено можливістю перебігу побічних реакцій за участю або вихідних речовин, або продуктів реакції. В першу чергу мова йде про реакції гідролізу, які дуже часто вимагають зміни води, як розчинника на менш полярний органічний розчинник. Так катіон $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ добувають із водного розчину, тоді як $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – із рідкого аміаку, $[\text{Cr en}_3]^{3+}$ – з етеру та ін.

Реакції заміщення вже достатньо вивчені, багато з їх механізмів, про які вже йшла мова раніше, вже з'ясовано, а для місця, по якому йде заміщення, можна визначити за допомогою низки емпіричних правил. Останні особливо важливі при цілеспрямованому синтезі геометричних ізомерів квадратної та в меншій мірі октаедричної будови. Так правило Пейроне вказує на те, що в реакції ацидокомплексів платини (II) з амінами утворюються цис-ізомери:

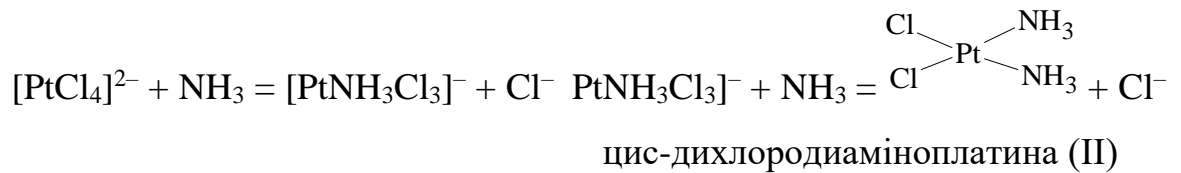


Згідно правила Ієргенсена при дії кислот, що дають ацидо-ліганди на аміакати утворюються транс-ізомери:

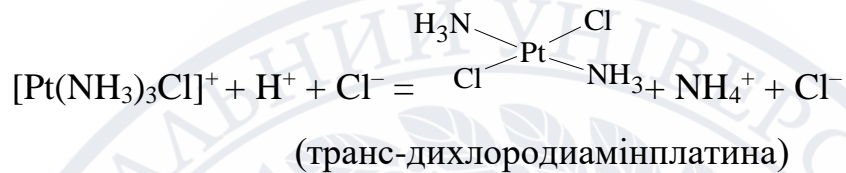
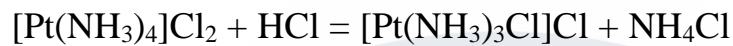


Правила Пейрона та Ієргенса в багатьох випадках давали при синтезі позитивні результати, проте іноді реакції заміщення відбувалися всупереч цим правилам. У 1926 році І.І. Черняєв сформулював так зване *правило транс-впливу*, яке пояснило попередні правила, так і відхилення від них. Правило Черняєва полягає в тому, що найбільший взаємний вплив відбувається між лігандами, що знаходяться в транс-положенні один до одного. В такому випадку ліганд L_1 , що знаходиться в транс-положенні до ліганду L_2 може легше або важче заміщуватися на ліганд X за ліганди L_3 та L_4 , що знаходяться в цис-положенні до L_2 . За здатністю до проявлення транс-впливу в квадратних комплексах Pt(II) ліганди можна розташувати в наступний ряд: $\text{CN}^- > \text{CO} \approx \text{C}_2\text{H}_4 > \text{PR}_3 \approx \text{H}^- > \text{CH}_3 > \text{SC}(\text{NH}_2)_2 > \text{C}_6\text{H}_5^- > \text{NO}_2^- > \text{I}^- \approx \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{OH}^- > \text{en} > \text{RNH}_2 > \text{NH}_3 > \text{Py} > \text{H}_2\text{O}$. Ліганд, що в цьому ряду стоїть ліворуч,

має більш сильний транс-вплив за той, що стоїть праворуч. Так при дії NH_3 на $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ утворюється цис-ізомер тому, що NH_3 має менший транс-вплив за Cl^-



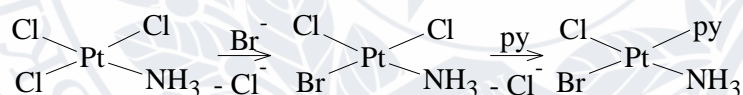
За допомогою транс-впливу неважко пояснити правило Ієргенсена:



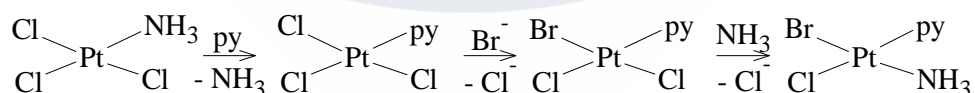
Транс-ізомер утворюється тому, що транс-вплив іона Cl^- більший ніж у молекули NH_3 , тому і активується транс-положення. Правило Черняєва відіграє важливу роль при розробці методики синтезу геометричних ізомерів та при поясненні їх поведінки у розчині.

Приклад 6.1. З $[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]^-$ синтезуйте а-хлоро-d-бромо-с-амін-b-піридинплатину та а-бромо-d-хлоро-с-амін-b-піридинплатину.

Розв'язання :



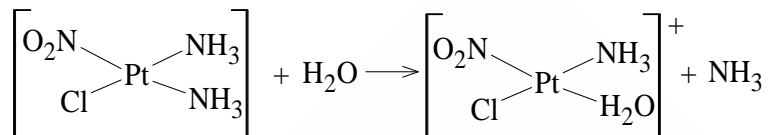
Зв'язок $\text{Pt}-\text{Cl}$ слабший, якщо в транс-положенні до Cl стоїть другий Cl , який і заміщується на Br на першій стадії синтезу. На другій стадії Br сильно впливає на Cl , що стоїть в транс-положенні до нього, і останній заміщується на Py .



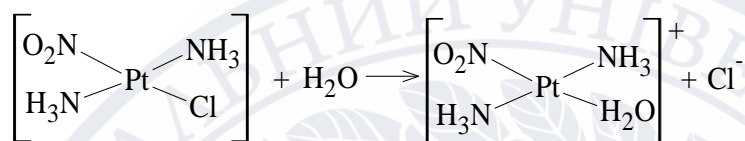
На першій стадії в результаті транс-впливу заміщується NH_3 та py , на другий Cl на Br , а на третій Cl , в транс-позиції до якого Br , на NH_3 .

Приклад 6.2. Поясніть чому свіжоприготовлений розчин цис-нітрохлороамінплатини – неелектроліт, а розчин транс-ізомеру проводить електричний струм.

Розв'язання:



Утворюються слабкі електроліти, в розчині практично відсутні йони.



В результаті сильного транс-впливу NO_2 та H_2O зміщується Cl , який переходить у розчин і відповідає за провідність..

Для теоретичного пояснення транс-впливу використано два підходи:

- термодинамічний (О.А. Грінберг, Б.В. Некрасов). Згідно якого заміщується той ліганд, що слабо зв'язаний з центральним атомом, а в транс-позиції до нього знаходиться ліганд, що має найміцніший зв'язок з центральним атомом;
- кінетичний (Дж.Чатт, І.Оргел, Ф. Басоло) згідно якого заміщується той ліганд, що має найвищу швидкість заміщення.

Для термодинамічного пояснення Б.В. Некрасов запропонував використовувати поляризаційні положення електростатичної теорії. Ліганди поляризують комплексоутворювач і якщо всі вони (x_1, x_2, x_3, x_4) однакові, то результуючий індукційований диполь у центрального атома дорівнює нулю. Якщо ж один з лігандів (y) відрізняється від трьох інших (x_2, x_3, x_4) то наведені ліганди x_2 і x_4 диполі компенсують один одного, а наведені ліганди y і x_3 – ні. В результаті у комплексоутворювача виникає індукційований диполь, який може або послабити або посилити зв'язок центрального атома з лігандом x_3 , якщо поляризуюча взаємодія з лігандом y більша ніж x_3 , або підсилити зв'язок x_3 з центральним атомом, якщо поляризуюча сила з лігандом y менша ніж з x_3 . В першому випадку зв'язок комплексоутворювача з лігандом x_3 стабільніший

ніж з x_2 та x_4 і заміщення відбувається в транс-положення по відношенню до ліганда y (рис. 6.1)

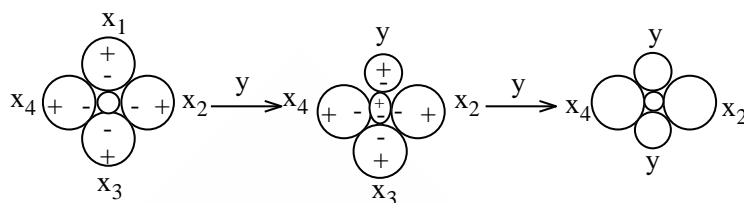


Рис. 6.1 – Пояснення транс-впливу за Некрасовим, якщо поляризуюча дія y більша за x .

В другому випадку слабшим буде зв'язок центрального атома з лігандом x_2 та x_4 і заміщення відбувається в цис-положення (рис. 6.2)

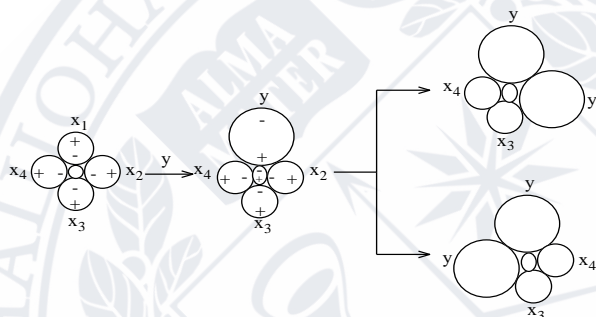


Рис. 6.2 – Заміщення у цис-положення якщо поляризуюча дія x більша за y .

Для великого числа реакцій, які відбуваються в умовах термодинамічного контролю, поляризаційна теорія Некрасова добре описувала транс-вплив. В той же час Дж. Чатт та Л. Оргел запропонували квантовохімічне пояснення теорії транс-впливу, яке базується на здатності лігандів утворювати π -зв'язок з центральним атомом. Так два ліганди (L_1 та L_2), що розташовані на осі X у транс-положенні один до одного, утворюють σ -зв'язки з $d_{x^2-y^2}$ -орбіталлю центрального атома, а орбіталь d_{xy} (d_{xz} , d_{zx}) залишається незадіяною, якщо орбіталі у лігандів L_1 і L_2 не можуть за симетрією утворювати π -зв'язки, і закриває доступ до орбіталі $d_{x^2-y^2}$ замішуючому ліганду L_3 . Якщо ліганд L_1 крім σ -зв'язку утворює з орбіталлю d_{xy} (d_{xz} , d_{zx}) ще й π -зв'язок, то електронна густина цієї орбіталі частково передається на орбіталь ліганда і відкриває доступ для атаки лігандом L_3

орбіталі $d_{x^2-y^2}$ з боку ліганда L_2 , що знаходиться в транс-положенні до L_1 (рис. 6.3).

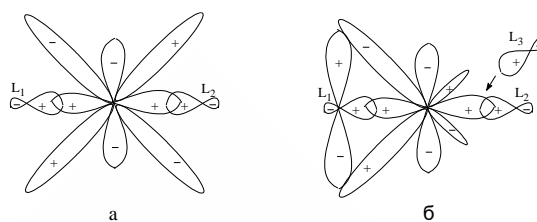


Рис. 6.3 – Транс-вплив за теорією Чатта-Оргела. (а – без утворення π -зв'язку лігандом L_1 ; б – при утворенні π -зв'язку лігандом L_1)

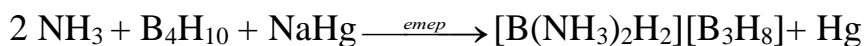
Таким чином реакційна здатність ліганда L_2 залежить від інтенсивності π -взаємодії транс-ліганда L_1 з центральним атомом. Чим інтенсивніше така взаємодія, а найбільшою вона буде у випадку дативного механізму $M \leftarrow L$, тим вище швидкість заміщення ліганда у транс-положення. Слід зазначити, що на відміну від теорії Некрасова, теорія Чатта-Оргела розроблена тільки для квадратних комплексів, хоча деякий вклад зроблено І.Б. Берсукером для квантово-механічного пояснення впливу в октаедричних комплексах.

При вивченні взаємодії $K_2[PtCl_4]$ з NH_3 з утворенням $cis-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ А.А. Грінберг показав, що швидкість заміщення другого ліганда Cl на NH_3 швидша ніж першого. Цей ефект отримав назву *цис-вплив*, проте з теоретичної точки зору не був пояснений і не займав такого широкого підтвердження на практиці, як *транс-вплив* Черняєва.

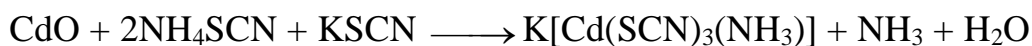
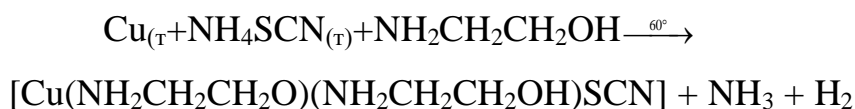
Крім реакцій заміщення досить часто при синтезі комплексів використовують реакції подвійного обміну:



Комплекси можна синтезувати за окислювально-відновними реакціями:



Великої популярності в останні роки набув прямий синтез комплексів металів або їх оксидів



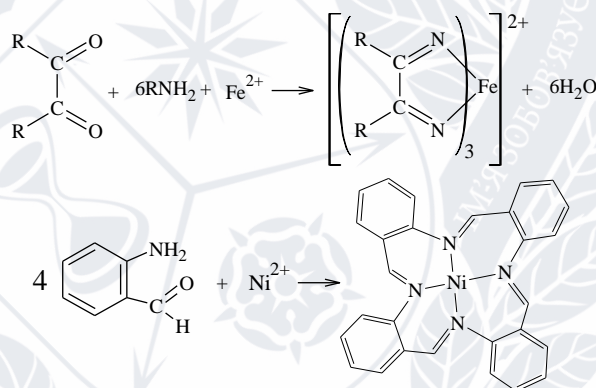
Якщо прями́й синтез проводять у газовій фазі, то використовують тиск:



Серед сучасних методів синтезу слід згадати електрохімічні:

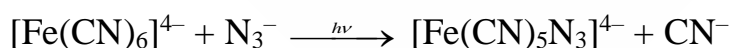
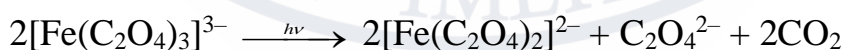


Якщо при синтезі комплексу одночасно утворюються і його ліганди, то такий метод називають темплатним синтезом або реакцією на матриці.



Темплатний синтез дозволяє стабілізувати нестійкі ліганди, які часто неможливо добувати без комплексоутворення.

При синтезі координаційних сполук широко використовуються фотохімічні реакції



Одним з прийомів синтезу змішанополігандних комплексів є сумісна кристалізація $\text{K}_2[\text{PtCl}_4] + \text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] \longrightarrow 2\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$

Існує декілька методів синтезу закріплених комплексів:

- взаємодія комплексоутворювача комплексу з групами поверхні з утворенням іммобілізованого комплексу;

- Другою групою реакцій є генеологічний синтез, що відбуваються за умов кінетичного контролю за перебігом реакції. В такому випадку на перший план висувається механізм реакції та умови за допомогою яких його можна контролювати. В генеологічному синтезі можна добувати не тільки стабільні, як в рівноважному синтезі, продукти але й метастабільні.

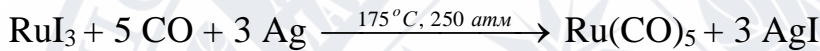
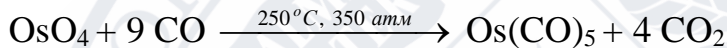
Методи синтезу деяких популярних в сучасній хімії сполук наведено нижче.

1. Синтез карбонільних комплексів:

а) безпосереднє ~~приєднання~~ $\begin{matrix} [\text{Ph}_3\text{C}]\text{BF}_4 \\ - [\text{Ph}_3\text{CH}_5]\text{C} \end{matrix}$



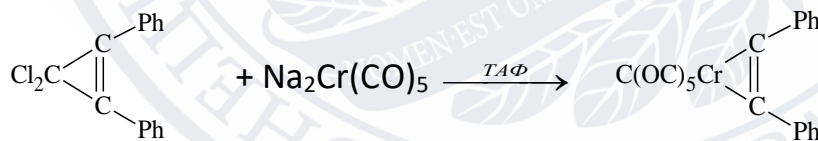
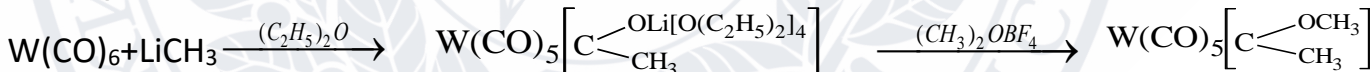
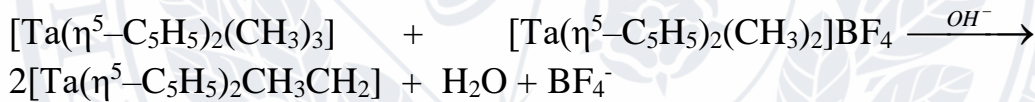
б) Відновлення карбонілірування



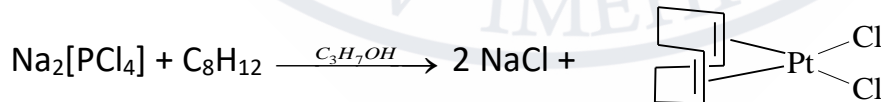
в) Термоліз, фотоліз



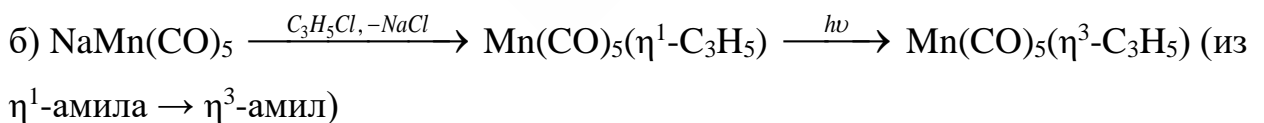
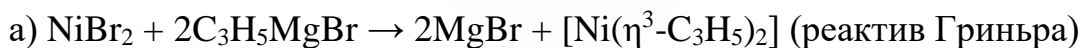
2. Синтез карбенових комплексів:

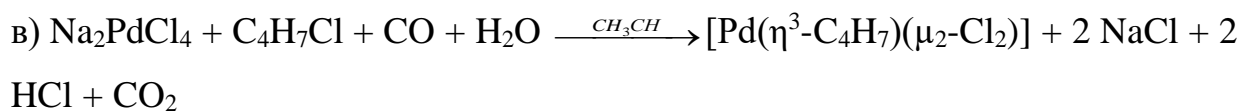


3. Синтез алкенвмісних комплексів:

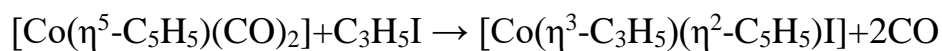


4. Синтез алкінвмісних комплексів:

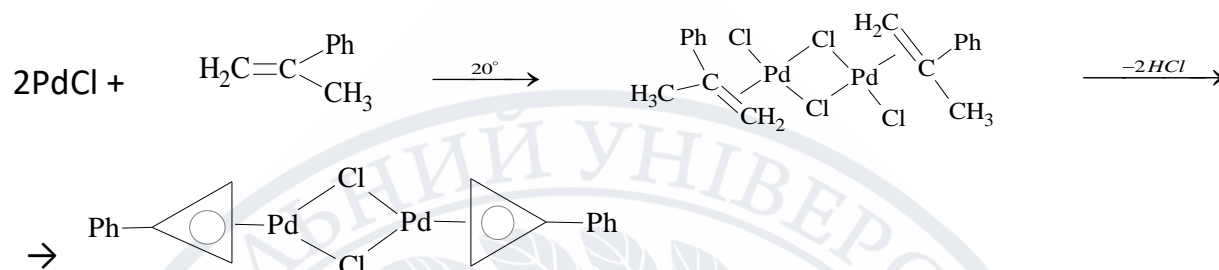




г) Окислювальне приєднання алкілгалогенід

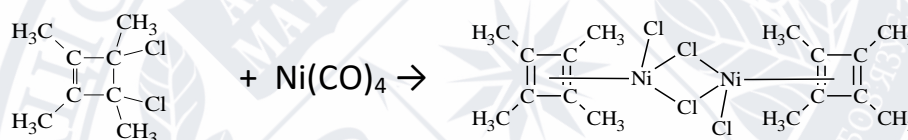


д)

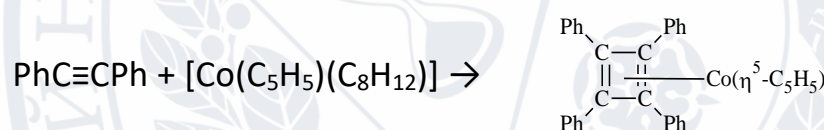


5. Синтез алкадієнвмісних комплексів:

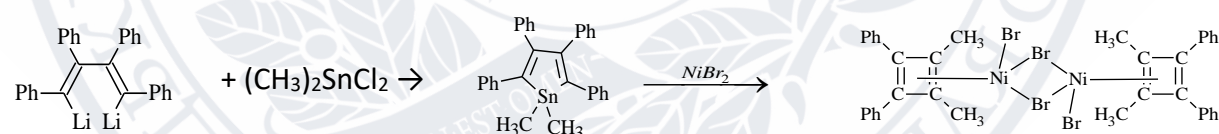
а) дегалогенування дигалогенциклобутенів



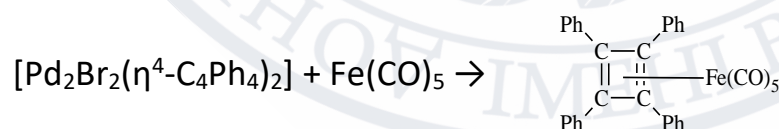
б) циклодимеризації алкінів



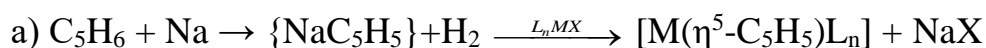
в) з металциклопентадієнів



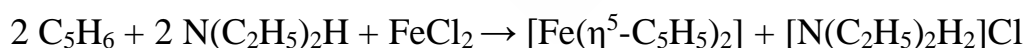
г) обмін лігандами



6. Синтез ферроценів:



б) азотвмісні основи



Синтез перерахованих комплексів популярний не тільки як цільових продуктів але і як прекурсорів для подальшого синтезу інших комплексів за

участю реакції обліку, заміщення, окислення-відновлення, електролізу та ін., які вже було розглянуто вище. Різноманіття методів синтезу та типу координаційних сполук забезпечує практично невичерпні можливості їх добування [19, 113, 114].

Завдання та запитання

1. Охарактеризуйте використання при синтезі реакцій заміщення. Наведіть приклади.
2. Правила Пейрона-Ієргенса. Правила транс-впливу Черняєва.
3. Наведіть термодинамічне і кінетичне пояснення транс впливу.
4. Поясніть на прикладах ідею прямого синтезу.
5. Електрохімічні методи синтезу.
6. Темплантний синтез та його особливості.
7. Фотохімічні реакції в синтезі координаційних сполук.
8. Методи синтезу закріплених сполук.
9. Термодинамічний та кінетичний контроль перебігу реакції
10. Особливості синтезу карбонілів, металоорганічних комплексів, фероценів
11. Визначте формулу координаційної сполуки, якщо до її складу надходить 0,97% Si, 76,67% W, 22,22% O та водень. Розчин цієї сполуки має $\text{pH} < 7$. Класифікуйте її за будовою та хімічними властивостями.
12. Визначте формулу координаційної сполуки, що містить 71,05% Al, 18,42% Li, та водень. При дисоціації ця сполука дає 2 йони. Класифікуйте її за будовою, типом лігандів та хімічними властивостями.
13. З розчину комплексної солі $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ нітрат срібла осаджує весь хлор у вигляді хлориду срібла, а з розчину солі $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ - тільки 1/4 частина входить до її складу хлору. Написати координаційні формули цих солей, визначити координаційне число платини в кожній з них.
14. Водний розчин сполуки складу $\text{Pt}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ має $\text{pH} > 7$. 250 мл 0,05М розчину цієї сполуки може замінити 50 мл 0,5н розчину лугу. Визначте координаційну формулу сполуки.

ВИСНОВКИ

В магістерській роботі створено курс лекцій «Координаційна хімія», з використанням сучасних уявлень теоретичної і прикладної хімії, що дозволило зробити наступні висновки:

1. Створені нові лекції на платформі MOODLE з тем: «Методи дослідження будови координаційних сполук», «Класифікація координаційних сполук», «Сучасна систематика координаційних сполук», «Закономірності перебігу реакцій комплексоутворення», «Синтез координаційних сполук»;
2. Проілюстровано низку нових комплексів з незвичайною будовою.
3. Розроблені варіанти завдань до самостійної роботи студентів на платформі MOODLE.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ПОСИЛАНЬ

1. Скопенко В.В., Савранський Л.І. Координаційна хімія. – К.:Либідь, 2004. – 424 С.
2. Киселев Ю.М. Химия координационных соединений. – М., 2008. – 728 С.
3. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. – М.:Высшая школа, 1990. – 208 С.
4. Луцкий Д.Л., Николаев А.А. Координационные соединения – М.: «Академия естествознания», 2005. – 76 С.
5. Алексеев С. О. Хімія комплексних сполук : навчальний посібник. – К. : ВПЦ "Київський університет", 2010. – 159 С.
6. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Неорганическая химия. Комплексные соединения: Учебное пособие. – Кемерово:КТИПП, 2004. – 112 С.
7. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. в 2т. – М.: Бином, 2008. – Т.1-2. – 241 С.
8. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. – М.: Химия, 1986. – 632 С.
9. Скопенко В.В., Зуб В.Я. Координаційна хімія. Практикум. – К.:ВПЦ Київськи університет, 2003. – 331 С.
10. Голуб А.М., Скопенко В.В. Основи координаційної хімії. – К.:Вища школа, 1977. – 304 С.
11. Басоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 200 С.
12. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.: Высш. шк., 1985. – 455 С.
13. Дедов А.Г. Строение и свойства координационных (комплексных) соединений Учебное пособие. – М: ГАНГ, 1996. – 60 С.
14. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами / Пер. с англ. С.Л. Давидова – М.: Мир, 1989. – 413 С.
15. Спицин В.И., Мартыненко Л.И. Координационная химия редкоземельных элементов. – Москва : изд-во Московского университета, 1979. – 254 С.
16. Chunhui H. Rare earth coordination chemistry – Singapore: John Wiley & Sons, 2010. – 588 P.

17. Méndez-Rojasa M.A. Recent advances on technetium complexes: coordination chemistry and medical applications / M.A. Méndez-Rojasa, B.I. Kharisovb, A.Yu. Tsvadze // *Journal of Coordination Chemistry* – Volume 59 – 2006 – 163 P.
18. Stochel New trends in the application of laser flash photolysis – case studies / Ł. Orzeł, A. Jańczyk, M. Brindell [et al.] // *Journal of Coordination Chemistry* – Volume 63 – 2010 – 2695-2714 P.
19. Скопенко В. В. Прямой синтез координационных соединений. Монография. К.: Вентури. 1997. С.176.
20. Kumar A. *Coordination Chemistry PDF Aaryush Edocations. Second Edition* : 2014. 324 P.
21. Сафронова Е., Решетников С. Номенклатура комплексных соединений Методическая разработка по курсу «Современные проблемы химии». - Ижевск, «УдГУ», 2011. – 26 с.
22. Сафронова Е., Решетников С. Номенклатура комплексных соединений Методическая разработка по курсу «Современные проблемы химии». *Ижевск, «УдГУ». 2011. 26 С.*
23. Система дистанционного обучения Moodle - Мясникова Т.С., Мясников С.А. Система дистанционного обучения MOODLE.-Харьков, 2008.-232 С.
24. Работа в системе дистанционного обучения Moodle. - Анисимов А.М., Учебное пособие.2-е изд. испр. и дополн.– Харьков, ХНАГХ, 2009. - 292 С.
25. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. *Москва:Физматгиз. 1954. С. 380.*
26. Васильев Е. К., Нахмансон М. С. Качественный ретгенофазовый анализ. *Новосибирск: Наука. 1986. С. 200.*
27. Нахмансон М. С., Фекличев В. Г. Диагностика состава материалов рентгендифракционными и спектральными методами. *Ленинград: Машиностроение. 1990. С. 356 с.*
28. Wu L., Yang W., Dong X., Yu C., Liu B., Yan Y., Hu H., Xue G. A pure inorganic 2-D framework based on paradodecatungstate and Mn²⁺ ions: syntheses, structure, and properties. *J. of Coord. Chem.* 2015. Vol. 68., No. 13. P. 2324-2333.<http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2015.1046851>

29. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data. –Newtown Square. <http://www.icdd.com/pdfsearch/>
30. Koritsanszky T. S., Coppens P. Chemical Applications of X-ray Charge-Density Analysis. *Chem. Rev.* 2001. Vol. 101., No. 6. P. 1583-1628 <https://doi.org/10.1021/cr990112c>
31. Партэ Э. Некоторые главы структурной неорганической химии. *М. Мур.* 1993. С. 144.
32. Порай-Кошиц М. А. Основы структурного анализа химических соединений. *М. Высшая школа.* 1989. С. 192.
33. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. *М.: Физматгиз.* 1961. С. 864.
34. Abramov Yu. A., Brammer L., Klooster W. T., Bullock R. M. *Inorg. Chem.* 1998. No. 37. P. 6317-6328.
35. Ozeki T., Yamase T. Effect of Lanthanide Contraction on the Structures of the Decatungstolanthanoate Anions in $K_3Na_4H_2[LnW_{10}O_{36}] \cdot nH_2O$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$) Crystals. *Acta Crystallogr.* 1994. Vol. B50. P. 128-134. doi: 10.1107/S0108768193011553.
36. Yuan L, Qin C., Wang X., Wang E., Li Y. A new series of polyoxometalate compounds built up of paradodecatungstate anions and transition metal/alkaline-earth metal cations. *Solid State Sciences.* 2008. No. 10. P. 967-975.
37. Wu Q., Fu X., Zhao J., Li S., Wang J., Niu J. Syntheses, structures, and properties of two new hybrid Dawson-based polyoxotungstates $[Mn(2,20-bipy)_3]H_2[Mn(2,20-bipy)_2][P_2W_{18}O_{62}]$ and $[Co(H_2biim)_3]_2H_2[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 8H_2O$. *J. of Coord. Chem.* 2010. Vol. 63, No. 11. P 1844-1855
38. Вайнштейн Б. К. Структурная электронография. *М: Изд-во АН СССР,* 1956. С. 342.

39. Rietveld H. M. The Rietveld Method: A Retrospection. *Z. Kristallogr.* 2010. No. 225. P. 545-547. doi:10.1524/zkri.2010.1356
40. Alam M. M., Islam S., Rahman S. M., Rahman M. M. Simultaneous Preparation of Facial and Meridional Isomer of Cobalt-Amino Acid Complexes and their Characterization. *J. Sci. Res.* 2010. Vol. 2., No. 1. P. 91-98. doi: 10.3329/jsr.v2i1.2032
41. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. Электронная спектроскопия. М.: Мир. 1971. С. 493.
42. Плюснин В. Ф., Бажин Н. М. Краткий курс строения вещества: Электронная спектроскопия координационных соединений : учебное пособие. Новосибир. гос. ун-т . Новосибирск : Редакционно-издательский центр НГУ. 1995 . С. 96. ISBN 5-230-13598-0.
43. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Монография. Пер. с англ. к. х. н. Христенко Л. В., под ред. д. х. н. проф. Пентина Ю. А. М.: Мир. 1991. С. 536.
44. Bernath P. F. Infrared fourier transform emission spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* 1996. Vol. 25. P. 111-115. doi:10.1039/CS9962500111
45. Corinti D., Coletti C., Re N., Piccirillo S., Giamp`a M., Crestoniaand M. E. Hydrolysis of cis- and transplatin: structure and reactivity of the aqua complexes in a solvent free environment. *RSC Adv.* 2017. No. 7. P. 15877 doi: 10.1039/C7RA01182B
46. Вайнштейн Б. К. Структурная электронография. М: Изд-во АН СССР. 1956. С. 342.
47. Маров И. Н., Костромина Н. А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. М: Изд-во Букинист. 1979. С 46.
48. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс. М.: Физматиз. 1961. С. 670.
49. Киселёв Ю. М. Химия координационных соединений учебник и задачник для бакалавриата и магистратуры. М. : Издательство Юрайт. 2016. С. 439.

50. Geoffrey L. A.. Introduction to Coordination Chemistry. *Wiley*. 2010. P. 290. doi:10.1002/9780470687123.
51. Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005" (PDF). IUPAC. section 1.6.4 (p. 10-11). Archived from the original (PDF) on 2014-12-22. Retrieved 2016-03-06.
52. Лидин Р. А.. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. - 3-е изд., испр. - М.: *Химия*. 2000. С. 480. ISBN 5-7245-1163-0.
53. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. М.: *Мир*. 1972. Т. 2. С. 871.
54. Brec R. Complexes, Clusters, and Crystal Chemistry. *Springer*. 1992. P. 390.
55. Basolo F., Johnson R.C. Coordination Chemistry. 2nd Edition. *Anybook Ltd., Lincoln, UK*. 1986. P. 148. ISBN: 0905927478
56. Gopalan R., Ramalingam V. Concise Coordination Chemistry. *Vikas Publishing*. 2001. P. 424.
57. Kumar A. Coordination Chemistry PDF Aaryush Edocations. Second Edition: 2014. 324 p. von Zelewsky, A. "Stereochemistry of Coordination Compounds" John Wiley: Chichester, 1995. ISBN 0-471-95599-X.
58. Кнунянц И. Л. Химическая энциклопедия. М.: *Советская энциклопедия*. 1995. Т. 4. С 639. ISBN 5-82270-092-4
59. Holloway C. L. Tin coordination compounds: classification and analysis of crystallographic and structural data. *Milan Melnik, Published Online*. 2011. doi: <https://doi.org/10.1515/MGMC.1998.21.7-8.371>
60. Тачаев М. В., Коноплев В. Е. Комплексные соединения переходных металлов Монография. М.: *ВНИИГуМ имени А.Н. Костякова*. 2017. С. 199.
61. Mingos D. M. P., Day P., Dahl J. P. Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes I. *Springer*. 2012. P. 226. ISBN 9783642273698, 3642273696.
62. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Координационная химия редкоземельных элементов. М.: *Изд-во Моск, ун-та*. 1979. С. 254.

63. Алпатова Н. М., Гавриленко В. В., Кесслер Ю. М., Осипов О. Р., Маслин Д. Н. Комплексы металлоорганических, гидридных и галоидных соединений алюминия. М.: Наука. 1970. С. 296.
64. Дедов А. Г. Строение и свойства координационных (комплексных) соединений Учебное пособие. М: ГАНГ. 1996. С. 60.
65. Owen G. Metal Complexes Containing Boron Based Ligands. *Journal Inorganics*. 2019. P. 112 p. ISBN 978-3-03921-584-3.
66. Трифонов А. А. Координационные соединения переходных металлов в гомогенном катализе Электронное учебное пособие. Нижний Новгород, ННГУ. 2010. С. 74.
67. Беляев А. Н., Ерёмин А. В., Рузанов Д. О., Степанова М. А., Фишер А. И. Химия координационных соединений. СПб.: СПбГТИ (ТУ). 2015. С. 85.
68. Соколов М. Н., Гушин А. Л., Самсоненко Д. Г. Координационная химия. Часть 1. Электронное строение, устойчивость, механизмы реакций, неводные растворители. Учебное пособие. Изд-во НГУ. 2013. С. 161.
69. Шлефер Г. Л. Комплексообразование в растворах. Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах. Москва-Ленинград, Химия. 1964. С. 381.
70. Лукачина В. В. Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов. АН УССР, Ин-т коллоид, химии и химии воды. Киев: Наук, думка. 1988. С. 184.
71. Алексеев С. О. Хімія комплексних сполук Навчальний посібник. Київ: ВПЦ Київський університет. 2015. С132.
72. Поп М. С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты: Пер. с англ. М. С. Поп Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние. 1990. С. 232.
73. Zhai H.-J., Huang X., Waters T. Photoelectron spectroscopy of doubly and singly charged group VI B dimetalate anions: $M_2O_7^{2-}$, $MM'O_7^{2-}$, and $M_2O_7^-$ (M, M' = Cr, Mo, W). *J. Phys. Chem. A*. 2005. Vol. 109, No. 46. P. 10512-10520.
74. Freedman M. L. Polymerization of anion: The hydrolysis of sodium tungstate and of sodium chromate. *J. Amer. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80, No. 9. P. 2072-2076.

75. Tytko K. H., Glemser O. Nachweis von primärer aggregation-producten bei der isopolywolframatebildung. *Z. Naturforsch.* 1970. Vol. B256. P. 429-430.
76. Помогайло А., Джардималиева Г. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. *Издательство: ФИЗМАТЛИТ.* 2009. С. 400.
77. Тачаев М. В., Коноплев В. Е. Комплексные соединения металлов Учебное пособие. М.: ВНИИГуМ имени А.Н. Костякова. 2017. С. 338.
78. Voloshin Y., Belaya I., Krämer R. Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited. *Springer International Publishing.* 2017. P. 47.
79. Lindoy L. F. The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes. *Cambridge Press.* 1989. P. 277.
80. Martell A. E., Hancock R. D. Metal Complexes in Aqueous Solutions. *Springer Science Business Media.* 1996. P. 259.
81. Сид Дж. В., Этвуд Дж. Л. Хелаты. Химическая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия. 1998. Т. 5. С. 224-225.
82. Hua X., Luo F., Luob W. Synthesis and Crystal Structure of a New 3D Copper V-Paradodecatungstate Compound: $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{20}][\text{Cu}(\text{en})_2][\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Z. Naturforsch.* 2009, P. 269-273.
83. Сид Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия. М.: Академкнига. 2007. Т 1. P. 38-41.
84. Сидоров А. И. Молекулярные кластеры металлов и полупроводников: синтез, свойства, применение Учебное пособие. СПб.: Университет ИТМО. 2018. С. 97.
85. Самсонова В. М., Сдобнякова Н. Ю. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Межвузовский сборник научных трудов. Тверь: Твер. гос. ун-т. 2011. С. 284.
86. Gayfulin Y. M., Brylev K. A., Ryzhikov M. R., Samsonenko D. G. Luminescent twelve-nuclear rhenium clusters. *Dalton Trans.* 2019. No. 48. P 12522-12530.
87. Gayfulin Y. M., Ryzhikov M. R., Samsonenko D. G., Mironov Y. V. Electron-rich bioctahedral rhenium chalcogenide clusters $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\mu\text{-S})_3\text{Cl}_6]^{8-}$ and

[Re₁₂CS₁₄(μ-S)₃Br₆]⁸⁻: Synthesis, structure and properties. *Polyhedron*. 2018. Vol. 151. P. 426-432.

88. Tarassoli A., Moafi S. J. Synthesis and characterization of a new binuclear cobalt complex containing μ-acetamido-μ-amido-μ-nitrito-bridged groups via an intramolecular condensation. *Inorg. Chem. Com.* 2003. Vol. 6. P. 423-426. [https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(02\)00799-2](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(02)00799-2)

89. Ларионова О., Фаляхов И., Юсупова Л., Шарнин Г. Химия энергоемких соединений. Книга 2. N-, O-нитросоединения, фуросаны, фуразаны, азиды, diazosоединения. Мин-во образ. И науки России, Казан. нац. исслед. технолог. Ун- - Казань: КНИТУ. 2017. С 376. ISBN: 978-5-7882-1200-5

90. Vafazadeh R., Namazian M., Chavoshiyan M., Willis A. C., Carr P. D. Synthesis, X-ray structural characterization, and DFT calculations of binuclear mixed-ligand copper(II) complexes containing diamine, acetate and methacrylate ligands. *Slovenian Chemical Society*. 2017. Vol 64, No 3. P 3401. <http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2017>.

91. M. Tsutsui. Introduction to Metal π-Complex Chemistry. *Springer Science & Business Media*. 2013. P. 210.

92. Чижов Ю. Электронная структура π-комплексов хрома и железа. Фотоэлектронная спектроскопия и теория функционала плотности. *Lambert Academic Publishing*. 2017. С. 344.

93. Schottel B. L., Chifotides H. T., Dunbar K. R. Anion-π interactions. *Chemical Society Reviews*. 2008. Vol. 37. P. 68-83. doi:10.1039/b614208g.

94. Sundararajan K., Sankaran K., Viswanathan K. S., Kulkarni A. D., Gadre G. R. H-π Complexes of acetylene-ethylene: A matrix isolation and computational study. *J. Phys. Chem.* 2008. Vol. 106, No. 8. P. 1504. doi:10.1021/jp012457g.

95. Yongbo Z., Zhenxing X., Wanzhi C. Dinickel(II) Complexes of Bis(N-heterocyclic carbene) Ligands Containing [Ni₂(μ-OH)] Cores as Highly Efficient Catalysts for the Coupling of Aryl Chlorides. *Organometallics*. 2008. Vol. 27., No. 22. P. 5911. doi:10.1021/om800711g.

96. Schottel B. L., Chifotides H. T., Dunbar K. R. Anion- π interactions. *Chemical Society Reviews*. 2008. Vol. 37., No. 1. P 68-83. doi:10.1039/b614208g.
97. Crabtree R. H. Carbonyls, Phosphine Complexes, and Ligand Substitution Reactions. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals (4th ed.)*. 2005. P. 87-124. doi:10.1002/0471718769.ch4. ISBN 9780471718765.
98. Elschenbroich C. Organometallics. *Weinheim: Wiley-VCH*. 2006. P. 324.
99. Dyson P. J., McIndoe J. S. Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry. *Amsterdam: Gordon & Breach*. 2000. P. 289.
100. Braterman P. S. Metal Carbonyl Spectra. *Academic Press*. 1975. P. 132.
101. Dorfner K. Ion Exchangers. *Walter de Gruyter, Berlin*. 1991. P. 45.
102. Muraviev D., Gorshkov V., Warshawsky A. Ion exchange. *New York Akademiks Press*. 2000. P. 97.
103. Walker G. W., Geue R. J., Sargeson A. M. Surface-active cobalt cage complexes: synthesis, surface chemistry, biological activity, and redox properties. *Behmb. Dalton Trans.* 2003. Vol. 15. P. 2992-3001. <https://doi.org/10.1039/B302230G>
104. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. Пер. с англ. канд. хим. наук И.Н. Марова и Л.П. Казанского. Под ред. чл.-кор. АН СССР Д.И. Рябчикова. М: Мир. 1965. С. 564 .
105. Шлефер Г. Л. Комплексообразование в растворах. Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах. Москва-Ленинград, Химия. 1964. С. 381.
106. Холин Ю. В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков: Фолио. 2000. С. 288 .
108. Мерный С. А., Коняев С. Д., Холин Ю. В. Робастное оценивание параметров в задачах количественного физико-химического анализа. Вестник Харьковского университета. 1998. No. 2. P. 112-120.

109. Pitzer K. S., Mayorga G. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.* 1973. Vol. 77, No. 19. P. 2300-2308.
110. Басоло Ф., Пирсон Р. Механізми неорганічних реакцій. *Москва: Мир.*, 1971. С. 92.
111. Тоуб М., Бердже Дж. Механізми неорганічних реакцій. *Москва: Бином.* 2012. С. 678.
112. Кукушкин Ю. Н. Реакционная способность координационных соединений *Л.: Химия.* 1987. С. 288.
113. Кукушкин В. Ю., Кукушкин Ю. Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. Монография. *Л.: Наука.* 1990. С. 259.
114. Tong L., Chen X.-M. Synthesis of Coordination Compounds and Coordination Polymers. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry.* 2017. P. 189-217.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63591-4.00008-2>

