

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Факультет наук о материалах

**УТВЕРЖДАЮ**  
Зам. декана ФНМ по учебной  
работе  
\_\_\_\_\_/А.В. Кнотько /  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ**

**Наименование дисциплины:**

**Координационная химия**

---

**Уровень высшего образования:**

**магистратура**

---

**Направление подготовки:**

**04.04.02 Химия, физика и механика материалов**

---

**Направленность (профиль)/специализация ОПОП:**

**Фундаментальное материаловедение**

---

**Форма обучения:**

**очная**

---

Рабочая программа рассмотрена и одобрена  
Методической комиссией факультета наук о материалах  
(протокол №\_\_\_\_\_, дата)

Москва 2016

Рабочая программа дисциплины разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки «Химия, физика и механика материалов» (программы бакалавриата, магистратуры, реализуемых последовательно по схеме интегрированной подготовки) в редакции приказа МГУ от \_\_\_\_\_20\_\_ г.

1. Место дисциплины в структуре ОПОП ВО: Вариативная часть, профессиональная подготовка, дисциплина магистерской программы по выбору студентов, курс предназначен для студентов магистратуры факультета наук о материалах **2-го года обучения (3-й семестр)**, курс является обязательным

---

2. Входные требования для освоения дисциплины, предварительные условия (если есть):

Дисциплины и модули профессиональной подготовки бакалавриата

3. Результаты обучения по дисциплине:

*Знать:* общие представления о координационной химии, включая координационную химию редкоземельных элементов и актинидов, а также общие закономерности в изменении химических свойств соответствующих КС

*Уметь:* вычленять главное при проработке соответствующего литературного материала и давать предложения при постановке или рационализации соответствующего эксперимента

*Владеть:* терминологией и техникой проведения простейших оценок и расчетов, например, с использованием круговых термодинамических циклов или теории поля лигандов

4. Объем дисциплины составляет 2 з.е. (72 ак.ч.)

5. Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и виды учебных занятий:

5.1. Структура дисциплины по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и виды учебных занятий (в строгом соответствии с учебным планом)

Вид работы	Семестр				Всего
	3				
<b>Общая трудоёмкость, акад. Часов</b>	72				72
<b>Аудиторная работа:</b>	18				18
Лекции, акад. Часов	18				18
Семинары, акад. Часов					
Лабораторные работы, акад. часов					
<b>Самостоятельная работа, акад. Часов</b>	54				54
<b>Вид итогового контроля (зачёт, экзамен)</b>	Экз.				

5.2. Содержание разделов (тем) дисциплины

### *Раздел I ОБЩИЕ ВОПРОСЫ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ*

#### *Тема 1. Место координационной химии в современной химии*

*Содержание темы:* Терминология химии КС, номенклатура, Координационная теория Вернера, современная классическая теория химического строения, электростатические теории строения КС.

#### *Тема 2. Классификация координационных соединений*

*Содержание темы:* Классификация координационных соединений: по типу центрального атома, по заряду КС, по устойчивости, по характеру координируемых лигандов (ацидокомплексы, гидроксокомплексы, амины и аммиакаты, комплексы с биолигандами, сверхкомплексы), по типу комплексов (алкоголяты, бета-дикетонаты, хелаты, комплексонаты, комплексы с криптандами, краун эфирами, изополи- и тереполисоединения), полядерные комплексы, по характеру

связывания (КС с радикальными лигандами, КС с сигма-связью, ферроцен, аллильные и ареновые комплексы, ацетиленовые комплексы, порфириновые и фталоцианиновые КС – гемоглобин, хлорофилл).

## **Раздел 2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРИ ОПИСАНИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ**

### **Тема 3. Ионно-ковалентные и электростатические представления**

*Содержание темы:* Ионная связь, ковалентная связь, размер ионов, ионные и кристаллические радиусы, концепция эффективного атомного номера, энергии кристаллической решетки, теория отталкивания электронных пар валентной оболочки, алгоритм расчета по теории Гиллеспи, ограничения модели Гиллеспи, достоинства и недостатки электростатических теорий, классическая теория химического строения, постулаты классической теории, критерий существования молекулы, валентность.

### **Тема 4. Квантово-механические модели**

*Содержание темы:* Метод валентных схем (валентных связей), достоинства и недостатки МВС, теория кристаллического поля, предпосылки ТКП, основные положения ТКП, кристаллические» поля, слабое кристаллическое поле, сильное кристаллическое поле, промежуточные поля, энергия стабилизации кристаллическим полем, теория поля лигандов, ковалентность центрального поля, ковалентность ограниченная симметрией, нефелоксетический (nepheloauxetic) эффект, спектрохимический ряд лигандов, модель углового перекрытия, рамки применимости ТКП-ТПЛ, неэмпирические методы

## **Раздел 3. ОБЩИЕ СВОЙСТВА КС**

### **Тема 5. Геометрия и стереохимия координационных соединений**

*Содержание темы:* Изомерия КС: геометрическая, ионная (ионизационная), гидратная (сольватная), координационная, координационная полимерия, структурная (солевая), изомерия координационного положения, конформационная, оптическая изомерия. Оптическая активность и хиральность. Теории стереометрии. Теория Гиллеспи. Геометрия КС и форма полиэдра. Факторы, влияющие на геометрию координационного полиэдра. Строение КС непереходных элементов. Координационные полиэдры запрещенные по симметрии. Эффекты Яна-Теллера, геометрия координационных полиэдров и их форма, факторы, влияющие на строение координационных полиэдров, стерические эффекты, природа центрального атома, природа лиганда, структура координационных соединений непереходных элементов, стереохимически нежесткие комплексы.

### **Тема 6. Устойчивость координационных соединений**

*Содержание темы:* Комплексные соединения в растворах, константы устойчивости, прямая и обратная задачи теории химических равновесий в растворе, константы устойчивости: математическое моделирование, энтальпийный и энтропийный вклады в константы устойчивости, закономерности в устойчивости координационных соединений, редкоземельные элементы, тетрад-эффект, комплексы *d*-переходных и непереходных металлов, внешнесферные катионы и устойчивость твердых комплексных соединений, модель «взаимного влияния», термическая устойчивость комплексных соединений

## **Раздел 4. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КС**

### **Тема 7. Реакционная способность и процессы замещения лигандов**

*Содержание темы:* Общее теоретическое описание химического взаимодействия, свойства потенциальных поверхностей, симметрия и направление реакций; проблема взаимного влияния, определение и терминология, механизм взаимного влияния; кислотно-основные свойства

комплексных соединений, концепция кислот и оснований Льюиса, теория жестких и мягких кислот и оснований, процессы замещения лигандов; лабильность и инертность комплексов, классификация комплексов по механизмам замещения; замещение в квадратных комплексах, замещение в октаэдрических комплексах.

#### **Тема 8. Окислительно-восстановительные реакции**

*Содержание темы:* Классификация окислительно-восстановительных реакций, внешнесферный механизм, теория Маркуса-Хаша, перекрёстное соотношение Маркуса, внутрисферный механизм, скорость лимитируется образованием мостика, скорость лимитируется стадией переноса электрона в мостиковом интермедиате, перенос электрона к мостиковой связи, эффекты взаимного влияния, различие внутри- и внешнесферных механизмов, специальные окислительно-восстановительные реакции; влияние среды на скорость химических реакций, классификация растворителей, координационные свойства растворителей, образование комплексов в растворе, ионизация и диссоциация сольватных комплексов, описание редокс реакций в растворителе, взаимодействие ионов с растворителем, перенос электрона, реакции перезарядки, реакции с изменением координационной сферы, о механизмах гетерогенных реакций, классификация гетерогенных химических реакций, специфика координационных соединений

### **Раздел 5. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ КС**

#### **Тема 9. Стабилизация состояний окисления**

*Содержание темы:* Стабилизационные задачи, стабилизация состояний окисления при координации, растворы: решение прямой задачи стабильности, твёрдое состояние: решение обратной задачи стабильности, специфика «окислительно-восстановительной устойчивости», классификация окислительных состояний, влияние природы центрального иона, влияние природы лигандов, соотношения свойств центрального атома и лигандов, стабилизация состояний окисления кристаллической решеткой; проблема смешанной валентности, классификация смешанновалентных систем, окраска и электронная спектроскопия смешанно-валентных соединений, классическое описание, модели «двух-четырёх состояний», о временах наблюдения и переноса электрона, смешанновалентные кристаллические соединения, волны зарядовой плотности, эффект диспропорционирования электронной плотности в растворах.

#### **Тема 10. Дизайн координационных соединений**

*Содержание темы:* Типы химического дизайна, молекулярное моделирование, квантово-химические неэмпирические методы ССП, полуэмпирические методы ССП, метод молекулярной механики, молекулярный дизайн координационных соединений с органическими лигандами, дизайн в моноядерных системах, дизайн полиядерных систем, молекулярные «библиотеки», супрамолекулярные и координационные соединения, от молекулярного к кристаллохимическому дизайну, принципы самосборки и самоорганизации, дизайн высокотемпературных сверхпроводников, дизайн перовскитоподобных систем, дизайн других твёрдых соединений.

#### **Тема 11. Методические особенности исследования КС**

*Содержание темы:* Общие замечания об использовании физических методов исследования, теоретические проблемы, экспериментальные проблемы, проблемы идентификации и анализа, установление химической индивидуальности комплексов, методические особенности исследования растворных систем, методические особенности исследования твердых комплексов, методы определения состояний окисления центрального иона, химические методы, физические методы идентификации состояний окисления.

**6. Фонд оценочных средств (ФОС, оценочные и методические материалы) для оценивания результатов обучения по дисциплине (модулю).**

6.1. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения текущего контроля успеваемости, критерии и шкалы оценивания (в отсутствие утвержденных соответствующих локальных нормативных актов на факультете)

Контрольные задания по разделу 1:

1. Назовите в соответствии с требованиями современной номенклатуры соединения следующего состава (1)  $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]$ ; (2)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$ ; (3)  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CS})\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2\text{Cl}]$ ; (4)  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{SO}_3]$ ; (5)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_3$ ; (6)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ; (7)  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]$   $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_4$ ; (8)  $[\text{Pt}(\text{py})_4]_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ ; (9)  $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{PtCl}_4]$ .
2. Назовите в соответствии с требованиями современной номенклатуры следующие соединения: (1)  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ , (2)  $[\text{Ru}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}]$ , (3)  $\text{Rb}_3[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8\text{N}]$ , (4)  $\text{Na}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ , (5)  $\text{Cs}_2[\text{Re}_3\text{Cl}_{10}]$ , (6)  $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{PtCl}_2]$ , (7)  $\text{Rb}_4[\text{Ox}_2\text{Co}(\text{OH})_2\text{CoOx}_2]$ , (8)  $\text{Ba}_2[(\text{CO})_2\text{Rh}-\text{Rh}(\text{CO}_3)_2]$ ; (9)  $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{AuP}(\text{phen})_3]$ .
3. Следующим комплексным соединениям припишите химическую формулу: (1) гексахлородиалюминий; (2) октакарбонилдикообальт; (3) бис-циклопентадиенил железа; (4) 14-хлорогексамолибден; (5) тетракарбонилникель; (6) дихлоро-бис-(пиридин) цинк; (7) катион диаква диртути(2+); (8) катион додекахлорогексаниобия(1+); (9) хлорид ( $\mu$ -амидо)-декаамминдикообальта (III) или хлорид ( $\mu$ -амидо)-бис {пентаамминкообальта (III)}; (10) ди( $\mu$ -хлоро)-тетрахлородиалюминий или ди-( $\mu$ -хлоро)-бис(дихлороалюминий); (11) карбидогекса- $\mu$ -карбонил-октакарбонил-полиэдро-гексакообальт(-I)-ион; (12) дифенилацетилен-клозо-тетраakis-(трикарбонилрутений).
4. Опишите получение устойчивых гексамминов на примере соединения Ni(II).
5. Определенный интерес представляют комплексные соединения с ненасыщенными углеводородами. Первым соединением такого типа была так называемая соль Цейзе состава  $\text{KCl}\cdot\text{PtCl}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  (комплекс  $[\text{K}[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}]$ ), полученная в 1827 г при нагревании  $\text{PtCl}_4$  со спиртом с последующим добавлением хлорида калия. Как еще можно синтезировать эту соль?
6. Опишите условия, при которых можно получить  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .
7. Известно, что группа  $\text{NO}_2^-$  удерживается в составе пентаминового радикала более прочно, чем  $\text{NO}_3^-$  или  $\text{Cl}^-$ . Можно ли заменить внутрикомплексно связанный хлор группами  $\text{NO}_2^-$  или  $\text{NO}_3^-$  в соединении  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ?
8. Хлорпентамины на первой стадии аминирования часто образуются в том случае, когда ожидается образование инертных комплексов. Опишите условия, при которых можно получить  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , широко используемый в технологии для отделения родия от других платиновых металлов.
9. При действии на раствор  $\text{CoCl}_2$  аммиака, большого избытка карбоната аммония и просасывая воздух через раствор из него кристаллизуются ромбические таблички карминового цвета валового состава  $\text{CoCO}_3\text{Cl}\cdot 4\text{NH}_3$ . Молярная электропроводность  $\mu \approx 96 \text{ ом}^{-1}\times\text{см}^2 \times \text{моль}^{-1}$  при  $V = 1024 \text{ л}$  и  $t = 25^\circ\text{C}$ . Предложите химические препаративные методы установления состава внутренней координационной сферы этой соли.

Контрольные задания по разделу 2:

1. Оцените силу кулоновского поля вокруг однозарядного иона, как точечного заряда, на расстоянии 10 и 100 Å от центра массы.
2. Рассчитайте кулоновскую энергию взаимодействия однозарядных ионов металла  $\text{M}^+$  и лиганда  $\text{L}^-$  при ступенчатом комплексообразовании и энергию образования комплекса  $\text{ML}_5^{4-}$ , приняв, что расстояния между центрами шарообразных недеформируемых ионов минимальны (в пределе должно быть «касание шаров») и зависят от принятой структуры комплекса.
3. С точки зрения представлений о поляризации ионов объясните причину существования устойчивых твёрдых комплексных соединений состава  $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{CoF}_6]$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{K}^+$ ), хотя твёрдый  $\text{CoF}_4$  не существует.

- Составьте электронные конфигурации по МВС для следующих соединений, укажите тип гибридизации, число спаренных и неспаренных электронов, а также рассчитайте магнитный момент парамагнетиков:  
**(1) Тетрафторборат-ион  $[\text{BF}_4]^-$ . (2) Ион гидроксония. (3) Аммиакат трехвалентного кобальта. (4) Гексацианоферрат(III)-ион. (5) Хромат(VI)-ион. (6) Карбонил никеля  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ . (7) Фторокомплекс титана(III).**
- Установите тип расщепления состояний  $S, P, D, F, G, H, I$  центрального атома в октаэдрическом поле.
- Тетраэдр и куб близко связаны. Действительно, куб можно представить составленным из двух тетраэдров. Определите соотношение между  $10Dq_{\text{tet}}$  и  $10Dq_{\text{cubic}}$  для комплексов одинаковых металла и лигандов.
- Пусть для всех ионов первого переходного ряда имеются кубические комплексы состава  $[\text{ML}_8]^{2+}$ . Какую дополнительную информацию необходимо иметь, чтобы было ясно как ответить на вопрос о возможности существования высоко- и низкоспиновых комплексов?

*Контрольные задания по разделу 3:*

- В 1948 г. Ф.Басоло получил соединения  $\text{Co(III)}$  с азотсодержащим четырехдентатным лигандом *trien*  $[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2]$  и двумя ацидо-ионами ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) общего состава  $[\text{Co}(\text{trien})\text{X}_2]^+$ . Нарисуйте строение возможных стереоизомерных форм.
- Для ионов  $[\text{M}(\text{CN})_8]^{4-}$ ,  $[\text{M}(\text{CN})_8]^{3-}$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ) в твердом состоянии возможны координационные полиэдры со строением архимедовой антипризмы и додекаэдра. В растворах, содержащих ионы  $[\text{M}(\text{CN})_8]^{4-}$  (растворитель – смесь  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CHClF}_2$ ), в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  вплоть до  $-165^\circ\text{C}$  наблюдается только один сигнал. Как это можно объяснить?
- В 1932 г Дрю, Пинкерт, Варлоу и Кокс сообщили о существовании трех твердых изомеров для комплекса состава  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ . Три изомера имели разную растворимость: *cis*-комплекс – 0,2523%, и два других – 0,0366 и 0,0401%. Оцените вероятность этого вывода. Если эти сведения ошибочны, предположите причину возможной ошибки.
- Логарифмы ступенчатых констант образования комплексных аммиакатов никеля составляют:  $\lg K_1 = 2,67$ ,  $\lg K_2 = 2,12$ ,  $\lg K_3 = 1,61$ ,  $\lg K_4 = 1,07$ ,  $\lg K_5 = 0,63$ ,  $\lg K_6 = -0,09$ . (а) Объясните причину систематического уменьшения значений  $\lg K_n$ . (б) Рассчитайте изменение стандартной свободной энергии для реакции образования гексааммиаката и полную константу устойчивости.
- В задании 4 даны ступенчатые константы образования комплексных аммиакатов никеля. Исходя из этих данных определите константы устойчивости системы  $\text{Ni}-\text{NH}_3$  при условии, что в системе содержится двойной избыток молекул аммиака от стехиометрии. Логарифмы ступенчатых констант устойчивости этилендиаминовых комплексов никеля (определены при  $30^\circ\text{C}$ ) составляют:  $\lg K_1 = 7,28$ ,  $\lg K_2 = 6,09$ ,  $\lg K_3 = 4,20$ . Сравните устойчивость этих комплексов и аммиакатов никеля. С чем связаны такие различия?
- (а) Рассчитайте изменение стандартной свободной энергии и изменение энтропии для реакции:  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 3\text{en} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+} + 6\text{NH}_3$ , если для неё известно  $\Delta H^\circ \approx -24$  кДж/моль. (б) Оцените важность энтальпийного и энтропийного факторов в этом процессе. Справочные данные приведены в задании 4.
- Комплексные ацетилацетонаты кобальта и никеля состава  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{X}_3$  ( $\text{M}^{\text{II}}=\text{Co}, \text{Ni}$ ) содержат щелочные катионы, достаточно сильно координированные в структуре. Экспериментальные данные по термическому разложению этих соединений показывают, что при нагревании  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{X}_3$  в вакууме имеют место два процесса, это собственно разложение, а также сублимация комплекса. По ряду  $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  растут температуры сублимации  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{X}_3$  (с  $210^\circ$  до  $260^\circ\text{C}$ ). Температуры разложения (это относится к первой стадии процесса, четко фиксируемой на соответствующих кривых потери массы) возрастают от  $\text{Li}^+$  к  $\text{Na}^+$ , а затем по ряду  $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$  существенно понижаются (с  $318$  до  $285^\circ\text{C}$ ). Объясните такое поведение комплексов  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{X}_3$  при нагревании.
- Комплексные соединения состава  $\text{M}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ) нагревают при  $380^\circ\text{C}$  в течение 1-2 час в условиях, когда (i) возможен отвод вероятных газообразных продуктов термолитиза, (ii) исключаются процессы взаимодействия исходных веществ и продуктов разложения с материалами реактора и газовой фазой внутри него, а также (iii) не происходит каталитических реакций. Спрогнозируйте (а) наиболее вероятную общую схему (число стадий разложения) и тип процесса в предположении, что все соединения разлагаются одинаковым

образом, укажите (б) наиболее термически устойчивое соединение (в) и тенденцию в изменении стабильности соединений в ряду щелочных катионов.

*Контрольные задания по разделу 4:*

1. Выше описан пример оценки механизма по пути наименьшего движения для квадратной молекулы по следующей схеме:  $XY_4 \rightarrow XY_2 + Y_2$ . Для нее предполагается направление наименьшего движения симметрии  $D_{4h} \rightarrow C_{2v}$  при симметрии координаты реакции  $E_u$ . Какой еще тип процесса возможен для аналогичного по симметрии перехода при той же симметрии координаты реакции?
2. Выше описан пример оценки механизма по пути наименьшего движения для лабильного комплекса состава  $[Ni(PR_3)_3(CN)_2]^0$  (низкоспиновая конфигурация  $d^8$ ) по следующей схеме:  $XY_5 \rightarrow XY_4 + Y$  (деформационное колебание симметрии  $E'$ ). Продуктом этого процесса является квадратный комплекс  $[Ni(PR_3)_2(CN)_2]^0$ . Для него дальнейшее разложение предполагает направление наименьшего движения  $D_{4h} \rightarrow C_{2v}$  при симметрии координаты реакции  $E_u$ . Соединение какого состава можно в этом случае ожидать?
3. В соединениях с комплексным катионом  $[Pt(NH_3)_3NO_2]^+$  одна из молекул аммиака легко замещается другими группировками. Используя представления о *трансляции* предскажите результат нагревания твердого нитрита нитротриамминплатины (II)  $[Pt(NH_3)_3NO_2]NO_2$ .
4. С использованием представлений о *трансляции* предскажите результат действия соляной кислоты на хлоротриамминплатохлорид  $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ .

*Контрольные задания по теме 9:*

1. Устойчивость по отношению к отщеплению лиганда при комплексообразовании повышается для соединений элементов в высоких состояниях окисления. Приведите примеры из курса неорганической химии. Объясните этот эффект.
2. В каких комплексах наблюдается повышение окислительно-восстановительной устойчивости низких состояний окисления? Приведите примеры, известные из курса неорганической химии и объясните причину эффекта.
3. Один из примеров стабилизации Pt(II) продемонстрировала А.Д. Гельман, получившая комплексы Pt(II) с этиленом. За счет чего происходит такая стабилизация?
4. Известны значения окислительно-восстановительных потенциалов (относительно водородного электрода) следующих пар:  $[PtX_6]^{2-}/[PtX_4]^{2-}$  при  $X = Cl$   $E^\circ = 0,758$  В, при  $X = Br$   $E^\circ = 0,643$  В, при  $X = SCN$   $E^\circ = 0,468$  В, при  $X = I$   $E^\circ = 0,393$  В; для пар:  $[IrX_6]^{2-}/[IrX_4]^{2-}$  при  $X = Cl$   $E^\circ = 0,986$  В, при  $X = Br$   $E^\circ = 0,947$  В, при  $X = I$   $E^\circ = 0,480$  В. С учетом спектральных данных объясните наблюдаемые тенденции изменения величин  $E^\circ$ ? (Справочные данные: для полосы типа  ${}^1T_1 (d^6)$   $E_{PtCl_6^{2-}} = 26400$   $cm^{-1}$ ,  $E_{PtBr_6^{2-}} = 22500$   $cm^{-1}$ ; для полосы типа  ${}^3A_{2g} (d^8)$   $E_{PtCl_4^{2-}} = 20510$   $cm^{-1}$ ,  $E_{PtBr_4^{2-}} = 19010$   $cm^{-1}$ ).
5. Известны значения окислительно-восстановительных потенциалов (получены при 25°C в 1 н. растворе HCl) следующих пар:  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}/[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$   $E^\circ = 0,600$  В,  $[Pt(NH_3)_3Cl]^{2+}/[Pt(NH_3)_3Cl_3]^{2+}$   $E^\circ = 0,642$  В,  $[Pt(NH_3)Cl_3]^{2+}/[Pt(NH_3)Cl_5]^{2+}$   $E^\circ = 0,695$  В и  $[PtCl_4]^{2-}/[PtCl_6]^{2-}$   $E^\circ = 0,734$  В. Как можно объяснить наблюдаемую тенденцию изменения величин  $E^\circ$ ? Проиллюстрируйте свое заключение спектральными данными для комплексов Pt(IV) состава  $Pt(NH_3)_5Cl^{3+}$  и  $Pt(NH_3)_2Cl_2^{2+}$ . (Справочные данные: энергии полосы типа  ${}^1T_1 (d^6)$  составляют  $E_{Pt(NH_3)_4Cl_2^{2+}} = 29900$   $cm^{-1}$ ,  $E_{Pt(NH_3)_5Cl^{3+}} = 35400$   $cm^{-1}$ ).
6. К середине 1980-х гг было установлено, что в комплексных соединениях переходных металлов в высоких состояниях окисления с органическими лигандами не удается исключить внутримолекулярные окислительно-восстановительные процессы. Это касается и производных редкоземельных элементов, для которых характерны очень высокие окислительно-восстановительные потенциалы пар M(IV)/M(III) (среди РЗЭ минимален потенциал пары Ce(IV)/Ce(III), который составляет 1,77 В, для пар Pr(IV)/

Pr(III), Tb(IV)/Tb(III)  $E^\circ$  оценивается величиной  $\sim 3,0$  В, для сравнения:  $E^\circ_{\text{F}_2/2\text{HF}} \approx 2,9$  В).

Тем не менее, в одной из статей сообщалось, что в комплексах РЗЭ с дифталоцианинами могут существовать ионы M(IV) для La–Lu. Оцените вероятность такой сильной стабилизации ионов M(IV) в указанных системах.

7. Обработка щелочных суспензий гидроксида Tb<sup>III</sup> такими соединениями, как O<sub>3</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, ClO<sup>-</sup> при нагревании, либо действие растворов щелочи на фторокомплексы Tb(IV) сопровождается образованием коричневых осадков гидроксиокомплексов Tb(IV). С учетом сведений задания 6 предложите условия получения гидроксиокомплексов Pr(IV). За счет чего происходит стабилизация высокого состояния окисления празеодима в подобных системах?
8. Г. Брауэр с сотр. (1970-е гг.) показал, что в твердом BaCeO<sub>3</sub> удается стабилизировать примесные ионы Pr(IV), Tb(IV), Nd(IV) и Dy(IV). Получение таких систем проводится в атмосфере кислорода при 1200-1400°C. Предложите механизм такого рода стабилизации.

#### Контрольные задания по теме 10:

1. Попытайтесь воспользоваться приведёнными в тексте библиотеками для оценки пути синтеза призматических и кубических комплексов.
2. Сформулируйте различие между координационными и супрамолекулярными соединениями. Можно ли (если можно, то в каком смысле?) говорить о координационной химии анионов?
3. Насколько вернеровский принцип координации устарел? Может быть действительно следует начать разрабатывать обобщённую координационную химию, распространяющуюся на все виды субстратов: катионы, анионы и нейтральные молекулы? Сделайте собственное заключение.
4. В чём заключается сущность кристаллохимического дизайна?
5. Чем различаются термины «самосборка» и «самоорганизация»? Проиллюстрируйте эти различия на примере медь-оксидных и безмедных ВТСП.
6. Проиллюстрируйте применение приёма самосборки на примерах дендримеров и гигантских палладиевых кластеров.
7. Изложите сущность теорий консервативной и диссипативной самоорганизации.
8. Существует обширный класс молекулярных систем, состоящих из связанных частей, способных вращаться или смещаться друг относительно друга в результате внешнего воздействия – теплового, электрохимического, светового, химического. Относительно недавно стала развиваться идея использования таких систем в качестве молекулярных. Одно из уникальных и, возможно, наиболее значимых направлений – создание устройств хранения и высокоскоростной выдачи информации. В них планируется использовать материалы, механизм записи и поиска в которых основан на оптических, фоторефрактивных или полупроводниковых свойствах. Скорость записи и выдачи информации в оптических голографических устройствах оценивается в 10<sup>9</sup> бит с<sup>-1</sup>; для полупроводниковой памяти – 10<sup>7</sup>–10<sup>8</sup> бит с<sup>-1</sup>; для фоторефрактивной памяти – 10<sup>6</sup> бит с<sup>-1</sup>. Высокоскоростная оптическая запись и поиск осуществлены, например, в запоминающем устройстве на основе Eu<sup>III</sup>. Однако, исследования в этом направлении проводились только с ионами лантанидов Eu(III) и Tb(III). Почему остановились на производном европия? Оцените возможность применения других подходящих материалов.

#### Контрольные задания по теме 11:

1. Перечислите комбинацию химических и физических методов, необходимую для установления химической индивидуальности следующих комплексов: (1) цис-[Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]X; (2) транс-[Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]X; (3) K<sub>2</sub>[Fe(NO)(CN)<sub>5</sub>], (4) K[Os(NO)F<sub>5</sub>], (5) K<sub>4</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>], (6) K[AuF<sub>6</sub>], (7) Cs<sub>2</sub>CeCl<sub>6</sub>. Для этих соединений известен не только валовой химический состав, но и состав внутренней координационной сферы.
2. В оксалатных растворах Pu(III) А.Д. Гельман с сотр. (1957) наблюдали образование следующих комплексных ионов: [Pu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [Pu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>, [Pu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>, [Pu(HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>,

полные константы нестойкости которых составляют  $4,9 \cdot 10^{-10}$ ,  $4,10 \cdot 10^{-10}$ ,  $11,9 \cdot 10^{-11}$  и  $7,1 \cdot 10^{-10}$ . В водных растворах карбоната аммония для первых трех комплексных ионов вычислены следующие полные константы нестойкости:  $11,6 \cdot 10^{-9}$ ,  $5,6 \cdot 10^{-9}$  и  $2,5 \cdot 10^{-9}$ . Рассчитайте энтальпий образования комплексных ионов Pu(III) для реакции:  $\text{Pu}^{3+} + n\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{3-2n}$ .

3. В ранних работах (1920-е-1940-е гг) широко применялось измерение электропроводности комплексных соединений в растворе (метод введен в практику А. Вернером и использовался им при обосновании координационной теории). Принцип метода состоит в том, что устанавливаются некоторые средние цифры, около которых колеблются величины молекулярной электропроводности ( $\mu$ ) соединений, распадающихся на определенное число ионов. В растворах с концентрацией соли 1 моль/V воды (при V=1000 л концентрация составляет  $1 \times 10^{-3}$  моль/л) при 25°C для соединения, распадающегося на два иона, величина молекулярной электропроводности  $\mu \approx 100 \text{ ом}^{-1} \times \text{см}^2 \times \text{моль}^{-1}$ , на три иона –  $\mu \sim 250 \text{ ом}^{-1} \times \text{см}^2 \times \text{моль}^{-1}$ , на четыре и пять ионов  $\mu \approx 400$  и  $500 \text{ ом}^{-1} \times \text{см}^2 \times \text{моль}^{-1}$ , соответственно (для электролитов типа  $\text{M}^+\text{X}^-$ ,  $\text{M}^{2+}\text{X}_2^-$ ,  $\text{M}_2^+\text{X}^{2-}$ ) (если комплексы – сильные электролиты, то величина  $\mu$  – аддитивная сумма подвижностей ионов). Для комплекса  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  V = 1024 л и величина  $\mu \approx 435 \text{ ом}^{-1} \times \text{см}^2 \times \text{моль}^{-1}$ . Интерпретируйте этот результат.
4. Иногда по изменению окраски без применения какой-либо специальной аппаратуры во время химической реакции можно оценить состав внутренней сферы комплекса. Известно, что соль валового состава  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  может существовать в двух формах. Одну из этих модификаций (соль Бэктона) получают сливанием растворов комплексной соли  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  с раствором  $\text{CuCl}_2$ , другая (соль Миллона) – добавлением аммиачного раствора  $\text{CuCl}_2$  (темно-синего цвета) с раствором  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ . Соль Бэктона – желто-бурого цвета, соль Миллона окрашена в темно-фиолетовый цвет. Ориентируясь только по окраске продуктов, интерпретируйте результат.
5. Бэйлару и Пеппарду в 1940 г удалось осуществить реакцию, при которой комплексный ион транс-тетрамминдисульфитокобальтат (III) реагирует с этилендиамином. Перечислите комбинацию химических и физических методов, необходимую для установления химической индивидуальности этого соединения при его получении.
6. Обработка аммиаком (или аминами) тетраацидоплатинатов(II) состава  $\text{K}_2[\text{PtX}_4]$  приводит к образованию диацидодиамминов цис-конфигурации. Перечислите комбинацию химических и физических методов, необходимую для установления химической индивидуальности этих соединений при их получении.
7. Известно, что при «расщеплении» тетраамминов платины(II) состава  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$  образуются диацидодиаммины транс-конфигурации. Перечислите комбинацию химических и физических методов, необходимую для установления химической индивидуальности этих соединений при их получении.
8. А.Д. Гельман обнаружила, что при действии на «соль Цейзе»  $\text{K}[\text{PtEtCl}_3]$  (Et- этилен) аминов (А) образуются продукты состава транс- $[\text{PtEtACl}_2]$  с оппозиционным расположением амина и этилена. Перечислите комбинацию химических и физических методов, необходимую для установления химической индивидуальности этих соединений при их получении.
9. Выделен гидроксокомплекс состава  $[\text{Cr}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{X}$ . Перечислите комбинацию химических и физических методов, необходимую для его идентификации.
10. Получены соединения состава  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{X}]\text{X}_2$  (X = Cl, Br), содержащие во внутренней сфере амидо- группу ( $\text{NH}_2$ ). Перечислите комбинацию химических и физических методов, необходимую для установления химической индивидуальности этих соединений при их получении.

6.2. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения промежуточной аттестации по дисциплине (модулю), критерии и шкалы оценивания (в отсутствие утвержденных соответствующих локальных нормативных актов на факультете)

Экзаменационная оценка ставится на основании выполнения контрольных заданий.

## 7. Ресурсное обеспечение:

### 7.1. Перечень основной и дополнительной литературы

Основная литература:

1. Киселев Ю.М., Добрынина Н. А. «Химия координационных соединений» М. ИЦ. «Академия» 2007, 350 с
2. Киселев Ю.М. «Химия координационных соединений» М. Изд. «ЮРАЙТ» 2014, 630 с

Дополнительная литература

1. Ю.Н. Кукушкин «Химия координационных соединений», М. Высш. Школа, 1985,
2. Ю.Н. Кукушкин «Реакционная способность координационных соединений» Л. Химия 1987,
3. Ю.Н. Кукушкин «Соединения высшего порядка» Л. Химия 1991,
4. «Химия координационных соединений» /под ред. Дж. Бейлара, Д. Буша, пер. под ред. И.И. Черняева, М., ИЛ, 1960
5. И.И. Черняев, Н.Н. Желиговская «Химия комплексных соединений», М. Химия, 1966
6. В.В. Скопенко, А.Ю. Цивадзе, Л.И. Савранский, А.Д. Гарновский «Координационная химия», Киев: ИКЦ «Академкнига», 2007,

### 6.2. Перечень лицензионного программного обеспечения, в том числе отечественного производства (подлежит обновлению при необходимости)

Не требуется

### 6.3. Описание материально-технического обеспечения.

аудитория с доской, компьютерный проектор

### 8. Соответствие результатов обучения по данному элементу ОПОП результатам освоения ОПОП указано в Общей характеристике ОПОП.

### 7. Разработчик (разработчики) программы.

д.х.н. Ю.М. Киселев