

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук

Химическое отделение

**КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ.  
ЗАДАЧИ И СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Учебно-методический комплекс

Курс 3-й, VI семестр

Новосибирск  
2013

Учебно-методический комплекс адресован в первую очередь студентам-химикам 3-го курса факультета естественных наук НГУ (в рамках курса «Координационная химия»). Комплекс содержит программу курса задачи для семинаров и самостоятельной работы, а так же необходимые справочные материалы. Может быть полезным для студентов и аспирантов других вузов химического профиля.

Составители

М. Н. Соколов, А. Л. Гушин,  
П. А. Петров, Д. Г. Самсоненко

Учебно-методический комплекс разработан в рамках Программы развития НИУ-НГУ.

© Новосибирский государственный  
университет, 2013

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Организационно-методический раздел.....	5
1. Цели освоения дисциплины .....	6
2. Место дисциплины в структуре ООП.....	6
3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины «Координационная химия».....	7
4. Структура и содержание дисциплины.....	8
Программа курса лекций .....	9
I. Введение в координационную химию .....	9
II. Металлоорганические и элементоорганические соединения.....	10
III. Соединения со связями металл-металл и кластерные соединения.....	10
IV. Механизмы реакций комплексных соединений .....	10
V. Активация и реакции лигандов на одном и нескольких металлических центрах. Примеры катализа с участием комплексов переходных металлов .....	11
VI. Бионеорганическая химия и комплексы в медицине .....	11
5. Образовательные технологии.....	11
6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины .....	12
Рекомендованная литература .....	13
Примеры контрольных работ .....	13
Вопросы для подготовки к экзамену .....	15
7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины... ..	18
8. Материально-техническое обеспечение дисциплины.....	19
9. Вопросы и задания .....	21
I. Классическая координационная теория .....	21
Изомерия.....	21
Теория кристаллического поля, теория поля лигандов, эффект Яна–Теллера .....	22
Физические методы исследования координационных соединений .....	24
II. Металлоорганическая химия .....	25
Переходные элементы .....	25
Элементы главных подгрупп .....	30
III. Подсчет валентных электронов .....	32
IV. Механизмы реакций, металлокомплексный катализ .....	38
Механизмы реакций замещения и окисления-восстановления .....	38
Реакционная способность лигандов. Катализ комплексами переходных металлов .....	42

Приложения.....	48
I. Список сокращений и условных обозначений .....	48
II. Таблицы и рисунки .....	49

## Организационно-методический раздел

Дисциплина «Координационная химия» является частью химического цикла ООП по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ». Дисциплина реализуется на Факультете естественных наук Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования Новосибирский государственный университет (НГУ) кафедрой неорганической химии.

Содержание дисциплины включает рассмотрение следующих разделов: электронное строение координационных соединений, механизмы реакций и устойчивость комплексных соединений, соединения со связями металл-металл и кластерные комплексы, металлоорганические соединения, металлокомплексный катализ, комплексы биологии и медицине.

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника общекультурных компетенций: ОК-6, ОК-9, ОК-13, ОК-15 профессиональных компетенций: ПК-2, ПК-3, ПК-4, ПК-8.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: лекции, семинарские занятия, контрольные работы, консультации, самостоятельная работа студента.

Результатом прохождения дисциплины является итоговая оценка по пятибалльной шкале (экзамен).

Программой дисциплины предусмотрены следующие виды контроля:

Текущий контроль. Формой текущего контроля при прохождении дисциплины «Координационная химия» является написание контрольных работ.

Для того, чтобы быть допущенным к экзамену, студент должен написать на положительные оценки две контрольные работы.

В случае отсутствия на контрольной работе по уважительной причине (наличие медицинской справки) контрольную работу можно переписать в течение недели от окончания срока действия справки.

В зависимости от результатов работы в течение семестра студент имеет право на получение оценки без экзамена (оценки-«автомата»). Для этого он должен набрать по системе назначения баллов за результаты контрольных работ не менее 75 % от максимально возможной суммы баллов

Итоговый контроль. Итоговую оценку за семестр (положительную или неудовлетворительную) студент может получить на экзамене в конце семестра.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетные единицы, 108 академических часа. Программой дисциплины предусмотрены 30 часов лекционных и 15 часов семинарских занятий, 9 часов на контрольные работы и экзамен, а также 54 часа самостоятельной работы студентов.

## 1. Цели освоения дисциплины

Дисциплина «Координационная химия» имеет своей целью усвоение фундаментальных знаний в области современной координационной химии и представлений о ее тесной взаимосвязи с органической химией, катализом, биохимией. Задача дисциплины – показать современные взгляды на координационные соединения, взаимосвязь строения и типов реакционной способности координационных соединений, а также области возможного применения.

Курс координационной химии входит в список стандартных химических курсов, предлагаемых университетами Европы и США, а также в ряде ведущих вузов России, таких как МГУ и СПбГУ. Построение курса отражает современный уровень, на который вышла координационная химия во второй половине XX в., и не может рассматриваться как простое продолжение неорганической химии. В соответствии с этим мы отказались от рассмотрения координационной химии отдельных элементов, но стремились подчеркнуть междисциплинарную роль предмета. В курсе вводятся понятия о новых типах химических связей ( $\pi$ -комплексы, связи металл–металл, гидридные комплексы, агостические взаимодействия), рассматривается химия металлоорганических соединений и роль координационных соединений в органическом синтезе (что особенно важно с учетом отсутствия курса по химии металлоорганических соединений в НГУ и позволяет использовать и активировать знания студентов по органической химии, приобретенные на 2-м курсе), а также бионеорганическая химия (с точки зрения влияния координационного окружения на реакционную способность), что удачно дополняет параллельно читаемый курс биохимии. В теоретическом отношении курс строится на широком использовании метода молекулярных орбиталей и теории поля лигандов, что обеспечивает его взаимодополняемость с курсом «Строение вещества».

## 2. Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Координационная химия» является частью химического цикла ООП по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ», уровень подготовки – «бакалавр».

Дисциплина «Координационная химия» опирается на следующие дисциплины данной ООП:

- Мат. анализ;
- Высшая алгебра (линейная алгебра, аналитическая геометрия);
- Физика (электромагнитное излучение, кулоновское взаимодействие, дифракция);

- Неорганическая химия (строение и свойства атомов, периодический закон, строение молекул, теория химической связи, стереохимия);
- Физическая химия (природа химической связи в молекулах и кристаллах, химическая термодинамика, фазовые диаграммы);
- Органическая химия (классификация и номенклатура соединений, строение молекул, изомерия);
- Строение вещества (электронные конфигурации атомов и ионов, гибридизация, электронные переходы);

Результаты освоения дисциплины «Координационная химия» используются в следующих дисциплинах данной ООП:

- Избранные главы металлоорганической химии;
- Строение неорганических веществ;
- Функциональные материалы;
- Физические методы исследования твердых тел;
- Катализ.

### **3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины «Координационная химия»**

- **Общекультурные компетенции:**
  - использование основных законов естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применение методов математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (**ОК-6**);
  - владение основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации, навыки работы с компьютером как средством управления информацией (**ОК-9**);
  - настойчивость в достижении цели с учетом моральных и правовых норм и обязанностей (**ОК-13**);
  - способность в условиях развития науки и техники к критической переоценке накопленного опыта и творческому анализу своих возможностей (**ОК-15**)
- **Профессиональные компетенции:**
  - владение основами теории фундаментальных разделов неорганической, органической, физической химии (**ПК-2**);
  - способность применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных (**ПК-3**);

- навыки химического эксперимента, основных синтетических и аналитических методов получения и исследования химических веществ и реакций (ПК-4);
- владение методами регистрации и обработки результатов химически экспериментов (ПК-8).

**В результате освоения дисциплины обучающийся должен:**

- *иметь представление* о различных классах координационных соединений (КС), типах связывания металл–лиганд, причинах устойчивости / неустойчивости, инертности и лабильности КС, закономерностях образования связей металл–металл, способах активации лигандов при координации;
- *знать* теорию поля лигандов, закономерности устойчивости КС в зависимости от природы металла и лиганда, основные типы механизмов реакции замещения и электронного переноса в КС и их связь с электронной конфигурацией, основные классы МОС переходных металлов и основные типы их реакционной способности, способы активации лигандов при координации, взаимосвязь структуры соединений со связями металл–металл с электронным строением;
- *уметь ориентироваться* в современной координационной химии на уровне понимания основных проблем, решаемых этой наукой.

#### 4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетные единицы, всего 108 академических часа.

№ п/п	Раздел дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу студентов и трудоемкость (в часах)						Формы текущего контроля успеваемости (по неделям семестра) Форма промежуточной аттестации (по семестрам)
				Лекция	Семинарские занятия	Контр. работа	Домашние задания	Самост. работа	Экзамен	
1	Введение в координационную химию	6	1–2	4	2			4		



2	Металлоорганические комплексы <i>d</i> -элементов	6	3–5	6	4			5		
3	Соединения со связями металл-металл и кластерные соединения	6	6–8	6	3	2		5		<b>Контрольная работа 1</b>
4	Механизмы реакций комплексных соединений	6	9	2	2			4		
5	Активация и реакции лигандов на одном и нескольких металлических центрах. Примеры катализа с участием комплексов переходных металлов	6	10–11	4	2			5		
6	Элементоорганические соединения <i>s</i> - и <i>p</i> -элементов	6	12–13	4	2			4		
7	Бионеорганическая химия и комплексы в медицине	6	14–15	4		2		4		<b>Контрольная работа 2</b>
		6						23	5	<b>Экзамен</b>
	<b>Итого</b>			<b>30</b>	<b>15</b>	<b>4</b>		<b>54</b>	<b>5</b>	

## Программа курса лекций

### I. Введение в координационную химию

Современные подходы к описанию связи в комплексных соединениях (КС). Спектрохимический ряд, высоко- и низкоспиновые комплексы;  $\pi$ -донорные и  $\pi$ -акцепторные лиганды. Стереохимия координационных соединений. Координационная ненасыщенность. Стереохимическая жесткость. Эффекты Яна–Теллера. Типы лигандов. Образование и стабильность КС в растворах. Ряд Ирвинга–Вильямса, концепция ЖМКО. Энтропийный и энтальпийный вклады. Хелатный, макроциклический и

криптантный эффекты. Стабилизация необычного координационного окружения и необычных степеней окисления при координации. Принципы подбора оптимальных лигандов.

## **II. Металлоорганические и элементоорганические соединения**

Карбонильные комплексы. Аналоги карбонильных комплексов (комплексы с  $\text{NO}^+$ ,  $\text{CS}$ ,  $\text{RNC}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CN}^-$ ). Алкильные, винильные, ацетиленидные и арильные комплексы. Карбеновые и карбиновые комплексы. Олефиновые и ацетиленовые комплексы. Аллильные и диеновые комплексы. Циклопентадиенильные комплексы, металлоцены. Ареновые, циклогептатриеновые и циклооктатетраеновые комплексы. Изоглобальные фрагменты.

Металлоорганические соединения элементов главных подгрупп. Кремнийорганические соединения, в том числе со связями  $\text{Si}-\text{Si}$  и  $\text{Si}=\text{Si}$ . Особенности химии элементоорганических соединений  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$ .  $\text{P}_4$  и полифосфиды как лиганды, кратные связи фосфор–углерод. Кратные связи с участием атомов тяжелых непереходных элементов. Органические производные инертных газов.

## **III. Соединения со связями металл-металл и кластерные соединения**

Связь металл-металл. Соединения с кратными связями металл-металл. Кластеры, их классификация по нуклеарности и геометрии. «Магические» числа кластерных валентных электронов и устойчивость кластеров: правило эффективного атомного номера, правила Уэйда–Мингоса. Бораны и карбораны. Кластеры в интерметаллидах, анионы Цинтля. Полиядерные карбонилы. Низшие галогениды и халькогениды. Особенности координации лигандов на нескольких металлических центрах в кластерных соединениях. Реакционная способность кластерных соединений: реакции замещения лигандов; окислительно-восстановительные реакции без перестройки кластерного остова; перенос электронов, сопровождающийся изменением кластерного остова. Деградация и достройка кластерного остова. Гигантские кластеры, закономерности строения и методы синтеза. Наночастицы. Кластерные материалы.

## **IV. Механизмы реакций комплексных соединений**

Механизмы реакций замещения для комплексов с КЧ 4–6. Интермедиаты и переходные состояния. Диссоциативный, ассоциативный, обменный механизмы. Инертность и лабильность. Факторы, определяющие скорость и механизм реакций замещения. Роль растворителя. Трансвлияние, термо-

динамический и кинетический аспекты. Окислительно-восстановительные реакции. Внутрисферный и внешнесферный процессы переноса электрона. Влияние электронной конфигурации металла и координационной сферы на скорость процесса. Уравнение Маркуса.

#### **V. Активация и реакции лигандов на одном и нескольких металлических центрах. Примеры катализа с участием комплексов переходных металлов**

Активация малых неорганических молекул ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ) при координации. Темплатный эффект. Реакции сборки на «матрицах». Стехиометрические и каталитические реакции. Металлокомплексный катализ. Гидрирование алкенов (катализатор Вилкинсона). Энантиоселективное гидрирование прохиральных алкенов. Гидроформилирование. Процесс Монсанта. Ваккер-процесс (окисление олефинов). Полимеризация алкенов. Метатезис олефинов. Реакции сочетания.

#### **VI. Бионеорганическая химия и комплексы в медицине**

Металлы как структурные элементы. Металлоцентры как кислоты Льюиса (гидролазы и др.). Активация и транспорт кислорода. Окислительные процессы. Биометаллоорганическая химия. Перенос электронов, ферредоксина. Нитрогеназы. Соединения металлов в медицине. Радиофармацевтика, комплексы технеция и рения. Регуляторы NO. Фотодинамическая терапия. Противораковые препараты. Соединения золота и висмута. Рентгеноконтрастные вещества. Контрастные вещества для магнитно-резонансной томографии.

### **5. Образовательные технологии**

Виды/формы образовательных технологий. Преподавание курса ведется в виде чередования лекций и семинарских занятий. Семинарские занятия в основном построены на практическом усвоении лекционного материала: студентам предлагаются задачи или упражнения различной сложности по соответствующим разделам курса. Решаемые студентами задачи охватывают не только текущую, разбираемую в настоящее время на лекциях тему, но содержат элементы предыдущих тем, что помогает более прочному усвоению знаний. Имеется также задачи, в которых комбинируются мотивы нескольких тем курса.

Каждое семинарское занятие содержит элементы диалога преподавателя со студентами, поскольку каждый из участников – студенты или препода-

даватель имею право задавать вопросы в ходе решения задачи и участвовать в ее разборе. Таким образом, на семинарских занятиях реализуется интерактивная форма обучения.

В случае возникновения у студента трудностей с усвоением лекционного материала или решением задач предусмотрены также индивидуальные занятия во внеучебное время.

Стоит отметить, что все преподаватели курса являются действующими специалистами в области неорганической и координационной химии. В связи с этим студентам часто предлагается решать не умозрительные шаблонные задачи, а задачи, построенные на реальных объектах, приближенных к практике научных исследований.

#### **6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.**

Формой текущего контроля при прохождении дисциплины «Основы кристаллохимии» является написание контрольных работ.

Для того, чтобы быть допущенным к экзамену, студент должен написать на положительные оценки две контрольные работы.

В случае отсутствия на контрольной работе по уважительной причине (наличие медицинской справки) контрольную работу можно переписать в течение недели от окончания срока действия справки. Время и место обговаривается отдельно с преподавателем.

Контрольная работа	Тема
КР 1	Четыре задачи на тему электронного строения комплексных соединений, правила 18 электронов, химии карбонильных комплексов.
КР 2	Четыре задачи на тему химии кластерных соединений, металло- и элементоорганических соединений.

В зависимости от результатов работы в течение семестра студент имеет право на получение оценки без экзамена (оценки-«автомата»). Для этого он должен набрать по системе назначения баллов за результаты контрольных работ не менее 75 % от максимально возможной суммы баллов. Каждая контрольная работа оценивается в 100 баллов максимум. Набор от 75 до 85 % баллов влечет оценку «хорошо», 85 % и выше – «отлично».

Итоговую оценку за семестр (положительную или неудовлетворительную) студент может получить на экзамене в конце семестра.

Учебно-методическое обеспечение дисциплины. При подготовке к лекциям и семинарам студенты могут использовать рекомендованные преподавателем литературные источники и Интернет-ресурсы, а также любую доступную справочную литературу.

### Рекомендованная литература

1. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987.
2. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия (2 т.). М.: Мир, 2004.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Ч. 3: Химия переходных элементов.
4. Гринвуд Н., Эршно А. Химия элементов. Т. 2. М.: БИНОМ, 2008.
5. Третьяков Ю. Д., Мартыненко Л. И., Григорьев А. Н., Цивадзе А. Ю. Неорганическая химия. Химия элементов (в 2 книгах). М.: Химия, 2001.
6. М.Н. Соколов, Д.Г. Самсоненко. Координационная химия. Часть II: Металлоорганические соединения, катализ с участием комплексов переходных металлов, кластерные соединения. Новосибирск: НГУ, 2011.

### Примеры контрольных работ

#### КР1:

1. (28 баллов) Определите конфигурацию (в соответствующей форме:  $t_{2g}^m e_g^n$  или  $e^m t_2^n$ ), ЭСПЛ в величинах  $\Delta_o$  или  $\Delta_T$  и P (где это требуется), число неспаренных электронов и спин-составляющую магнитного момента для каждого из следующих комплексов: а)  $[\text{Re}(\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2)_2\text{Cl}_2]^+$ ; б)  $[\text{Co}(\text{py})_6]^{3+}$  (py = пиридин); в)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ; г)  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ . Следует ли ожидать сильного искажения координационного полиэдра за счет эффекта Яна–Теллера в каждом из этих случаев?

2. (21 балл) На основании правила 18 электронов определите кратность связи металл–металл в следующих соединениях (подтвердите расчётами). Изобразите их структурные формулы.

- а)  $[\{\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{Cl}\}\{\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\}(\mu\text{-Cl})_3]$ ;
- б)  $[\{\text{CpNb}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-SMe})_2]$ ;
- в)  $[\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_3(\mu_3\text{-PH})_2]$ .

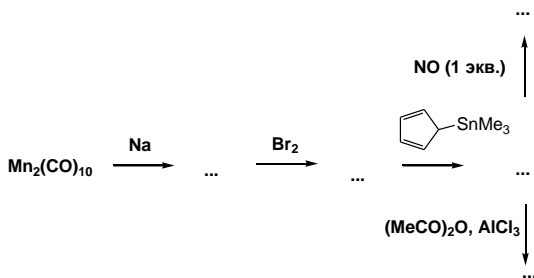
3. (21 балл) Предложите строение следующих комплексов, отвечающих правилу 18 электронов (подтвердите расчётами). Укажите гаптическую органических лигандов по отношению к каждому атому металла.

- а)  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2)(\text{CHPh})(\text{PMe}_3)]$ ;

б)  $[\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}\{\text{CpFe}\}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_5\text{H}_4)]$  (лиганд  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_5\text{H}_4$  содержит два цикла: 6- и 5-членный);

в)  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{O})]$  (лиганд  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}$  содержит сопряжённые 5- и 6-членные циклы с общим ребром; кислород входит в кетонную группу 5-членного кольца; лиганд содержит только одну плоскость симметрии).

4. (30 баллов) Заполните пропуски в следующей цепочке превращений:



КР2:

1. (24 балла) Предложите строение металлоостова в следующих кластерных комплексах, ответ подтвердите расчётами:

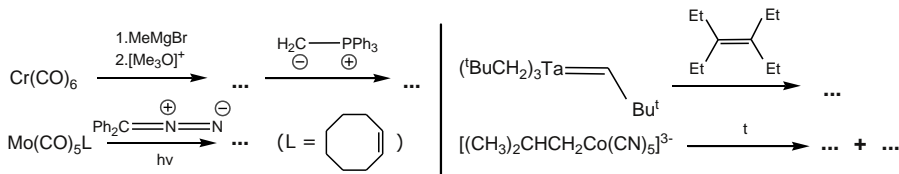
- а)  $[\text{Ir}_4\text{Fe}(\text{CO})_{13}]^{2-}$ ; б)  $[\text{Fe}_3\text{Rh}(\text{CO})_{16}(\mu_6\text{-C})]^-$ ;  
 в)  $[\text{Ru}_8(\text{CO})_{22}(\mu_8\text{-P})]^-$ ; г)  $[\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_2\{\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{CO})_2(\mu_3\text{-S})_2]$ .

2. (24 балла) Укажите, к какому типу (*клязо-*, *нидо-* или *арахно-*) относятся следующие кластеры, ответ подтвердите расчётами:

- а)  $[\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}(\text{BMe})_3(\text{NMe})_3]$ ; б)  $[(\text{InR})_4\text{S}]$  ( $\text{R} = \{\text{Me}_3\text{Si}\}_3\text{C}$ );  
 в)  $[\{\text{Ir}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_2\}\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}\text{B}_6\text{CH}_7]$ ; г)  $[\{\text{Ru}(\text{PhCH}_3)\}\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{BH}_3]$ .

3. (18 баллов) Определите кратность связи металл–металл в следующих биядерных комплексах: а)  $[\text{Cr}_2\{\text{MeC}(\text{O})\text{NR}\}_4]$  ( $\text{R} = n\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ), б)  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SCH}_2\text{Ph})(\mu\text{-MeCOO})(\text{NTol})_2\{(\text{EtO})_2\text{PS}_2\}_2]$  ( $\text{Tol} = n\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ), в)  $[\text{W}_2(\mu\text{-Se})(\mu\text{-SePh})_2\text{Cl}_6]^{2-}$ .

4. (34 балла) Заполните пропуски в следующих цепочках превращений:



## Вопросы для подготовки к экзамену

1. Определите понятия координационного числа, донорного атома, дентатности лиганда, гаптической лиганда, внутренней координационной сферы, внешней координационной сферы, комплекса, координационно-го соединения, координационного полиэдра,  $\pi$ -лиганда.
2. Приведите примеры следующих типов комплексов: ацидокомплексы, аминоккомплексы, гидроксокомплексы, хелаты, внутрикомплексные соединения, комплексы с макроциклическими лигандами, криптаты, комплексы с краун-эфирами, подандами, порфиринами, фталоцианинами, полядерные комплексы.
3. Приведите примеры дитопных и тритопных лигандов.
4. Назовите характерные координационные полиэдры для комплексов с координационными числами 4, 5, 6, 7, 8, 12.
5. Какие изомеры возможны для комплексов, содержащих моно-(ab), би-(cc) и тридентатные (ccc) лиганды: состава  $Ma_2b_2$ ;  $Ma_2b_4$ ,  $Ma_3b_3$ ,  $Ma_4cc$ ,  $Ma_2(cc)_2$ ,  $Maб(cc)_2$ ,  $M(cc)$ ,  $Ma_3(ccc)$ ,  $M(ccc)_2$ ?
6. Охарактеризуйте структурную (связевую) изомерию. Приведите примеры амбидентных лигандов.
7. Что такое изомерия координационного положения?
8. Конформационная (аллогональная, политопическая изомерия). Какие факторы ее определяют? Приведите примеры.
9. Дайте характеристику оптической изомерии. Что такое энантиомер, хиральность, конфигурация, конформация, хиральность?
10. Сформулируйте правило трансвлияния, правило Пейроне, правило Йергенсена, приведите примеры синтеза изомеров разнолигандных комплексов с использованием правила транс-влияния.
11. Чем отличается кинетический и термодинамический аспекты трансвлияния (транс-эффекта)? Что такое цисвлияние?
12. Какие факторы влияют на геометрию координационных полиэдров? В чем заключается эффект Яна – Теллера? Что такое структурная жесткость?
13. Каковы основные положения модели Киперта и метода молекулярной динамики?
14. Определите понятия: высокоспиновый комплекс, низкоспиновый комплекс. Как связан магнитный момент комплексов с электронной конфигурацией центрального атома? Приведите примеры комплексов, в которых спиновое состояние зависит от температуры.
15. Объясните немонокотное изменение энергии образования аквакомплексов ионов 3d-переходных металлов

16. Объясните чрезвычайную редкость комплексов Cu(II) с координацией в виде правильного октаэдра. Почему для КЧ = 4 Co(II) предпочитает тетраэдрические, а Pt(II) – квадратные комплексы?
17. Приведите примеры стабилизации необычных степеней окисления в комплексах. Какие электронные конфигурации ионов d- и f-элементов являются наиболее устойчивыми?
18. В чем заключается специфика твердого состояния при анализе редокс-устойчивости твердых координационных соединений?
19. Приведите примеры влияния релятивистских эффектов на строение и свойства координационных соединений.
20. Сформулируйте принцип изоэлектронной и изолобальной аналогии.
21. Каковы особенности строения  $\pi$ -комплексов? Опишите модель  $\pi$ -дативного взаимодействия.
22. Что такое синергетический эффект?
23. Что такое конический угол (угол Толмена)?
24. Что такое дельтаэдрические кластеры? Конденсированные кластеры? В чем разница между клозо, нидло, арахо и гифоструктурами?
25. Что такое окислительное присоединение и восстановительное элиминирование?
26. Какие заместители стабилизируют  $\sigma$ -связь металл – углерод?
27. Что такое  $\beta$ -элиминирование,  $\alpha$ -элиминирование, восстановительное элиминирование?
28. Приведите примеры клиновидных сэндвичевых, полусэндвичевых, многопалубных сэндвичевых комплексов.
29. Что такое лигандное дерево Кинга? Возможна ли координация метиленициклопропена по  $\eta^4$ -типу? Координация диметиленциклопропена по  $\eta^5$ -типу?
30. В каких случаях изменяется гапичность лиганда?
31. Как зависит устойчивость комплексов от свойств центрального атома и донорного атома?
32. Что такое хелатный эффект? Макроциклический эффект? Криптаный эффект?
33. Приведите примеры параметров, используемых для характеристики донорно-акцепторных свойств растворителей. Как определяют донорное число растворителей?
34. Как влияет растворитель на состав и устойчивость комплексов?
35. Опишите закономерности в устойчивости комплексных соединений редкоземельных элементов. Чем объясняется «гадолиниевый излом», тетрад-эффект?
36. Что такое концепция жестких и мягких кислот и оснований?
37. Дайте определение лабильности.



38. Охарактеризуйте возможные механизмы замещения лигандов в растворах комплексов: ассоциативный, диссоциативный, синхронно-ассоциативный, синхронно-диссоциативный. Как их различить?
39. Как часто встречается диссоциативный механизм в реакциях замещения в квадратных комплексах?
40. Какое значение имеет координационное число 5 при интерпретации данных по кинетике замещения лигандов в комплексах?
41. Приведите примеры влияния электронной конфигурации и заряда центрального атома на механизм реакций замещения. Почему обмен в координационной сфере  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$  происходит гораздо быстрее, чем у  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ?
42. Приведите примеры влияния реакций растворителя на механизм реакций замещения. Как влияет размер лигандов на механизм реакций замещения?
43. Что такое нуклеофильность?
44. Охарактеризуйте возможные механизмы окислительно-восстановительных реакций координационных соединений. Как их различить? Назовите необходимое и достаточное условие реализации внутрисферного механизма.
45. Какие реакции называют комплементарными и некомплементарными, одноэлектронными и двухэлектронными?
46. Перечислите факторы, влияющие на скорость редокс-реакций.
47. Как влияют галогенид-ионы и растворители на механизм переноса электрона в реакции окисления акваиона  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ионом  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ?
48. Приведите примеры реакций металлокомплексного катализа в следующих технологически важных процессах: гидрокрекинг алканов; изомеризация алканов; дегидрирование алканов в алкены; окисление алканов; окисление алкенов; изомеризация алкенов; полимеризация алкенов; метатезис алкенов, гидроформилирование алкенов; циклизация алкинов.
49. Что такое асимметрическое гидрирование? Что такое энантиомерный избыток?
50. Что такое процесс Фишера – Тропша?
51. Что такое протеин, металлопротеин, апопротеин?
52. Что такое ферритин, трансферрин, сидерофоры?
53. Дайте характеристику гемового и негемового железа.
54. Каково участие  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{4+}$  в процессах дыхания и окисления?
55. Что такое металлотионеины?
56. Чем отличаются гемоцианин и гемэритрин? Гемоглобин и миоглобин?
57. Что такое рубредоксин и ферредоксин?
58. Что такое: а) цитохром; б) цитохром С; в) цитохром С оксидаза?

59. Какой металл входит в состав ферментов карбоангидразы, карбокси-пептидазы, алкогольдегидрогеназы?
60. Назовите типы медьсодержащих ферментов.
61. В состав каких ферментов входят никель, кобальт, молибден?
62. Какова степень окисления кобальта в алкилкобаламинах? Каковы возможные пути разрыва связи кобальт – углерод и электронное состояние кобальта в продуктах таких реакций?
63. Почему  $\text{Co}^{2+}$  используют как зонд при изучении цинксодержащих ферментов?
64. Каковы формы существования  $\text{Ca}^{2+}$  *in vivo*? Что такое «редкоземельный зонд»?
65. Какие лекарственные препараты содержат платину? Как они действуют?
66. Приведите примеры использования комплексных соединений в аналитической химии (спектрофотометрия, гравиметрия, экстракция).
67. Какие комплексы используют для разделения платиноидов?
68. Какие комплексы используют для приготовления и переработки ядерного горючего?
69. Какие комплексы используют для разделения редкоземельных элементов?
70. Приведите примеры летучих координационных соединений.
71. Какие свойства координационных соединений используют в сенсорных технологиях?
72. Приведите примеры использования координационных соединений в медицине.
73. Приведите примеры комплексных соединений, в которых осуществляется фотоперенос электрона и энергии.

## **7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины**

### ***а) основная литература:***

1. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987.
2. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия (2 т.). М.: Мир, 2004.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Ч. 3: Химия переходных элементов.
4. Гринвуд Н., Эршно А. Химия элементов. Т. 2. М.: БИНОМ, 2008.
5. Третьяков Ю. Д., Мартыненко Л. И., Григорьев А. Н., Цивадзе А. Ю. Неорганическая химия. Химия элементов (в 2 книгах). М.: Химия, 2001.

6. Соколов М. Н., Самсоненко Д. Г. Координационная химия. Часть II: Металлоорганические соединения, катализ с участием комплексов переходных металлов, кластерные соединения. Новосибирск: НГУ, 2011.

***б) дополнительная литература:***

1. Скопенко В. В., Цивадзе А. Ю., Савранский Л. И., Гарновский А. Д. Координационная химия. М.: Академенига, 2007.
2. Киселев Ю. М., Добрынина Н. А. Химия координационных соединений. М.: Академия, 2007.
3. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М., Высшая школа, 1985.
4. Неорганическая химия: В 3-х т. / А. А. Дроздов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов и др. М.: Академия, 2006, Т. 3. Кн. 1, 2: Химия переходных элементов.
5. Губин С.П. Химия кластеров. М.: Наука, 1987.
6. Губин С. П. Шульпин Г. Б. Химия комплексов со связями металл-углерод. Новосибирск: Наука. Сиб. Отд-ние, 1984.
7. Тоуб М. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1975.
8. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987.
9. Кукушкин В.Ю., Кукушкин Ю.Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. Л.: Наука, 1990.
10. Киперт Д. Неорганическая стереохимия, М.: Мир, 1985.
11. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций, М.: Мир, 1971.
12. Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов (2 т.). М.: Мир, 1989.
13. Грин М. Металлоорганические соединения переходных элементов. М.: Мир, 1972.
14. Лэнгфорд К., Грей Г. Процессы замещения лигандов. М.: Мир, 1975.
15. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976.

***в) Интернет-ресурсы:***

1. Слайды лекций. – <http://icchair.niic.nsc.ru/files.shtml>.
2. Примеры контрольных работ. – <http://icchair.niic.nsc.ru/files.shtml>.

**8. Материально-техническое обеспечение дисциплины**

- В качестве технического обеспечения лекционного процесса используется ноутбук, мультимедийный проектор, доска.

- Для демонстрации иллюстрационного материала используется программа Microsoft Power Point.
- Проведение контрольных работ и экзамена обеспечивается печатным раздаточным материалом.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО с учетом рекомендаций ПООП ВПО по направлению «020100 ХИМИЯ», а также в соответствии с Образовательным стандартом высшего профессионального образования, принятым в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования Новосибирский государственный университет.

## 9. Вопросы и задания

### I. Классическая координационная теория

#### Изомерия

1.1. Напишите структурные формулы всех изомеров для следующих комплексов: а)  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{ox})]^+$ ; б)  $[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ; в)  $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ; г)  $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$ ; д)  $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^{2+}$ ; е)  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ; ж)  $[\text{Ru}(\text{py})_3\text{Cl}_3]$ ; з)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]^+$ ; и)  $[\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3]$ ; к)  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{en})_2]^+$ .

1.2. Изобразите все геометрические изомеры октаэдрического комплекса  $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$  (А, В, С – монодентатные лиганды). Укажите среди них пару (пары) энантимеров.

1.3. Какие из приведенных ниже комплексов являются хиральными: а) *цис*- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ ; б)  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ ; в) *транс*- $[\text{PtCl}_2(\text{en})_2]^{2+}$ ; г)  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ ; д)  $[\text{RuBr}_4(\text{phen})]^-$ ; е) *цис*- $[\text{RuCl}(\text{py})(\text{phen})_2]^+$

1.4. Являются ли оптически активными следующие хелатные комплексы бериллия:  $[\text{Be}(\text{асас})_2]$  и  $[\text{Be}(\text{вас})_2]$ ? Ответ поясните.

1.5. Существуют ли оптические изомеры для следующих комплексов? Ответ обоснуйте. Нарисуйте структурные формулы всех пар энантимеров: а)  $[\text{PtCl}_3(\text{PMeEtPh})^-]$ ; б)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{ClBr}]^-$ ; в) *ос*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ ; г)  $[\text{NiCl}_3(\text{PMeEtPh})^-]$ ; д)  $[\text{Cr}(\text{ox})(\text{en})(\text{phen})]^+$ .

1.6. Напишите формулы соединений, которые являются координационными изомерами соли  $[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Какие другие типы изомерии могут наблюдаться для каждого из этих изомеров? Нарисуйте структурные формулы всех изомеров.

1.7. Укажите все типы изомерии для следующих соединений:  $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{ox})_3]$  и  $[\text{Cr}(\text{en})(\text{ox})_2][\text{Cr}(\text{en})_2(\text{ox})]$ . Нарисуйте структурные формулы изомеров.

1.8. Какие изомеры возможны для  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CHMeNH}_2)_2]\text{Cl}_2$  и  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CMe}_2\text{NH}_2)(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CPh}_2\text{NH}_2)]\text{Cl}_2$ ?

1.9. Какие изомеры возможны для комплекса  $[\text{CoLX}_2]^+$  (L – 1,8-диамино-3,6-дитиаоктан)?

1.10. Соединение  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  реагирует с  $\text{PPh}_3$  в этиленгликоле в атмосфере CO с образованием *транс*- $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ , известного как комплекс Васка. При избытке CO образуется пятикоординированный комплекс, обработка которого  $\text{NaBH}_4$  в этаноле дает  $[\text{IrH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ . Нарисуйте и назовите все три комплекса.

1.11. Какие изомеры реализуются при образовании внутрикомплексных соединений Ni(II), Co(II) с лигандом – продуктом конденсации салицилового альдегида с диаминами  $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ? Почему увеличение размера R в этом лиганде приводит к образованию 5-координированного

комплекса (квадратная пирамида), в то время как с другим лигандом, продуктом конденсации салицилового альдегида с  $R_2N-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ , образуется октаэдрическое внутрикомплексное соединение с другим строением (каким?) координационного узла?

1.12. Напишите структурные формулы изомеров  $[Co(dien)(NH_3)_2Cl]^{2+}$  и покажите, как посредством тригонального скручивания можно превратить эти изомеры друг в друга. Какое ограничение накладывает на систему тетраэдрический вторичный атом азота? Как повлияет замена аммиака на этилендиамин?

*Теория кристаллического поля, теория поля лигандов, эффект Яна – Теллера*

1.13. Для каких из следующих пар комплексов  $\Delta_0$  больше и почему: а)  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  и  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ; б)  $[CrF_6]^{3-}$  и  $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ ; в)  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  и  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ; г)  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  и  $[Ni(en)_3]^{2+}$ ; д)  $[MnF_6]^{2-}$  и  $[ReF_6]^{2-}$ ; е)  $[Co(en)_3]^{3+}$  и  $[Rh(en)_3]^{3+}$ ?

1.14. Определите конфигурацию (в соответствующей форме:  $t_{2g}^m e_g^n$  или  $e^m t^n$ ), число неспаренных электронов, ЭСПЛ (с учетом и без учета энергии спаривания) в величинах  $\Delta_0$  или  $\Delta_T$  и спин-составляющую магнитного момента для каждого из следующих комплексов, используя, где необходимо, спектрохимический ряд, чтобы решить, какого типа лиганд — сильного или слабого поля: а)  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ; б)  $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ ; в)  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ; г)  $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ ; д)  $[W(CO)_6]$ ; е)  $[FeCl_4]^{2-}$ ; ж)  $[Ni(CO)_4]$ ; з)  $[V(CN)_6]^{3-}$ ; и)  $[Ni(CN)_4]^{4-}$ ; к)  $[Mn(CN)_6]^{2-}$ ; л)  $[CoCl_4]^{2-}$ ; м)  $[Fe(ox)_3]^{3-}$ ; н)  $[NiCl_4]^{2-}$ .

1.15. Вычислите ЭСПЛ для октаэдрического и тетраэдрического комплексов  $Co(II)$  с  $phen$  ( $\Delta_0 = 12\,060\text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta_T = 5\,360\text{ см}^{-1}$ ,  $P = 20\,800\text{ см}^{-1}$ ) и метиламином ( $\Delta_0 = 10\,530\text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta_T = 4\,680\text{ см}^{-1}$ ,  $P = 20\,800\text{ см}^{-1}$ ). Какая геометрия координационного полиэдра в каждом случае будет предпочтительной?

1.16. Вычислите ЭСПЛ для высокоспинового и низкоспинового комплексов  $[Co(pgly)_6]^{3-}$  ( $\Delta_0 = 21\,476\text{ см}^{-1}$ ,  $P = 23\,625\text{ см}^{-1}$ ).

1.17. Растворы комплексов  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ,  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  и  $[CoCl_4]^{2-}$  окрашены. Один из них розовый, другой желтый, а третий синий. Используя спектрохимический ряд и относительные величины  $\Delta_0$  или  $\Delta_T$ , определите цвет каждого комплекса.

1.18. Нейтральный макроциклический лиганд с четырьмя донорными атомами N образует красный диамагнитный низкоспиновый  $d^8$ -комплекс с  $Ni(II)$ , если анион представляет собой перхлорат-ион. При замещении перхлорат-ионов на тиоцианат-ионы комплекс становится фиолетовым и высокоспиновым с двумя неспаренными электронами. Объясните эти изменения на основании структуры комплексов.

1.19. Будет ли ион  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  правильным октаэдром?

1.20. Какие из нижеприведенных комплексов должны претерпевать ян-теллеровское искажение и почему: а)  $[\text{CrI}_6]^{4-}$ , б)  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ , в)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ , г)  $[\text{Mn}(\text{ox})_3]^{3-}$ , д)  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ; е)  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ; ж)  $[\text{AuCl}_4]^-$ ; з)  $[\text{ZnBr}_4]^{2-}$ ; и)  $[\text{CrBr}_4]^{2-}$ ; к)  $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ ; л)  $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$ ; м)  $[\text{AgF}_4]^-$ ; н)  $[\text{WO}_4]^{2-}$ .

1.21. В структуре комплекса  $[\text{Co}(18\text{S6})]^{2+}$  (18S6 – 1,4,7,10,13,16-гексатиациклооктадекан) наблюдается сильное аксиальное искажение октаэдра – расстояния до двух атомов серы в транс-положении на 0.2 Å длиннее, чем до остальных четырех атомов серы, лежащих в одной плоскости. Предложите объяснение.

1.22. Почему в ионе  $[\text{MnF}_6]^{3-}$  наблюдается тетрагональное искажение, а в  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$  нет?

1.23. Объясните следующие факты: а)  $\text{Cs}_2[\text{CoF}_6]$  – низкоспиновый комплекс, а  $\text{Cs}_3[\text{CoF}_6]$  – высокоспиновый; б) в  $\text{K}_3[\text{NiF}_6]$  и  $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$  наблюдается сильное тетрагональное искажение координационного октаэдра; в)  $\text{Cu}(\text{III})$  образует парамагнитные комплексы  $[\text{CuF}_6]^{3-}$ , а  $\text{Ag}(\text{III})$  – диамагнитные  $[\text{AgF}_4]^-$ .

1.24. Объясните, почему расстояния  $\text{Fe}-\text{C}$  в  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  меньше, чем в  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , хотя радиус  $\text{Fe}^{2+}$  больше, чем  $\text{Fe}^{3+}$ .

1.25. Объясните, почему в комплексах  $[\text{MCl}_6]^{3-}$  частота колебания  $\text{M}-\text{Cl}$  убывает от 315  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{Cr}$ ) до 248  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{Fe}$ ).

1.26. Сравните длины связей  $\text{M}-\text{L}$  в низкоспиновых квадратных и высокоспиновых тетраэдрических комплексах  $\text{Co}(\text{II})$  и  $\text{Ni}(\text{II})$ .

1.27. Как должна измениться геометрия комплексов  $\text{Pt}(\text{II})$  в первом возбужденном состоянии?

1.28. В чем заключается нефелоауксетический эффект? Расположите следующие лиганды в порядке возрастания нефелоауксетического эффекта:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{en}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NH}_3$ .

1.29. Параметр Рака  $B$  составляет 460  $\text{cm}^{-1}$  для  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  и 615  $\text{cm}^{-1}$  для  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . Обсудите природу связи с этими двумя лигандами и объясните разницу в нефелоауксетическом эффекте.

1.30. Изобразите диаграммы молекулярных орбиталей для  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ , учитывая только  $\sigma$ -связывание между ионом металла и лигандом. Определите электронную конфигурацию комплекса и количество электронов на связывающих, несвязывающих и разрыхляющих орбиталях.

1.31. На примере тетраэдрических комплексов покажите, что  $\pi$ -доноры уменьшают, а  $\pi$ -акцепторы увеличивают параметр расщепления  $\Delta_t$ . Используйте метод МО.

1.32. Как изменяются величины  $\Delta_t$  в ионах  $\text{MnO}_4^{n-}$  ( $n = 1, 2, 3$ )? Какие из этих ионов парамагнитны?

1.33. а) Должен ли ион  $[\text{FeO}_4]^{4-}$  испытывать сильное ян–теллеровское искажение? б) Согласуется ли наблюдаемый магнитный момент (2,8–3,0  $\mu_B$ ) с тетраэдрическим строением аниона  $[\text{FeO}_4]^{2-}$ ? в)  $\text{SrFeO}_3$  имеет структуру перовскита. В каком поле находится ион  $\text{Fe}^{4+}$ ?

*Физические методы исследования координационных соединений*

1.34. Найдите число  $x$  в формулах следующих комплексов, исходя из экспериментальных значений  $\mu_{\text{эф}}$ : а)  $[\text{VCl}_x(\text{bpy})]$ , 1,77  $\mu_B$ ; б)  $\text{K}_x[\text{V}(\text{ox})_3]$ , 2,80  $\mu_B$ ; в)  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{x-}$ , 3,94  $\mu_B$ .

1.35. Комплекс  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{NiBr}_4]$  парамагнитен, тогда как комплекс  $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$  диамагнитен. Объясните эти наблюдения.

1.36. Красные кристаллы  $[\text{Ni}(\text{dppm})\text{Cl}_2]$  диамагнитны. При нагревании этих кристаллов до 387 К в течение 2 часов образуются синие-зеленые кристаллы, магнитный момент которых составляет 3,18  $\mu_B$  при 295 К. Предложите объяснение этим наблюдениям и нарисуйте структуры комплексов.

1.37. Сколько полос d–d-переходов можно ожидать в электронных спектрах поглощения октаэдрических комплексов V(II)? Ответ обоснуйте. Почему после добавления к водному раствору нитрата ванадия(III) избытка тиоцианата натрия цвет раствора резко изменяется? Определите цвет раствора до и после добавления тиоцианата натрия, если один из них голубой, а другой красный.

1.38. Объясните, почему  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  бесцветный, в то время как  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  окрашен, но имеет единственную полосу в видимой области.

1.39. Почему окраска раствора *цис*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  более интенсивна, чем окраска *транс*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  и *цис*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{F}_2]^+$ ?

1.40. Спектр  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  содержит очень слабую полосу в красной области и две полосы средней интенсивности в видимой и ближней УФ-области. Как можно интерпретировать эти переходы?

1.41. В спектре  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$  имеется очень слабая полоса около 16 000  $\text{cm}^{-1}$ , полоса при 17 700  $\text{cm}^{-1}$  с  $\varepsilon = 160$  л / (моль · см), полоса при 23 800  $\text{cm}^{-1}$  с  $\varepsilon = 130$  л / (моль · см) и очень сильная полоса при 32 400  $\text{cm}^{-1}$ . Отнесите эти переходы, используя правила отбора и диаграмму Танабе – Сугано для  $d^3$ -конфигурации ( $\text{NCS}^-$  имеет низкие по энергии  $\pi^*$ -орбитали). Как изменятся число и положение полос поглощения при замещении всех  $\text{NCS}^-$  на  $\text{NH}_3$ ?

1.42. Проанализируйте, в чем разница в ЭСП комплексов  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  и  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ . Включите в рассмотрение и полосы переноса заряда.

1.43. Расположите следующие комплексы в порядке возрастания частоты валентных колебаний CO и прокомментируйте полученный ряд:  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{CO})_4]^{4-}$ .



1.44. Предложите возможное объяснение уменьшению силовых постоянных связи  $M-F$  в гексафторидах металлов 6 периода при переходе от  $WF_6$  к  $PtF_6$ .

1.45. Как изменится частота валентных колебаний  $CO$  в ИК-спектре  $[Mo(CO)_6]$  при замещении трех  $CO$  на dien? Ответ поясните. Какой изомер (*ос*- или *гран*-) получается в этой реакции?

1.46. В ИК-спектре  $[Mo(CO)_3(PCl_3)_3]$  наблюдаются две полосы поглощения валентных колебаний  $CO$  с максимумами при  $1989$  и  $2041\text{ см}^{-1}$ . В сторону меньших или больших значений частот сместятся эти две полосы при последовательном замещении  $Cl$  на  $Ph$ ? Ответ обоснуйте.

1.47. а) Укажите, какой параметр спектра ЯМР можно использовать, чтобы отличить *цис*- и *транс*-изомеры  $[W(CO)_4(PMe_3)_2]$ . б) Как по спектру ЯМР различить комплекс  $[M(CO)_3(PR_3)_2]$  (тригональная бипирамида) с фосфиновыми лигандами в аксиальных положениях и комплекс с фосфиновыми лигандами в экваториальной плоскости?

1.48. Какие спектроскопические методы необходимо использовать, чтобы отличить следующие пары изомеров: а) *цис*- и *транс*- $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ ; б) *цис*- и *транс*- $[PtCl_2(PPh_3)_2]$ ; в) *гран*- и *ос*- $[RhCl_3(PMe_3)_3]$ ?

1.49. Спектр  $^{31}P$  ЯМР раствора смеси изомеров квадратного комплекса  $[Pt(dppm)(SCN)_2]$  содержит один широкий сигнал при  $298\text{ К}$ . При  $228\text{ К}$  наблюдаются два синглета и два дублета ( $J = 82\text{ Гц}$ ), а средние интегралы этих сигналов зависят от растворителя. Изобразите возможные изомеры для этого комплекса и объясните данные спектроскопии ЯМР.

1.50. Чем объяснить, что координация пиразина к  $Ru^{3+}$  понижает основность свободного атома азота, а к  $Ru^{2+}$  — повышает?

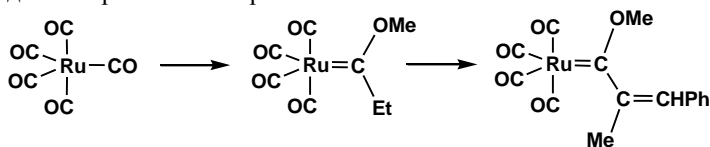
1.51. Почему  $[Pt(PPh_3)_4]$  реагирует с кислородом с образованием  $[Pt(PPh_3)_2(O_2)]$ , в то время как  $[Pt(P^tBu_2Ph)_2]$  не вступает в эту реакцию?

## II. Металлоорганическая химия

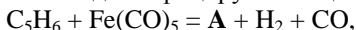
### Переходные элементы

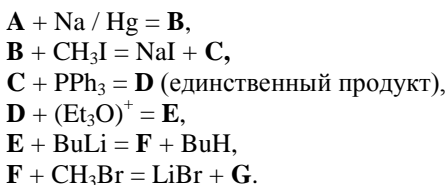
2.1. Рассмотрите возможные способы получения  $(CO)_5Re-Mn(CO)_5$ .

2.2. Предложите схему синтеза следующих комплексов, используя необходимые органические реагенты:

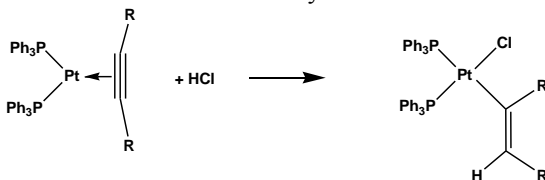


2.3. Идентифицируйте вещества **A** – **G**:

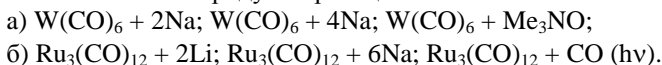




2.4. Предложите последовательность стадий реакции, принимая во внимание, что водород винильной группы в конечном продукте находится в *эндо*-положении по отношению к атому платины.



2.5. Напишите продукты реакций:



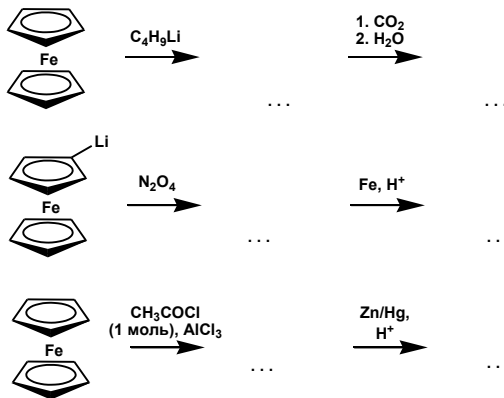
2.6. Почему реакция  $Ni(CO)_4$  с  $PPh_3$  останавливается на стадии  $[Ni(CO)_2(PPh_3)_2]$ , а с  $PF_3$  протекает до образования  $[Ni(PF_3)_4]$ ?

2.7. Напишите уравнения реакций циклопентадиена с  $V(CO)_6,$   $Cr(CO)_6,$   $Mn_2(CO)_{10},$   $Co_2(CO)_8,$   $Ni(CO)_4.$

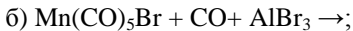
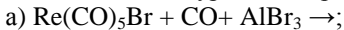
2.8. Какие продукты образуются в реакциях  $C_4H_4Fe(CO)_3$  с:  
 а)  $CH_3COCl + AlCl_3;$  б)  $Hg(CH_3COO)_2;$  в)  $H_2CO + (CH_3)_2NH;$  г)  $(CH_3)_2N-CHO + POCl_3?$

2.9. При нагревании или облучении соединения  $C_5H_5Mo(CO)_3-CH_2-CH=CH_2,$   $(CO)_5Mn-CH_2-CH=CH_2,$   $(CO)_4Co-CH_2-CH=CH_2$  отщепляют один моль CO. Какова структура образующихся продуктов?

2.10. Заполните пропуски в схемах реакций:



2.11. Напишите уравнения реакций:

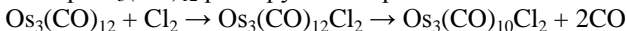


2.12. Объясните образование: а)  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$  при обработке  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  нитритом; б)  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN}]$  из  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ; в)  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{H})\text{Cl}]$  из  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$  и  $\text{OH}^-$ ; г)  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_2\text{R})(\text{C}(\text{O})\text{NHR})]$  из  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$  и  $\text{RNH}_2$ ; д)  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{NCO})\text{Cl}]^-$  из  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$  и азиды натрия.

2.13. Укажите продукты в следующих реакциях и опишите их строение: а)  $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{C}_2\text{H}_4$ ; б)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10} + \text{Na} / \text{Hg}$ ; в)  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO}_5)] + \text{NOCl}$ ; г)  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO}_5)] + \text{H}_3\text{PO}_4$ ; д)  $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{PPh}_3$ .

2.14. Предскажите продукты в следующих реакциях: а)  $\text{FeCl}_3$  (изб.) +  $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe}$ ; б)  $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe} + \text{PhC}(\text{O})\text{Cl}$  в присутствии  $\text{AlCl}_3$ ; в)  $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe} + \text{PhCH}_3$  в присутствии  $\text{Al}$  и  $\text{AlCl}_3$ ; г)  $(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl} + \text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ .

2.15. Кластер  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  реагирует с хлором в соответствии со схемой:



Предложите структуры продуктов обеих реакций исходя из правила 18 электронов.

2.16. Реакция  $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$  (**A**) с  $\text{C}_6\text{Me}_6$  в присутствии  $\text{AgBF}_4$  дает соединение  $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}][\text{BF}_4]_2$ , содержащее катион **B**. Обработка этого соединения натрием в жидком аммиаке приводит к нейтральному комплексу  $\text{Ru}(0)$ , **C**. Изобразите структуры **A**, **B**, **C**.

2.17.  $\text{MnCr}_2$  — высокоспиновый комплекс, а  $\text{MnCr}^*_2$  — низкоспиновый. Какой из лигандов —  $\text{Cr}$  или  $\text{Cr}^*$  — создает более сильное кристаллическое поле и почему?

2.18. Почему  $[\text{Ti}(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_3\text{H}_5)]$  образует аддукты с основаниями Льюиса, а ферроцен не образует?

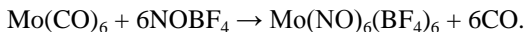
2.19. Стабильность карбонильных металлокомплексов падает к концу переходного ряда. Так, медь образует лишь слабые связи с  $\text{CO}$ . Объясните причину этого явления. Какая из возможных степеней окисления меди наиболее благоприятна для образования связей с  $\text{CO}$ ?

2.20. Каким числом донорных атомов координированы лиганды в комплексах  $\text{Cr}_2\text{W}(\text{CO})_2$ ,  $[\text{Pd}\{(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_3\text{CPh}\}_2]^{2+}$ ?

2.21. Предскажите, будет ли молекула  $\text{CrFe}(\text{CO})_2(\text{OR})$  линейной или изогнутой при атоме  $\text{O}$  алкоксидной группы.

2.22. При реакции  $\text{IrClL}_3$  и  $\text{Me}_2\text{CHMgBr}$  образуется  $\text{IrHL}_3$  ( $\text{L}$  — фосфин). Предскажите недостающий(е) продукт(ы) реакции.

2.23. Частица  $\text{NO}^+$  изоэлектронна  $\text{CO}$  и часто замещает последнюю в карбонильных комплексах. Обоснуйте возможность / невозможность реакции:



2.24.  $\text{Me}_3\text{NO}$  часто применяется для элиминирования CO из комплексов. Почему в этом качестве не может быть использован  $\text{Me}_3\text{PO}$ ? Почему  $\text{Me}_3\text{NO}$  не реагирует с  $\text{Mo}(\text{dppf})_2(\text{CO})_2$ ? Можете ли вы предложить O-донор, более активный в этих реакциях, чем  $\text{Me}_3\text{NO}$ ?

2.25. Предложите схему реакции  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  с  $\text{HC}(\text{O})\text{F}$  с образованием  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  в качестве конечного продукта.

2.26. Каким образом гидридный комплекс  $[\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  образуется при нагревании формиатного комплекса  $\text{Os}(\text{HCOO})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ ?

2.27. Термолиз смеси  $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6$  и  $\text{P}_4$  приводит к образованию продуктов **A** и **B**, имеющих по одному сигналу в спектрах  $^{31}\text{P}$  ЯМР и  $^1\text{H}$  ЯМР. По данным масс-спектрометрии, молекулярная масса частиц в газовой фазе составляет 408 а.е.м. для **A** и 266 а.е.м. для **B**. Используя эти данные, а также принцип изолобальной аналогии, идентифицируйте продукты реакции и определите их строение.

2.28. Реакция  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$  с  $\text{PPh}_3$  приводит к образованию **A**. Обработка **A** основанием, а затем кислотой дает **B**, в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР которого наблюдается 3 сигнала. Определите строение **A** и **B**.

2.29. *Транс*- $\text{OsH}_2(\text{PMe}_3)_4$  реагирует с  $\text{HBF}_4$ , образуя  $[\text{OsH}_3(\text{PMe}_3)_4]^+$ . Предложите возможные структуры продукта и вид их  $^1\text{H}$  ЯМР спектров.

2.30. Восстановление  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  натрием в ТГФ приводит к образованию соли состава  $\text{Na}[\text{Ir}(\text{CO})_x]$  (**A**), в ИК-спектре (раствор в ТГФ) которой имеется сильная полоса поглощения при  $1892\text{ см}^{-1}$ . Восстановление **A** натрием в жидком аммиаке с последующим добавлением  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  и  $\text{Et}_4\text{NBrg}$  дает иридийсодержащий продукт  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{B}]$ . При этом в течение этой реакции выделяется CO. По данным элементного анализа,  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{B}]$  содержит 51,1 % C, 4,55 % H и 1,27 % N. В ИК-спектре  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{B}]$  присутствует одна сильная полоса поглощения в карбонильной области при  $1924\text{ см}^{-1}$ , а в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР (раствор) имеются мультиплетные сигналы между 7,1 и 7,3 м.д. (30H), квартет при 3,1 м.д. (8H) и триплет при 1,2 м.д. (12H). Определите строение **A** и  $[\text{B}]^-$ . Изобразите возможные изомеры для  $[\text{B}]^-$ . Какой из них более предпочтительный?

2.31. Нагревание кластера  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  в присутствии  $\text{dppf}$  дало после хроматографического разделения смеси два продукта (**A** и **B**) с одинаковым элементным составом  $\text{Os}_3\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{P}_2\text{O}_{10}$ . Оба продукта в спектре  $^{31}\text{P}$  ЯМР имеют только один синглетный сигнал. В спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР в карбонильной области этих комплексов были обнаружены следующие сигналы: для продукта **A** – 197,9 т (2CO), 185,8 с (4CO), 178,2 с (2CO), 170,7 с (2CO); для продукта **B** – 194,1 д (4CO), 185,9 с (2CO), 180,1 д (2CO), 174,5 с (2CO). Интерпретируйте спектры этих соединений и предложите их возможные структуры.

2.32. Соединение, элементный состав которого выражается формулой  $\text{NiC}_6\text{H}_5\text{O}$ , в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР имеет только один сигнал при 4,6 м.д., а в

спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР – два сигнала при 61 и 186 м.д. Предложите истинную молекулярную формулу этого соединения и его структуру. Сделайте отнесение в спектрах ЯМР.

2.33. Моноядерный комплекс никеля имеет состав  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{NiP}$ . В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР наблюдается синглетный сигнал при  $\sim 4,8$  м.д. (5H) и широкий мультиплет в интервале 6–7,5 м.д. (20H). В спектре  $^{31}\text{P}$  ЯМР наблюдается синглет при  $\sim 10$  м.д. Предложите структуру комплекса, интерпретируйте полученные спектральные данные.

2.34. Объясните, почему реакция присоединения  $\text{SCN}^-$  к 18-электронному комплексу  $[\text{Co}(\text{NO})(\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2)_2]^{2+}$  (1) дает стабильный комплекс  $[\text{Co}(\text{NO})(\text{SCN})(\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2)_2]^+$  (2). В ИК-спектре (1) наблюдается интенсивная полоса поглощения при  $1850\text{ см}^{-1}$ . Сделайте отнесение этого сигнала, попытайтесь предсказать положение аналогичного сигнала в комплексе (2).

2.35. Определите, какие 3d-металлы М образуют следующие 18-электронные комплексы: а)  $\text{M}(\eta^4\text{-1,3-бутадиен})(\text{CO})_2$ ; б)  $\text{M}(\eta^4\text{-1,3-бутадиен})(\text{CO})_3$ ; в)  $\text{M}(\text{CO})_3(\text{NO})_2$ ; г)  $\text{M}(\eta^4\text{-циклобутадиен})(\text{CO})_2$ ; д)  $\text{M}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ .

2.36.  $\text{MeRe}(\text{CO})_5$  реагирует с  $\text{PPh}_3$  в бензольном растворе. Предскажите строение продукта реакции, содержащего 47,8 % углерода и 3,0 % водорода. Сколько пиков в области CO-связей будет содержать ИК-спектр продукта?

2.37. Определите строение продуктов I–III в следующей последовательности реакций:



2.38. Комплекс  $\text{Mo}_2\text{H}_2(\text{CO})_8$ , молекула которого имеет симметрию  $D_{2h}$ , подчиняется правилу 18 электронов. Содержит ли этот комплекс связь металл–металл и если да, какова ее кратность?

2.39. Сколько изомеров возможно для  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_3\text{H}_6)]^-$  ( $\text{C}_3\text{H}_6$  – пропен)?

2.40. Измерение молекулярного веса показывает, что ацетиленид золота(I) состава  $\text{BuC}\equiv\text{CAu}$  тетрамерен. Предложите его строение.

2.41. В реакции  $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{I}]$  с  $\text{CrNa}$  получен продукт состава  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cr}$ . Предложите варианты строения этого вещества.

2.42. В реакции кобальтоцена с тетрафторэтиленом образуется продукт состава  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_5\text{H}_5\text{—C}_2\text{F}_4\text{—C}_5\text{H}_5\text{CoC}_5\text{H}_5]$ , а с никелоценом –  $[\text{CrNi}(\text{C}_5\text{H}_5\text{C}_2\text{F}_4)]$ . Предложите объяснение. Будет ли ферроцен реагировать с тетрафторэтиленом?

2.43. В реакции  $\text{MeCo}(\text{CO})_4$  с  $\text{PPh}_3$  образуется продукт состава  $\text{MeCo}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)$ . Какое строение он имеет?

2.44. При реакции солей бис(бензол)рутения  $[(C_6H_6)_2Ru]^{2+}$  с  $LiAlH_4$  образуются два продукта одинакового состава  $C_{12}H_{14}Ru$ . Какое строение они имеют?

2.45. Гидрирование никелоцена приводит к образованию продукта состава  $C_{10}H_{12}Ni$ . Предложите его строение.

2.46. При реакции солей  $[(C_5H_5)(C_6H_6)Fe]^+$  с  $LiAlH_4$  образуется продукт состава  $C_{11}H_{12}Fe$ . Какое строение он имеет? Будет ли он диамагнитным или парамагнитным?

2.47. Какое строение имеют: а)  $(C_5H_5)(C_5H_6)Re(CO)_2$ ; б)  $(C_8H_8)Fe(CO)_3$ ; в)  $(C_5H_5)_2Fe(CO)_2$ ?

2.48. Предскажите, какое влияние окажет добавление  $PPh_3$  на скорость реакции гидроформилирования, катализируемой  $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ .

2.49. Какой алкен будет гидрироваться в присутствии катализатора Уилкинсона быстрее: гексен или циклогексен? Циклогексен или 1-метилцилогексен? Почему?

2.50. При больших давлениях скорость гидроформилирования алкенов в присутствии  $HCo(CO)_4$  снижается при увеличении давления. Объясните это наблюдение.

### *Элементы главных подгрупп*

2.51. Укажите продукты в следующих реакциях:

а)  $B_5H_9 + Br_2$  (298 К);

б)  $B_4H_{10} + PF_3$ ;

в)  $1-BrB_5H_8 + KN$  (195 К);

г)  $2-MeB_5H_8 + ROH$ .

2.52. Двухэлектронное восстановление  $B_5H_9$  с последующим протонированием дает  $B_5H_{11}$ . Какие структурные изменения кластера  $B_5$  можно ожидать в  $B_5H_{11}$  по сравнению с  $B_5H_9$ ? Ответ поясните. Фотолиз  $B_5H_9$  приводит к образованию смеси трех изомеров  $B_{10}H_{16}$ , которые являются результатом межмолекулярного элиминирования  $H_2$ . Определите структурные формулы всех изомеров.

2.53. При 297 К в  $^{11}B$  ЯМР-спектре раствора  $[Ph_4As][B_6H_7]$  в  $CD_2Cl_2$  присутствует один дублет ( $-18,0$  м.д.,  $J = 147$  МГц). В спектре  $^1H$  ЯМР наблюдаются два сигнала ( $-5,5$  м.д., широкий;  $1,1$  м.д., квартет 1:1:1:1). При 223 К в  $^{11}B$  ЯМР-спектре присутствуют два сигнала при  $-14,1$  и  $-21,7$  м.д. (средние интегралы 1:1). Понижение температуры мало сказывается на  $^1H$  ЯМР спектре. Изобразите структуру  $[B_5H_7]^-$  в твердом теле и объясните данные ЯМР.

2.54. Напишите уравнения реакций  $Et_3SnCl$  со следующими реагентами: а)  $H_2O$ , б)  $NaCr$ , в)  $Na_2S$ , г)  $PhLi$ , д)  $Na$ .

2.55. Напишите уравнения реакций  $\text{Me}_3\text{Sb}$  со следующими реагентами: а)  $\text{V}_2\text{H}_6$ ; б)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; в)  $\text{Br}_2$ ; г)  $\text{MeI}$ ; д)  $\text{Cl}_2$ , затем  $\text{MeLi}$ ; е)  $\text{Br}_2$ , затем  $\text{EtONa}$ .

2.56. Предложите методы синтеза следующих классов соединений, указывая, где это необходимо, интервал варьирования R: а)  $\text{GeR}_4$ ; б)  $\text{BR}_3$ ; в)  $\text{Ga}(\text{C}_5\text{R}_5)_3$ ; г) *цикло*- $(\text{R}_2\text{Si})_n$ ; д)  $\text{AsR}_5$ ; е)  $\text{Al}_2\text{R}_4$ ; ж)  $\text{SbR}_3$ .

2.57.  $\text{Cr}_2\text{Ba}$  и  $\text{Cr}^*_2\text{Ba}$  имеют полимерное строение в твердом состоянии. Однако, несмотря на то что  $\text{Cr}_2\text{Ba}$  не растворяется в обычных растворителях,  $\text{Cr}^*_2\text{Ba}$  растворяется в ароматических углеводородах.  $\text{Cr}^*_2\text{Be}$ , в отличие от  $\text{Cr}^*_2\text{Ba}$ , является мономером. Объясните эти наблюдения.

2.58. Реакции  $\text{Cr}^*\text{GeCl}$  с  $\text{GeCl}_2$  или  $\text{SnCl}_2$  дают  $[\text{A}]^+[\text{B}]^-$  или  $[\text{A}]^+[\text{C}]^-$  соответственно.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр раствора  $[\text{A}]^+[\text{C}]^-$  содержит синглетный сигнал при 2,14 м.д., а  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр этого же раствора – два сигнала при 9,6 и 121,2 м.д. В масс-спектре  $[\text{A}]^+[\text{C}]^-$  наблюдается пик при  $m/z = 209$ . Идентифицируйте соединения  $[\text{A}]^+[\text{B}]^-$  и  $[\text{A}]^+[\text{C}]^-$  и проанализируйте данные спектров ЯМР. Почему пик в масс-спектре состоит из многих линий? Какова структура  $[\text{B}]^-$  и  $[\text{C}]^-$ ? Опишите связывание в  $[\text{A}]^+$ .

2.59. Реакция между  $\text{ViCl}_3$  и тремя эквивалентами  $\text{EtMgCl}$  приводит к **X**. Два эквивалента  $\text{ViI}_3$  реагируют с одним эквивалентом **X**, давая три эквивалента **Y**. В твердом состоянии **Y** имеет полимерную структуру, состоящую из цепочек, в которой каждый атом **Vi** имеет квадратно-пирамидальное окружение. Предложите строение **X** и **Y** и опишите структуру части цепочки в кристалле **Y**.

2.60. Объясните, как Na может взаимодействовать с  $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{SbCl}_2)_3$ .

2.61. В 1989 г. было получено соединение состава  $\text{Si}_8\text{R}_8$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_2^t\text{Bu}$ ). В спектре  $^{29}\text{Si}$  ЯМР наблюдается два сигнала равной интенсивности, в то время как в протонном спектре – два сигнала в соотношении 6:9. Предложите структуру соединения.

2.62. Какой порядок связи **Mo—Ge** можно ожидать в соединении  $[\eta^5\text{-Cr}(\text{CO})_2\text{MoGe}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Ar}_2)]$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ )?

2.63. Какому лиганду изолюбален циклический анион  $(^t\text{BuC})_2\text{P}_2\text{Sb}^-$ ?

2.64. Предложите металлоорганические комплексы, изолюбальные: а) бициклобутану; б) циклопропильному катиону; в)  $\text{P}_4$ ; г) ацетонитрилу; д) аллену.

2.65.  $\text{Cr}'_2\text{Ni}_2\text{P}_2$  реакцией с  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  может быть переведен в  $\text{Cr}'_2\text{Ni}_2\text{P}_2\text{W}(\text{CO})_4$  с остовом в виде квадратной пирамиды с атомом вольфрама в вершине. Этот гетерометаллический кластер окисляется  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}_2$  с образованием  $\text{Cr}'_2\text{Ni}_2(\text{PO})_2\text{W}(\text{CO})_4$ . Изменится ли при этом кластерное ядро? Укажите строение исходного  $\text{Cr}'_2\text{Ni}_2\text{P}_2$ .

### III. Подсчет валентных электронов

3.1. Какие из приведенных ниже комплексов отклоняются от правила 18 электронов?: а)  $[\text{Mo}(\text{CO})_5]^{2-}$ ; б)  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ ; в)  $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^-$ ; г)  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{3-}$ ; д)  $[\text{Co}(\text{CNMe})_5]^{2+}$ ; е)  $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ; ж)  $[\text{FeRu}(\text{CO})_8]^{2-}$ ; з)  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ ; и)  $\text{Zr}(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Et}_2$ . Попытайтесь дать обоснование наблюдаемым отклонениям.

3.2. Покажите, что металлические центры в следующих комплексах подчиняются правилу 18 электронов: а)  $(\eta^5\text{-Cp})\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$ ; б)  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ ; в)  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$ ; г)  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2)$ ; д)  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ ; е)  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\text{Me})(\text{PMe}_3)_2]^+$ ; ж)  $\text{RhCl}(\text{H})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ .

3.3. Основываясь на правиле 18 электронов, определите число  $n$  в следующих формулах: а)  $\text{Co}_2(\text{CO})_n(\text{PhC}\equiv\text{CPh})$ ; б)  $[\text{Fe}(\text{CO})_n(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$ ; в)  $\text{Re}(\text{CO})_n\text{I}$ ; г)  $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{n-}$ ; д)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_n$ ; е)  $\text{Fe}(\eta^n\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Cl}$ ; ж)  $\text{Fe}(\text{CO})_n(\text{PhC}\equiv\text{CPh})$ ; з)  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_n]^{2-}$ ; и)  $\text{W}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_n$ .

3.4. Карбонилфосфидные комплексы родия  $[(\text{CO})_4\text{Rh}_2(\mu\text{-PR}_2)_2]$  существуют в виде трех политопных изомеров, в которых а) оба атома родия находятся в квадратном окружении, расстояние Rh – Rh равно 3.72 Å; б) один атом родия тетраэдрический, другой – в квадратном окружении, Rh – Rh 2.76 Å; в) оба атома родия в тетраэдрическом окружении (Rh – Rh 2.55 Å). Объясните укорочение расстояния Rh – Rh.

3.5. На основании правила 18 электронов определите кратность связи металл–металл в следующих соединениях: а)  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ; б)  $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ ; в)  $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ ; г)  $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ .

3.6. Предложите строение следующих соединений: а)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ; б)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ; в)  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ; г)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ; д)  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ; е)  $\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$ .

3.7. Предложите строение комплексов с эмпирическими формулами  $\text{ReCl}(\text{CO})_3$  и  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , отвечающих правилу 18 электронов.

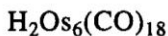
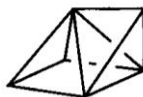
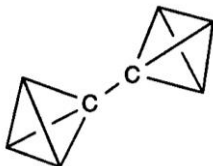
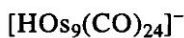
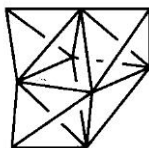
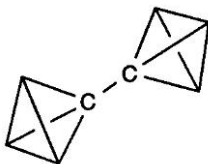
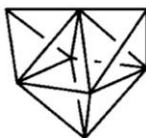
3.8. Предложите возможные структуры соединений  $\text{Os}_2(\text{CO})_8(\text{C}_2\text{H}_4)$  и  $\text{FeCo}(\text{CO})_7(\text{AsMe}_2)$ , если правило 18 электронов выполняется для всех металлических центров в этих молекулах.

3.9. Предложите строение наиболее устойчивых соединений состава  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  и  $\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ .

3.10. Подсчитайте общее количество валентных электронов и предскажите геометрию кластерного ядра для следующих частиц: а)  $\text{Os}_4(\text{CO})_{16}$ ; б)  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}(\mu_6\text{-P})]^-$ ; в)  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ; г)  $\text{H}_3\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CCH}_3)$ ; д)  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ ; е)  $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CCl})$ ; ж)  $[\text{CoFe}_2\text{Ru}(\text{CO})_{13}]^-$ ; з)  $\text{HRu}_6(\text{CO})_{17}(\mu_6\text{-B})$ ; и)  $\text{H}_2\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$ ; к)  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{13}(\mu_6\text{-N})]^-$ ; л)  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{14}$ ; м)  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PPh})$ ; н)  $[\text{H}_3\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^-$ ; о)  $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{15}(\mu_3\text{-PPh})]$ .



3.11. Определите число валентных электронов для следующих конденсированных кластерных структур и покажите, что оно соответствует ожидаемому для каждой структуры:



3.12. Определите строение следующих частиц: а)  $\text{V}_8\text{H}_8^{2-}$ ; б)  $\text{C}_2\text{V}_{10}\text{H}_{12}$ ; в)  $\text{V}_6\text{H}_9^-$ ; г)  $\text{V}_5\text{H}_9$ ; д)  $\text{V}_4\text{H}_{10}$ .

3.13. К какому типу кластеров (*клого-*, *арахно-*, *нидо-* или *гифо-*) относятся карбораны  $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_{12}^-$ ,  $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$  и  $\text{CB}_5\text{H}_9$ ? Ответ поясните.

3.14. В структуре  $\text{K}_2\text{Ga}_3$  присутствуют бесконечные слои из октаэдров  $\text{Ga}_6$ , образованные связыванием октаэдров друг с другом через четыре атома в экваториальной плоскости. Выполняется ли правило Уэйда? Какой заряд должен иметь дискретный анион  $\text{Ga}_6^{n-}$ ? Расставьте заряды в соединении  $\text{Ba}_5\text{Ga}_6\text{H}_2$ .

3.15. Используя правила Уэйда, предскажите структуры  $\text{Os}_7(\text{CO})_{21}$ ,  $[\text{Os}_8(\text{CO})_{22}]^{2-}$ ,  $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$ .

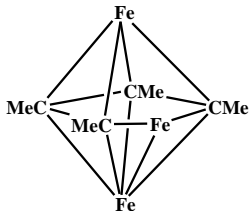
3.16. Покажите, что кластер  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  имеет *нидо*-структуру, а кластер  $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$  является *клого*-соединением.

3.17. Кластер  $\text{H}_3\text{Os}_6(\text{CO})_{16}\text{V}$  содержит ядро  $\text{Os}_6$ , которое может быть представлено как пентагональная бипирамида с вакантной экваториальной

вершиной и внутриклеточным атомом В. Объясните структуру этого кластера с позиции теорий Уэйда и Мингоса.

3.18. Сопоставьте ИК-спектры  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$  и  $\text{W}(\text{CO})_6$  обоих комплексов в области колебаний СО-групп.

3.19. В реакции  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  с двумя молекулами диметилацетилена образуется кластерное ядро следующей структуры:



Используя правило Уэйда, определите число СО-групп, присутствующих в молекуле конечного соединения, принимая во внимание, что молекула кластера не заряжена. Предложите способ координации карбонильных лигандов, дающий электронную конфигурацию каждого из металлических центров, максимально близкую к правилу 18 электронов.

3.20. В каких соединениях можно ожидать наличие связи металл – металл: а)  $\text{Cr}_2\text{V}_2(\mu\text{-SMe})_4$ ; б)  $\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-SMe})_2$ ; в)  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{V}_2(\text{CO})_4$ ; г)  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ ; д)  $[\text{CpFe}(\mu\text{-NO})_2]$ ; е)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SnMe}_2)_2$ ; ж)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PMe}_2)_2$ ; з)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{I}_2(\mu\text{-PMe}_2)_2$ ; и)  $\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-SePh})_3$ ; к)  $\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ ; л)  $\text{Cr}_2\text{Ni}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ ; м)  $\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ ; н)  $\text{Cr}_2\text{Co}_2(\text{NO})_2$ ?

3.21. Кластер  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-P})(\text{CO})_9$  в растворе переходит в продукт состава  $\{\text{Co}_3(\mu_3\text{-P})(\text{CO})_8\}_3$ , а с  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  образует аддукт состава  $\{\text{Co}_3\text{PFe}(\text{CO})_{13}\}$ . Объясните данное поведение.

3.22. При нагревании кластер  $[\text{Co}_6(\mu_6\text{-N})(\text{CO})_{15}]^-$  превращается в кластер  $[\text{Co}_6(\mu_6\text{-N})(\text{CO})_{13}]^-$ . Как изменяется геометрия кластерного скелета?

3.23. Объясните образование продукта состава  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CH}_2)(\text{CO})_{10}$  из  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$  и  $\text{CH}_2\text{N}_2$ .

3.24. Почему в кластере  $\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7$  (симметрия  $C_{3v}$ ) три расстояния Fe – Fe равны 2.71 Å, а еще три – 3.51 Å?

3.25. Какую кратность связи металл – металл следует ожидать в следующих комплексах: а)  $[\text{Re}_2\text{Cl}_9]^-$ ; б)  $[\text{Re}_2\text{Cl}_9]^{2-}$ ; в)  $[\text{CrMo}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ ; г) *сим*- $[\text{Re}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2]$ ; д)  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-H})\text{Cl}_6]^{3-}$ ; е)  $[\text{Re}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ; ж)  $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{3-}$ ; з)  $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4]^{4-}$ ; и)  $[\text{Cr}_2\{(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2\}_4]$ ; к)  $[\text{Mo}_2((\text{F}_2\text{P})_2\text{NMe})_4]^{2+}$ ; л)  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CH}_2)_3(\text{PMe}_3)_6]$ ; м)  $[\text{W}_2(\mu\text{-SEt})_3(\text{Me}_2\text{S})_2\text{Cl}_4]$ ; н)  $[\text{Mo}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8]$ ; о)  $[\text{W}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-S}_2\text{CNEt}_2)_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ ; п)  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-hp})_2(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ ; р)  $[\text{Re}_2(\mu\text{-NCS})_2(\text{NCS})_8]^{3-}$ ?

3.26. Определите строение следующих кластеров: а)  $\text{Os}_4(\text{CO})_{16}$ , б)  $[\text{H}_3\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^-$ , в)  $\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$ , г)  $\text{Os}_5(\text{CO})_{19}$ , д)  $\text{H}_2\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$ , е)  $\text{Os}_7(\text{CO})_{21}$ ,

ж)  $[\text{CoFe}_2\text{Ru}(\text{CO})_{13}]^-$ , з)  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}\text{P}]^-$ , и)  $[\text{Co}_3(\text{CO})_{13}\text{N}]^-$ ,  
к)  $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{15}(\text{PPh})]$ , л)  $\text{H}_3\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{CMe})$ , м)  $[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{N}]^-$ , н)  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$ .

3.27. Предскажите, будет ли замкнутым металлоцикл в анионе  $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{14}]^-$ .

3.28. В 1988 г. было описано соединение  $\text{Co}_3\text{Cr}_3(\mu_3\text{-PPh})(\mu_3\text{-VPh})$ . Объясните его электронную структуру.

3.29. Спектр  $^{11}\text{B}$  ЯМР соединения  $\text{P}_2\text{B}_4\text{Cl}_4$  состоит из двух линий равной интенсивности, спектр  $^{31}\text{P}$  ЯМР – из одной линии. Какова структура соединения?

3.30. Для соединений  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\text{PR})_2$  и  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\text{PR})_2$  (атомы железа в одной плоскости,  $\mu_4$ -фосфидные группировки – над и под плоскостью) рассмотрите связывание в кластере с учетом: а) правила 18 электронов и б) правил Уэйда.

3.31. Плоские фрагменты  $\text{ML}_4$  с электронной конфигурацией металла  $d^4$  могут образовывать системы со связями металл – металл путем: а) димеризации с образованием четверной связи; б) циклизации с образованием прямоугольных или треугольных кластеров; в) конденсации с образованием октаэдрических кластеров. Какие возможности существуют для фрагментов  $\text{ML}_3$  (электронная конфигурация  $d^3$ )? Каковы кратности связей металл – металл в кластерах  $\text{Mo}_2(\text{OCH}_2^t\text{Bu})_6$ ,  $\text{W}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ ,  $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{Br}_4$ ?

3.32. Почему правило 48 электронов нарушается в кластерах, составленных из фрагментов  $\text{PtL}_2$ ? Какой заряд должны иметь треугольные гидридные кластеры  $[\text{Pt}_3(\text{PR}_3)_3\text{H}_3]^{n-}$ ?

3.33. При нагревании смесь  $\text{Cr}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$  и  $\text{P}_2\text{Ph}_4$  образует соединение **A**. При фотолизе оно теряет  $\text{CO}$ , образуя **B**. Протонирование **A** с помощью  $\text{HBF}_4$  приводит к катиону **B**. Определите эти соединения на основе следующих спектроскопических данных: в спектре  $^{31}\text{P}$  ЯМР всех трех соединений наблюдается только один сигнал; в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР соединений **A** и **B** есть сигналы ароматических и циклопентадиенильных протонов соотношении 20 : 10, а в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР соединения **B** есть дополнительный сигнал (триплет) соотношением 20 : 10 : 1; в ИК-спектрах **A** полоса  $\text{CO}$   $1\ 855\ \text{cm}^{-1}$ ; **B** –  $1\ 674\ \text{cm}^{-1}$ ; **B** –  $2\ 010\ \text{cm}^{-1}$ .

3.34. Реакция  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$  с фосфином с последующей обработкой основанием, а затем кислотой, приводит к соединению, в котором наблюдаются сигналы при 5,2 м.д. (мультиплет); 4,9 м.д. (дублет дублетов) и –19,9 м.д. (дублет дублетов). Интерпретируйте эти данные.

3.35. Реакция  $\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Bi})$  с  $\text{PPh}_3$  дает продукт **A** ( $m/e = 266$ ). В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР **A** есть сигналы от ароматических протонов (7,25–7,45 м.д., мультиплет, 15H), и два дублета дублетов от гидридных протонов при –17,2 и –17,4 м.д. Какова структура продукта?

3.36. Кластер  $\text{Cr}^*_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})_3$  реагирует с  $\text{CO}$  с образованием кластера **A**. В ИК-спектре **A** есть две сильные полосы при  $1\ 778$  и  $1\ 652\ \text{cm}^{-1}$

(карбонильные полосы). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР дает три сигнала с  $\delta$  1,63 (синглет, 15H), 1,56 (синглет, 30H) и  $-32,3$  м.д. При нагревании **A** выделяется  $\text{H}_2$  с образованием кластера **B** с тремя атомами кобальта, в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР которого наблюдается только один сигнал (3,04 м.д.). В ИК-спектре **B** наблюдается полоса поглощения при  $1\,681\text{ см}^{-1}$ . Установите строение **A** и **B**.

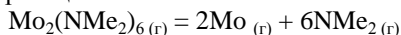
3.37. Кластер  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPhH}_2)$  реагирует с  $[\text{Cr}^*\text{Ir}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{SbF}_6)_2$  в присутствии основания с образованием продукта **A** со следующими спектроскопическими характеристиками: ИК ( $\text{см}^{-1}$ ): 2 072, 2 040, 2 024 (сильные), 1 855, 1 832 (слабые); масс-спектр:  $m/z$ , 1 483;  $^{31}\text{P}$  ЯМР: один сигнал;  $^1\text{H}$  ЯМР: 2,1 м.д. (дублет,  $J = 1,6$  Гц, 15H), 7,5 м.д. (мультиплет). Идентифицируйте **A**, предложите его структуру и возможные изомеры.

3.38. Соединение  $\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CCO}_2\text{Me})$  (**A**) при нагревании претерпевает перегруппировку с образованием соединения **B**, в котором есть полосы поглощения терминальных групп CO, а также полоса при  $1\,540\text{ см}^{-1}$ , которой в веществе **A** соответствовала полоса при  $1\,685\text{ см}^{-1}$ . При 298 К спектр  $^1\text{H}$  ЯМР **B** состоит из сигналов при 3,9 м.д. (синглет, 1H), 3,5 (синглет, 3H),  $-13,0$  (широкий, 1H),  $-14,9$  (широкий, 1H). При 263 К два широких сигнала превращаются в дублеты ( $J = 3$  Гц). Пиролиз **A** в присутствии CO не приводит к **B**, вместо этого образуются  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  и метилацетат. Идентифицируйте **A** и **B** и объясните наблюдаемые явления.

3.39. NbO кристаллизуется в примитивной кубической ячейке с параметрами  $a = b = c = 4,192\text{ \AA}$ . Атомы ниобия и кислорода находятся в позициях (0.5 0.5 0) и (0 0 0.5), соответственно. Нарисуйте элементарную ячейку и вычислите расстояния Nb – Nb и Nb – O. Как полученная структура связана с кластерами  $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{4+}$  и  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{2+}$ ?

3.40. Какую структуру должен иметь анион  $\text{Si}_4^{4-}$ ? Сколько линий должно быть в его ИК- и КР-спектре?

3.41. Энтальпия реакции



равна  $1929\text{ кДж / моль}$ . Из термического разложения амидов  $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_4$  и  $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_6$  получена величина энергии связи Mo – N  $255$  и  $190\text{ кДж / моль}$ , соответственно. Оцените энергию связи Mo – Mo.

3.42. Используя правила подсчета электронов и данные ЯМР, предложите структуру (включая локализацию карбонильных лигандов) кластера  $[\text{HRh}_6(\text{CO})_{13}\text{C}]$ . Наблюдаемые сигналы:  $^1\text{H}$  ЯМР:  $-14,6$  ( $J = 20$  Гц).  $^{103}\text{Rh}$  ЯМР:  $-288$  (синглет),  $-749$  (дублет,  $J = 20$  Гц),  $-996$  (синглет) (сигналы равной интенсивности);  $^{13}\text{C}$  ЯМР: 192 (дублет, 78 Гц, 2C); 194 (дублет, 89 Гц, 2C), 195 (дублет, 93 Гц, 2C), 209 (дублет дублетов дублетов,  $J = 54$  Гц; 18 Гц,  $J(\text{CH}) = 19$  Гц, 3C); 215 (триплет,  $J = 40$  Гц, 1C), 236 (псевдотриплет,  $J = 39$  Гц,  $J = 39$  Гц, 2C); 232 (дублет дублетов,  $J = 43$  Гц,  $J = 29$  Гц, 2C); 460 (септет,  $J = 17$  Гц, 1C).



#### IV. Механизмы реакций, металлокомплексный катализ

##### *Механизмы реакций замещения и окисления-восстановления*

4.1. Составьте кинетическое уравнение для реакции аниции по диссоциативному механизму. Как изменится уравнение, если необходимо будет учесть диссоциацию продукта  $R_5MX \rightarrow R_5M + X$  ( $k_{-2}$ ).

4.2. Каков начальный наклон кривой зависимости  $k_{\text{экссп}} - [Y]$  для реакции взаимного обмена, описываемой уравнением  $k_{\text{экссп}} = (k_0 + k_1K[Y]) / (1+K[Y])$ ?

4.3. Стадией, определяющей скорость реакции основного гидролиза *транс*- $[Co(\text{суclam})Cl_2]^+$ , является отщепление протона амина и образование в результате этого сопряженного основания. Как это скажется на кинетике реакции, протекающей в буферном растворе?

4.4. Известно, что  $[Co(NH_3)_4(CH_3NHCH_2COO)]^{2+}$  (N-метилглицин выступает как хелатный лиганд, образуя связи через азот и кислород) имеет оптически активные формы. Что является причиной возникновения асимметрии? Рацемизация и обмен протона вторичного амина описываются одним и тем же кинетическим уравнением (скорость =  $k[\text{комплекс}][OH^-]$ ), но для реакции обмена  $k$  в 4 000 раз больше, чем для реакции рацемизации. Какой вывод можно сделать из этих всех наблюдений?

4.5. В качестве исходного вещества при получении *транс*- $[Co(NH_3)_4(^{15}NH_3)Cl]^{2+}$  используется *транс*- $[Co(NH_3)_5SO_3]^+$ . Объясните почему и приведите уравнения, описывающие все стадии реакции.

4.6. Показано, что появление  $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$  в ходе акватации  $[Cr(H_2O)_5I]^{2+}$  в присутствии хлорид-иона нельзя объяснить реакцией аниции образующегося на промежуточной стадии иона  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ . Установлено, что акватация  $[Cr(H_2O)_5I]^{2+}$  в воде, меченной  $^{18}O$ , дает  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ , содержащий две меченые молекулы воды. Доказывает ли это, что реакция протекает по диссоциативному механизму? Ответ обоснуйте.

4.7. Спектр  $^{19}F$  ЯМР  $PF_3Me_2$  указывает на наличие двух типов атомов фтора даже при высоких температурах, тогда как молекулы  $PF_3Cl_2$  и  $PF_3Br_2$  проявляют эту неэквивалентность только ниже  $-60$  °C. Чем это вызвано?

4.8. Изучение обмена кислорода между  $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$  и меченым растворителем  $H_2^{18}O$  показало, что 6 из 12 атомов кислорода обмениваются гораздо быстрее остальных. Однако все 12 атомов кислорода в комплексе являются эквивалентными и обмениваются намного быстрее, чем расщепляется комплекс. Предложите возможное объяснение.

4.9. Замещение всех 5 лигандов CO в  $Mn(CO)_5Br$  происходит с равной скоростью, хотя предполагают, что CO обладает большим трансвлиянием, чем бром. Предложите два возможных объяснения.

4.10. Используя закономерность трансвлияния, предложите пути синтеза трех изомеров  $[\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}]$  исходя из  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ .

4.11. Охарактеризуйте факторы, которые важны при определении степени нуклеофильности реагирующего вещества относительно комплексов  $\text{Pt}(\text{II})$ .

4.12. Почему бромид-ион в вершине координационного полиэдра катиона бромобис- $o$ -фениленбис-(диметиларсин)платина(II) более лабилен, чем аксиальный бромид-ион в катионе бромобис- $o$ -диметиларсинофениларсинплатина(II)?

4.13. Замещение у тетраэдрического атома углерода идет обычно гораздо медленнее, чем в аналогичном соединении кремния. Исключение составляет гидролиз  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  в водном ацетоне, протекающий гораздо быстрее гидролиза  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$ . Изменится ли ситуация, если к каждому из реагирующих веществ добавить основание?

4.14. В каких условиях  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  может быть продуктом окисления растворов  $\text{Co}(\text{II})$ , содержащих достаточный избыток цианид-иона? Какая особенность присуща для выражения скорости этой реакции?

4.15.  $\text{Co}(\text{II})$  в присутствии цианид-иона восстанавливает  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{MeCOO})]^{2+}$ , а также  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$ . Почему в первых двух случаях реакция должна протекать по внешнесферному механизму, а в двух последних — по внутрисферному?

4.16. Показать на основании кинетических соображений, что реакция между  $\text{Cr}^{2+}_{\text{aq}}$  и  $\text{Co}^{3+}_{\text{aq}}$  идет с прямым переносом электрона и не включает двухстадийный процесс типа  $\text{Cr}^{2+}_{\text{aq}} \rightarrow \text{e}^- + \text{Cr}^{3+}_{\text{aq}}$ ;  $\text{Co}^{3+}_{\text{aq}} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}_{\text{aq}}$ ?

4.17. Почему в реакции *транс*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  с  $\text{KCN}$  в воде первоначальным продуктом является *транс*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{OH})\text{Cl}]\text{Cl}$ ?

4.18. В присутствии избытка  $\Gamma^-$  гескабромоплатинат образует  $[\text{PtI}_6]^{2-}$ , а *транс*- $[\text{PtBr}_4\text{I}_2]^{2-}$  и *транс*- $[\text{PtBr}_2\text{I}_4]^{2-}$  являются промежуточными продуктами. В обратной реакции гескаиодоплатината с бромид-ионом такие соединения не образуются. Предложите возможный механизм процесса.

4.19. В присутствии  $[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}$  скорость реакции *транс*- $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{2+}$  и  $\text{NO}_2^-$  подчиняется следующему закону:  $v = k[\text{Pt}(\text{IV})][\text{Pt}(\text{II})][\text{NO}_2^-]$ . Предложите приемлемый механизм реакции. Объясните, почему продуктом реакции является *транс*- $[\text{Pt}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]^{2+}$  и почему таким путем нельзя получить динитрокомплекс.

4.20. В процессе Ваккера (окисление этилена до ацетальдегида в присутствии водного раствора  $\text{PdCl}_2$ ) скорость восстановления палладия подчиняется следующему закону:  $v = k[\text{Pd}(\text{II})][\text{C}_2\text{H}_4] / ([\text{H}^+][\text{Cl}^-]^2)$ . Объясните данную закономерность.

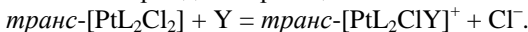
4.21. В условиях псевдопервого порядка наблюдается следующая зависимость  $k_{\text{набл}}$  от  $[\text{py}]$  для реакции плоскокватратного  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$  (0.0002 M) с пиридином:

[py] / М	0.00025	0.0125	0.025	0.05
$k_{\text{набл}} / \text{с}^{-1}$	27.85	30.06	34.10	42.04

Объясните экспериментальные данные.

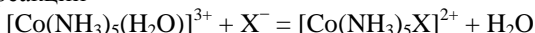
4.22. Как получить *цис*- и *транс*-изомеры  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)]^-$ ? Что можно ожидать в реакции  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  с  $\text{PEt}_3$  в мольном отношении 1 : 2?

4.23. Предложите интермедиат в реакции



Если этот интермедиат окажется долгоживущим, как это может отразиться на геометрии продукта?

4.24. Для реакции

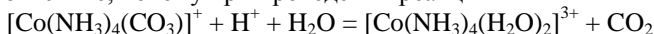


скорость реакции пропорциональна  $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}\}[\text{X}^-]$ .  $\Delta V^\ddagger > 0$  для  $\text{X} = \text{Cl}^-$ . Объясните эти данные.

4.25. Последовательное замещение  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{Cl}^-$  в координационной сфере  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  протекает с образованием *транс*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ , *ос*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  и *транс*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ . Объясните эти результаты и предложите способ получения *гран*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  и *цис*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ .

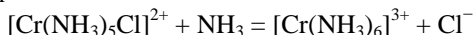
4.26. Объясните, почему скорость анации для  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  уменьшается в ряду  $\text{Co} > \text{Rh} > \text{Ir}$ .

4.27. Объясните, почему при проведении реакции



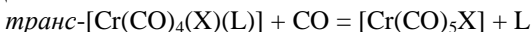
в  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  комплекс содержит равные количества  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  и  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ .

4.28. Реакция



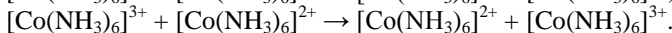
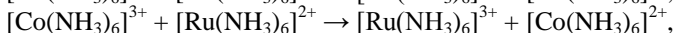
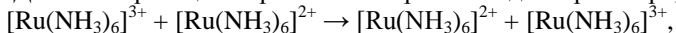
в жидком аммиаке катализируется  $\text{KNH}_2$ . Предложите возможное объяснение.

4.29. Реакция



протекает по диссоциативному механизму и константа реакции первого порядка  $k_1$  в зависимости от  $\text{X}$  возрастает в следующем ряду:  $\text{CO} < \text{P}(\text{OMe})_3 \approx \text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3 < \text{PbU}_3$ . Объясните эти данные.

4.30. Для таких реакций переноса электрона в водном растворе, как



найлены значения  $k$   $10^4$ ;  $10^{-2}$ ;  $10^{-8}$  л / (моль · с) соответственно. Объясните эти данные. Для каких реакций  $\Delta G^\circ = 0$ ? Будет ли процесс переноса электрона между низкоспиновыми октаэдрическими комплексами  $\text{Os}(\text{II})$  и  $\text{Os}(\text{III})$  быстрым или медленным?

4.31. Терпиридил (tpy) образует комплекс  $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{Cl}]^+$ , который реагирует с пиридином, образуя  $[\text{Pt}(\text{tpy})(\text{py})]^{2+}$ . Константа скорости может быть



записана как  $k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[\text{py}]$ . Объясните появление двух слагаемых в этом выражении.

4.32. Реакция *cis*-[PtMe<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>SO)(PPh<sub>3</sub>)] с пиридином приводит к образованию *cis*-[PtMe<sub>2</sub>(py)(PPh<sub>3</sub>)], при этом скорость реакции не показывает зависимости от концентрации py. При 298 К,  $\Delta S^\ddagger = 24$  Дж / (моль · К). Предложите объяснение.

4.33. Для реакции  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 5\text{H}_3\text{O}^+ = [\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+} + [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 5\text{NH}_4^+$   
константы скорости равны  $6 \cdot 10^5$  л / (моль · с) для X = Cl и  $3 \cdot 10^6$  для X = I. Предложите механизм реакции и идентифицируйте скорость-определяющую стадию. Почему хлорид и иодид реагируют с разными скоростями?

4.34. Для реакции  
 $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{OH}_2)]^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \{(\text{NH}_3)_5\text{CoOH}_2 \dots \text{SO}_4\}^+$ ,  $K_1$  (ионная пара),  
 $\{(\text{NH}_3)_5\text{CoOH}_2 \dots \text{SO}_4\}^+ = [(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{OSO}_3)]^+ + \text{H}_2\text{O}$ ,  $k_1$   
выведите выражение для константы скорости псевдопервого порядка при условии того, что равновесие, описываемое  $K_1$ , устанавливается очень быстро и  $[\text{SO}_4^{2-}] \gg [\text{Co}(\text{III})]_{\text{общ}}$ .

4.35. Будут ли, по определению Таубе, следующие комплексы инертными или лабильными: Cr<sup>II</sup>L<sub>6</sub>, октаэдрический, низкоспиновый; V<sup>III</sup>L<sub>6</sub>, октаэдрический; Rh<sup>I</sup>L<sub>6</sub>, октаэдрический.

4.36. Имеются доказательства того, что  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  претерпевает замещение воды (в водных растворах) по механизму D. Согласуется ли это с тем, что наблюдаемые константы скорости имеют первый порядок по концентрации входящих лигандов?

4.37. Используя энергии стабилизации в октаэдрическом, тригонально-пирамидальном и пентагонально-пирамидальном поле, предскажите наиболее благоприятный путь реакции замещения лигандов для d<sup>3</sup>-системы.

4.38. Рассчитайте энергию активации для реакции замещения в квадратном d<sup>8</sup>-комплексе с интермедиатом в виде: а) тригональной бипирамиды; б) квадратной пирамиды.

4.39. Объясните уменьшение скорости реакции  
 $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}] + {}^{14}\text{CO} = [\text{Cr}({}^{14}\text{CO})(\text{CO})_4\text{L}] + \text{CO}$   
в ряду L: Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > PPh<sub>3</sub> > PMe<sub>2</sub>Ph > CO. Разница в k составляет 8 порядков!

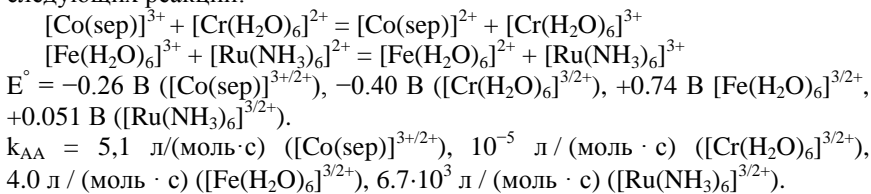
4.40. В реакции  
 $[\text{Ru}(\text{CO}, \text{CO})(\text{SiCl}_3, \text{CO})(\text{R}_3\text{P}, \text{CO})] + \text{L} = [\text{Ru}(\text{CO}, \text{CO})(\text{SiCl}_3, \text{L})(\text{R}_3\text{P}, \text{CO})] + \text{CO}$   
(L = PR<sub>3</sub>) найдена следующая зависимость кинетики реакции от природы фосфина. Предложите объяснение экспериментальным данным.

Фосфин	$pK_a$	Конический угол, °	$-\lg k$
$P(OCH_2)_3CEt$	1,74	101	5,96
$P(OMe)_3$	2,6	107	5,14
$PPh(OMe)_2$	2,64	120	4,95
$PPhMe_2$	6,5	122	4,72
$P(OPh)_3$	-2,0	128	4,70
$PPh_2(OMe)$	2,69	132	4,64
$PPh_2Me$	4,57	136	4,15
$P(n-C_6H_4)_3$	1,03	145	3,17
$P(m-FC_6H_4)_3$	1,97	145	3,12
$PPh_3$	2,73	145	3,05
$P(n-MeC_6H_4)_3$	3,84	145	3,08
$P(m-MeC_6H_4)_3$	3,3	165	2,89
$P(m-ClC_6H_4)_3$	1,03	165	3,02

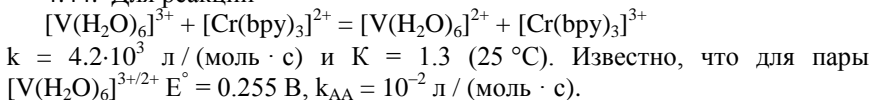
4.41. Реакция  $\eta^5\text{-}[(Et_3P)_2Pt(H)(solv)]^+$  ( $solv = MeOH, Me_2CO$ ) с гексен-1 приводит лишь к его изомеризации в смесь гексена-2 и гексена-3. Предложите механизм процесса.

4.42. Предположим, что реакция  $[Cr^*Rh(CO)(Kr)]$  с циклогексаном (внедрение по связи C–H) протекает через образование  $[Cr^*Rh(CO)(C_6H_{12})]$ , а лимитирующей стадией является отщепление криптона. Выведите кинетический закон.

4.43. Используя уравнение Маркуса, определите константы скорости следующих реакций:



4.44. Для реакции

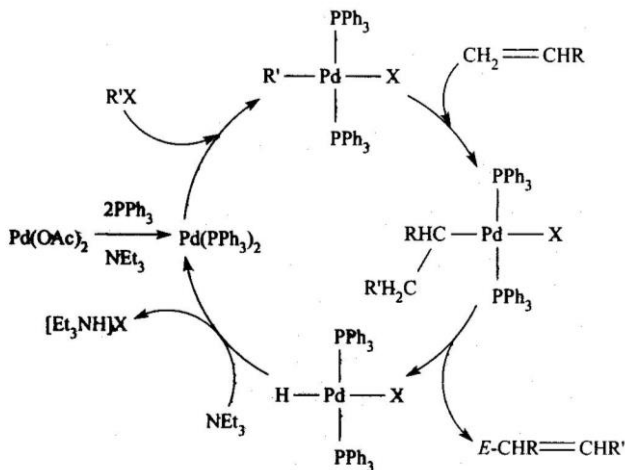


*Реакционная способность лигандов. Катализ комплексами переходных металлов*

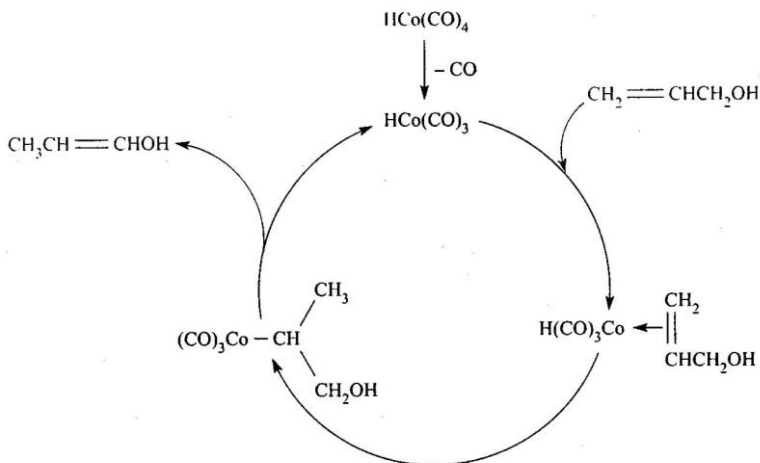
4.45. При нагревании  $[IrCl_3(PPh_3)_3]$  в этаноле со щелочью образуется  $[IrCl_2H(PPh_3)_3]$ . Предложите механизм образования этого продукта с учетом того, что в  $CH_3CD_2OH$  образуется  $[IrCl_2D(PPh_3)_3]$ .

4.46. Объясните образование комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{L}]^{3+}$  ( $\text{L} = \text{NH}_2\text{C}(\text{NH})-\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}_2-\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$ ) при обработке комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{CH}_3\text{CN})]^{3+}$  цианидом.

4.47. Проанализируйте каталитический цикл, представленный ниже. Какие типы реакций наблюдаются? Почему этот цикл лучше работает для  $\text{R}' = \text{винил}$ , бензил или арил?



4.48. Изомеризация алкенов катализируется  $\text{HCo}(\text{CO})_3$ .  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  является каталитическим прекурсором. Объясните, что это означает. Приведите детальное описание каждой стадии этого цикла.

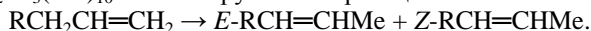


4.49. Какие из следующих алкенов являются прохиральными:  $\text{PhHC}=\text{CHPh}$ ,  $\text{PhMeC}=\text{CHPh}$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHPh}$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{H})(\text{NHC}(\text{O})\text{Me})$ ? Какой процент каждого энантиомера образуется, если асимметрическое гидрирование протекает с 85 %-м энантиомерным избытком с преобладанием R-энантиомера?

4.50. Сравнив механизмы гидроформилирования с использованием  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  и  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  в качестве катализаторов, предложите механизм для конверсии  $\text{RCH}=\text{CH}_2$  в  $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  и объясните, что происходит на каждой стадии.

4.51. В каталитической реакции  $\text{RCH}=\text{CH}_2$  с  $\text{H}_2$  каталитическим прекурсором является  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ , а на первой стадии с алкеном взаимодействует *транс*- $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ . Предложите каталитический цикл.

4.52.  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$  катализирует изомеризацию алкенов:



Подсчитав количество кластерных валентных электронов для этого кластера, определите, является ли он эффективным катализатором? Предложите каталитический цикл, отвечающий образованию данных продуктов.

4.53.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  медленно теряет CO, однако этот процесс существенно ускоряется в присутствии кислоты. Предложите механизм реакции.

4.54. Будет ли комплекс  $[\text{Rh}(\text{triphos})\text{Cl}]$  проявлять активность в реакциях каталитического гидрирования? Что изменится при добавлении к этому комплексу: а)  $\text{BF}_3$ ; б)  $\text{TIPF}_6^-$ ?

4.55. Предскажите продукты реакции 1,3-пентадиена и HCN в присутствии  $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OR})_3\}_4]$ . Опишите механизм каталитической реакции.

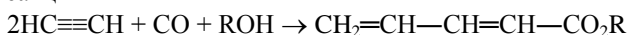
4.56. Предложите механизм реакции  $\text{ArN}_3 + \text{CO} = \text{ArNCO} + \text{N}_2$ , катализируемой комплексом  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$ .

4.57. Прокомментируйте возможность реакций каталитической конверсии: а) пропана в циклопропан и  $\text{H}_2$ ; б)  $\text{CO}_2$  в CO и  $\text{O}_2$ ; в) метана и  $\text{O}_2$  в метанол.

4.58.  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_3$  – катализатор реакции гидрирования диенов  $\text{RCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHR}$ , приводящей к *цис*-алкенам  $\text{RCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$ . Почему в этой реакции образуются только *цис*-изомеры алкенов и не образуются алканы?

4.59. Предложите механизм каталитического процесса изомеризации непредельного спирта  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}'$  в  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}$  с участием каталитической системы  $\{\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2\} + \text{Cl}^-$ . Укажите ключевые стадии каталитического цикла.

4.60. Реакция



катализируется комплексом никеля  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{X}]^-$ . Предложите детальный механизм этой реакции, если ее первой стадией является окислительное

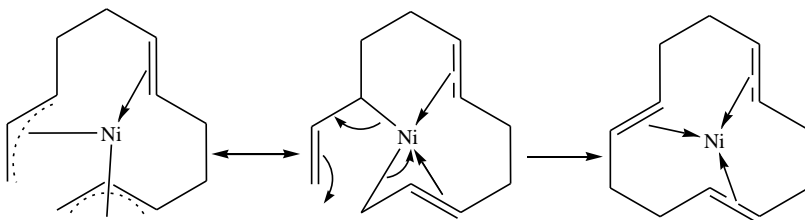
присоединение спирта. Назовите другие ключевые стадии каталитического цикла.

4.61. Предложите механизм образования акриловой кислоты в системе  $\text{Ni}(\text{CO})_4 / \text{C}_2\text{H}_2 / \text{CO}$  / водный раствор кислоты и пропионовой кислоты в системе  $\text{Ni}(\text{CO})_4 / \text{C}_2\text{H}_4 / \text{CO}$  / водный раствор кислоты.

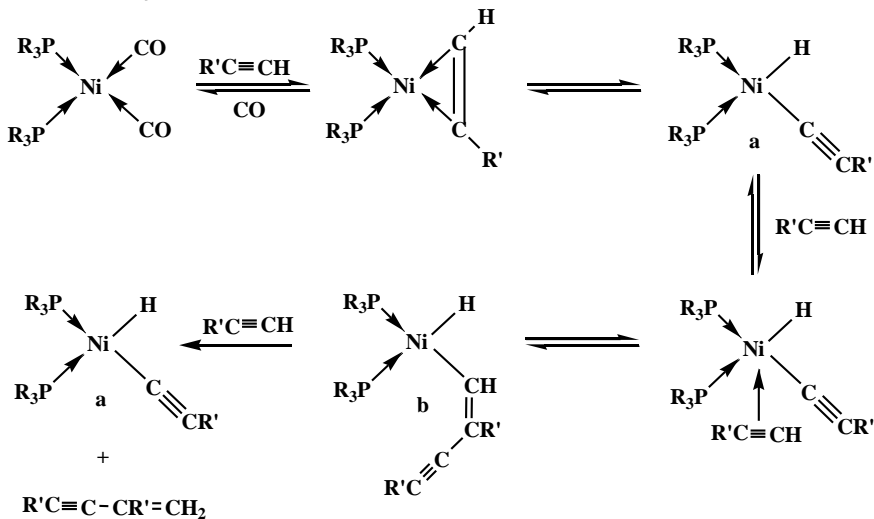
4.62. Предложите механизм катализа реакции гидросилилирования  $\text{R}_3\text{SiH} + \text{R}'\text{CH}=\text{CH}_2$  с помощью  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_4\text{Rh}_2\text{Cl}_2]$ , если известно, что этот же катализатор катализирует обмен водорода на дейтерий в олефине.

4.63. Предложите возможный механизм реакции  $\text{ArX} + \text{NaCN} = \text{ArCN} + \text{NaX}$ , катализируемой  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ .

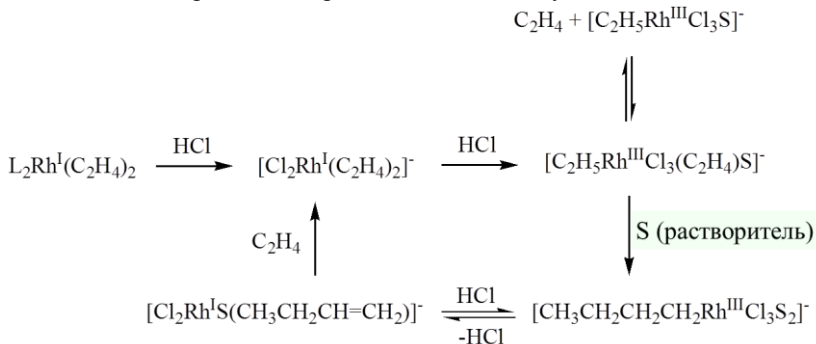
4.64. Прокомментируйте стадии образования циклододекатриена, катализируемого  $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ :



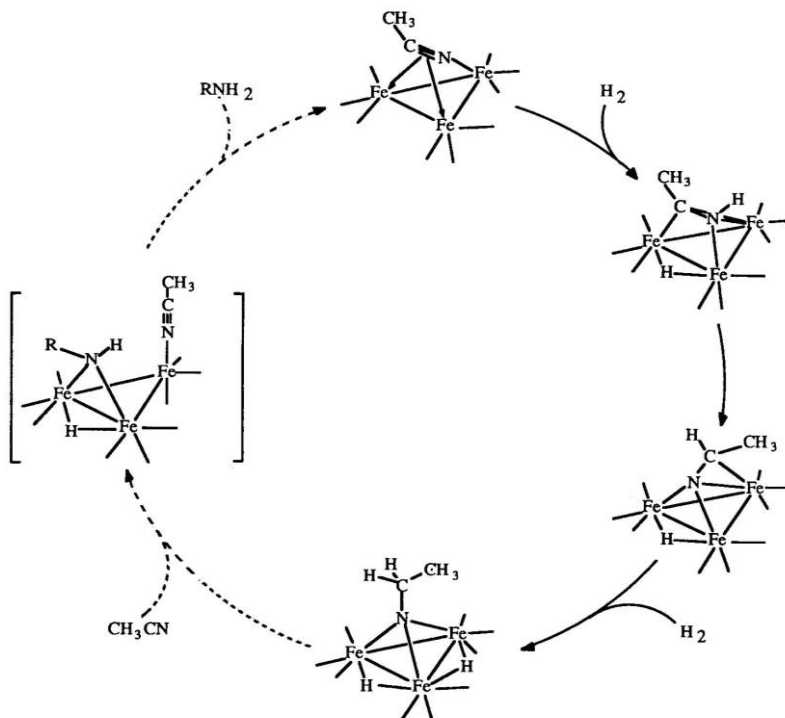
4.65. Прокомментируйте следующие стадии реакции циклотримеризации алкинов в ароматические соединения, катализируемой комплексом  $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ :



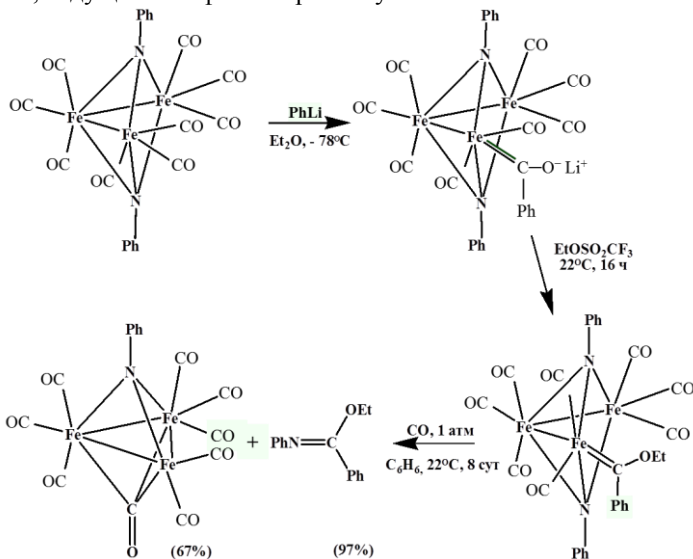
4.69. Прокомментируйте изображенный ниже механизм катализируемой комплексами родия димеризации этилена в бутен-1:



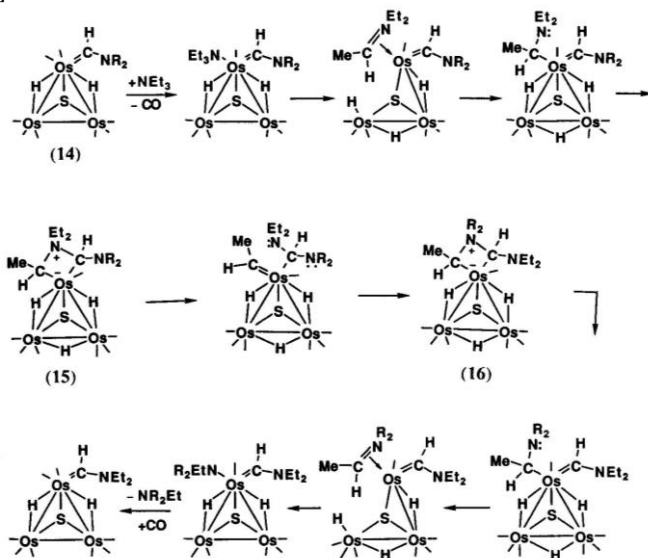
4.70. Прокомментируйте следующий каталитический цикл (восстановление нитрилов в амины, катализируемое  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ):



4.71. Прокомментируйте приведенную ниже последовательность превращений, ведущих к N-фенилкарбамату.

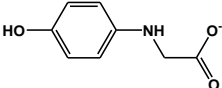
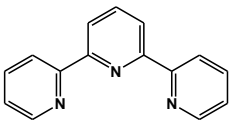


4.72. Прокомментируйте приведенный ниже механизм каталитического пералкилирования аминов, катализируемого кластером [Os<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(CO)<sub>10</sub>]:



## ПРИЛОЖЕНИЯ

### I. Список сокращений и условных обозначений

ЖМКО	жесткие и мягкие кислоты и основания
м.д.	миллионные доли
ТГФ	тетрагидрофуран
ЭСП	электронные спектры поглощения
ЭСПЛ	энергия стабилизации полем лиганда
$\Delta_o$	параметр расщепления в октаэдрическом поле
$\Delta_T$	параметр расщепления в тетраэдрическом поле
acac	ацетилацетонат
bac	бензилацетонат
bpy	2,2'-бипиридил
Bu	$-\text{C}_4\text{H}_9$
cod	1,5-циклооктадиен
Cr	циклопентадиенил ( $\text{C}_5\text{H}_5^-$ )
Cr*	пентаметилциклопентадиенил ( $\text{C}_5\text{Me}_5^-$ )
cyclam	1,4,8,11-тетраазамакроциклотетрадекан
Cys	цистеин
dien	диэтиленetriамин ( $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ )
dppm	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$
dppe	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$
en	этилендиамин
Et	$-\text{C}_2\text{H}_5$
pgly	
His	гистидин
hp	2-гидроксипиридин
Me	$-\text{CH}_3$
ox	оксалат
Ph	$-\text{C}_6\text{H}_5$
phen	1,10-фенантролин
Pr	$-\text{C}_3\text{H}_7$
py	пиридин
thf	тетрагидрофуран
tpy	терпиридил 
triphos	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$



## II. Таблицы и рисунки

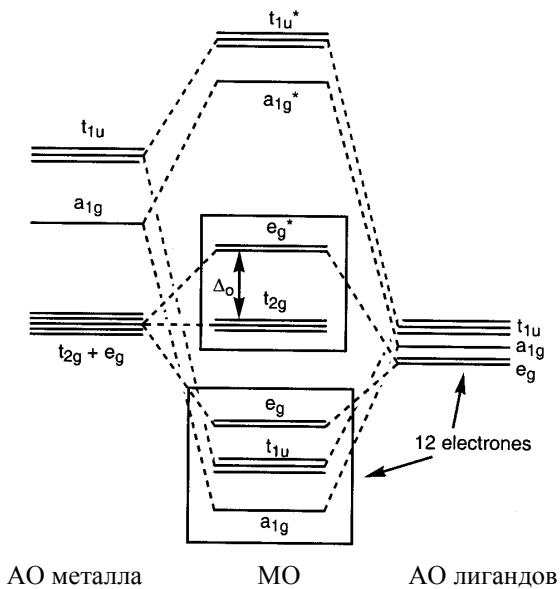


Рис. 1. Диаграмма МО для октаэдрического комплекса без учета  $\pi$ -связывания

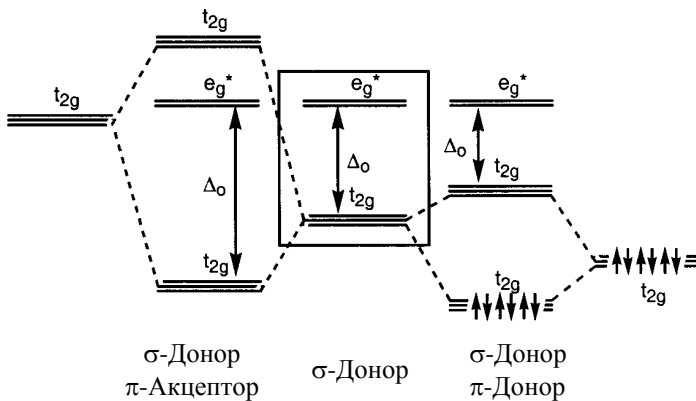


Рис. 2. Сравнение граничных зон МО для октаэдрического комплекса с учетом и без учета  $\pi$ -связывания

Таблица 1. Значения электростатического параметра  $E_A$ , ковалентного параметра  $C_A$  и стерического параметра  $D_A$  для некоторых катионов

$M^{n+}$	$E_A$	$C_A$	$D_A$	$M^{n+}$	$E_A$	$C_A$	$D_A$
Au <sup>+</sup>	-3,0	0,190	0,0	Fe <sup>3+</sup>	6,07	0,841	1,5
Ag <sup>+</sup>	-1,52	0,143	0,0	Co <sup>3+</sup>	3,30	0,875	7,0
Cu <sup>+</sup>	-0,56	0,43	2,5	Zn <sup>2+</sup>	1,43	0,312	4,0
Hg <sup>2+</sup>	1,346	0,826	0,0	Co <sup>2+</sup>	1,33	0,276	3,0
Pd <sup>2+</sup>	1,72	0,929	6,0	Fe <sup>2+</sup>	1,40	0,256	2,0
Tl <sup>3+</sup>	2,55	0,96	0,0	Bi <sup>3+</sup>	5,91	0,926	0,0
Cu <sup>2+</sup>	1,25	0,466	6,0	Pb <sup>2+</sup>	2,76	0,413	0,0
H <sup>+</sup>	3,07	1,009	20,0	Mn <sup>2+</sup>	1,64	0,223	1,0
Cd <sup>2+</sup>	0,99	0,30	0,6	Cr <sup>3+</sup>	5,15	0,721	1,5
Ni <sup>2+</sup>	1,20	0,30	4,5	La <sup>3+</sup>	3,90	0,379	0,0
U <sup>4+</sup>	7,55	0,968	3,0	Mg <sup>2+</sup>	1,86	0,178	1,5
Sn <sup>2+</sup>	5,65	0,70	0,0	Al <sup>3+</sup>	6,90	0,657	2,0
Be <sup>2+</sup>	5,43	0,614	-	Ba <sup>2+</sup>	0,54	0,043	0,0
Na <sup>+</sup>	-0,20	-0,014	0,0	Li <sup>+</sup>	0,57	0,026	0,0

Таблица 2. Значения электростатического параметра  $E_B$ , ковалентного  $C_B$  и донорного параметра  $D_B$  для некоторых лигандов

Анион	$E_B$	$C_B$	$D_B$	Анион	$E_B$	$C_B$	$D_B$
F <sup>-</sup>	1,00	0,0	0,0	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-1,94	18,2	0,4
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0,0	4,76	0,0	Br <sup>-</sup>	-1,54	14,2	1,0
OH <sup>-</sup>	0,0	14,0	0,0	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-3,15	26,5	1,1
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,067	10,4	0,2	I <sup>-</sup>	-2,43	20,0	1,7
SCN <sup>-</sup>	-0,76	9,3	0,2	NCS <sup>-</sup>	-1,83	14,3	1,0
NH <sub>3</sub>	-1,08	12,34	0,0	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS	-2,46	18,2	0,6
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	-0,74	7,0	0,0	PPh <sub>2</sub> R	-3,03	23,0	0,7
Cl <sup>-</sup>	-1,04	10,4	0,6	CN <sup>-</sup>	-4,43	30,0	0,3

Таблица 3. Параметры активации обмена воды в аквакомплексах

$M^{n+}$		$V^{2+}$		$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$
$\Delta S^\#,$ Дж / (моль · К)		-0,4		+6,0	+21	+37	+32
$\Delta V^\#,$ см <sup>3</sup> / моль		-4,1		-5,4	+3,7	+6,1	+7,2
$M^{n+}$	$Ti^{3+}$	$V^{3+}$	$Cr^{3+}$		$Fe^{3+}$		
$\Delta S^\#$ Дж / (моль · К)	1	-29	+12		+12		
$\Delta V^\#,$ см <sup>3</sup> / моль	-12,1	-8,9	-9,6		-5,4		
Механизм	<b>A</b>	<b>A</b>	<b>I<sub>a</sub></b>	<b>I<sub>a</sub></b>	<b>I<sub>a</sub>/I<sub>d</sub></b>	<b>I<sub>d</sub></b>	<b>I<sub>d</sub></b>

Таблица 4. Значения фактора поля  $f$  для различных лигандов \*

Лиганд	$f$	Лиганд	$F$
$Br^-$	0,72	$NCS^-$	1,02
$SCN^-$	0,73	$n-CH_3C_6H_4NH_2$	1,15
$Cl^-$	0,78	$NC^-$	1,15
$dsep^-$	0,8	$CH_3NH_2$	1,17
$N_3^-$	0,83	$gly^-$	1,18
$dtp^-$	0,83	$CH_3CN$	1,22
$F^-$	0,9	$py$	1,23
$dtc^-$	0,9	$NH_3$	1,25
$dmsO$	0,91	$en$	1,28
$ur$	0,92	$dien$	1,29
$CH_3COOH$	0,94	$NH_2OH$	1,30
$C_2H_5OH$	0,97	$bipy$	1,33
$dmf$	0,98	$phen$	1,34
$C_2O_4^{2-}$	0,99	$CN^-$	~1,7
$H_2O$	1,00		

\* По Йергенсену, энергия расщепления в кристаллическом поле может быть оценена как  $\Delta = fg$ .

Таблица 5. Значения фактора  $g$  для различных комплексообразователей

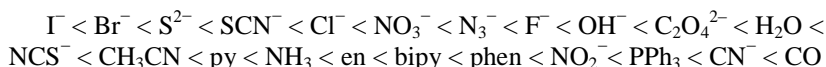
Конфигурация	Ион	$g, \text{см}^{-1}$	Конфигурация	Ион	$g, \text{см}^{-1}$
$3d^5$	$\text{Mn}^{\text{II}}$	8 000	$4d^6$	$\text{Ru}^{\text{II}}$	20 000
$3d^8$	$\text{Ni}^{\text{II}}$	8 700	$3d^3$	$\text{Mn}^{\text{IV}}$	23 000
$3d^7$	$\text{Co}^{\text{II}}$	9 000	$4d^3$	$\text{Mo}^{\text{III}}$	24 600
$3d^3$	$\text{V}^{\text{II}}$	12 000	$4d^6$	$\text{Rh}^{\text{III}}$	27 000
$3d^5$	$\text{Fe}^{\text{III}}$	14 000	$4d^3$	$\text{Tc}^{\text{IV}}$	30 000
$3d^3$	$\text{Cr}^{\text{III}}$	17 400	$5d^6$	$\text{Ir}^{\text{III}}$	32 000
$3d^6$	$\text{Co}^{\text{III}}$	18 200	$5d^6$	$\text{Pt}^{\text{IV}}$	36 000

Таблица 6. Энергетические уровни d-орбиталей в кристаллических полях различной симметрии

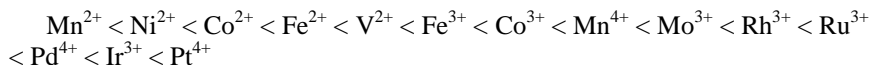
КЧ	Строение комплекса	Энергия орбиталей в единицах $Dq$			
		$d_z^2$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}, d_{yz}$
1	Линейное <sup>a</sup>	5.14	-3.14	-3.14	0.57
2	Линейное <sup>a</sup>	10.28	-6.28	-6.28	1.14
3	Треугольник <sup>b</sup>	-3.21	5.46	5.46	-3.86
4	Тетраэдр	-2.67	-2.67	1.78	1.78
4	Плоский квадрат	-4.28	12.28	2.28	-5.14
5	Тригональная бипирамида <sup>b</sup>	7.07	-0.82	-0.82	-2.72
5	Квадратная пирамида <sup>b</sup>	0.86	9.14	-0.86	-4.57
6	Октаэдр	6.00	6.00	-4.00	-4.00
6	Тригональная призма	0.96	-5.84	-5.84	5.36
7	Пентагональная бипирамида	4.93	2.82	2.82	-5.28
8	Куб	-5.34	-5.34	3.56	3.56
8	Квадратная антипризма	-5.34	-0.89	-0.89	3.56
9	Трешапочная тригональная призма (тип $\text{ReH}_9^{2-}$ )	-2.25	-0.38	-0.38	1.51
12	Икосаэдр	0.00	0.00	0.00	0.00

<sup>a</sup> Лиганд(ы) расположен(ы) вдоль оси  $z$ . <sup>b</sup> Лиганды расположены в плоскости  $xy$ . <sup>c</sup> Основание пирамиды лежит в плоскости  $xy$ .

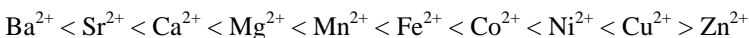
**Спектрохимический ряд лигандов:**



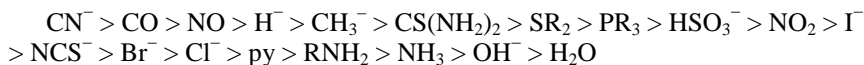
**Спектрохимический ряд ионов металлов:**



**Ряд Ирвинга–Вильямса:**



**Ряд трансвлияния:**



**Таблица 7. Нефелоауксетический ряд лигандов и ионов металлов \***

Ли-ганд	$h_L$	Ион	$k_M$
F <sup>-</sup>	0,8	Mn <sup>II</sup>	0,07
H <sub>2</sub> O	1,0	V <sup>II</sup>	0,1
dmf	1,2	Ni <sup>II</sup>	0,12
ur	1,2	Mo <sup>III</sup>	0,15
NH <sub>3</sub>	1,4	Cr <sup>III</sup>	0,20
en	1,5	Fe <sup>III</sup>	0,24
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,5	Rh <sup>III</sup>	0,28
Cl <sup>-</sup>	2,0	Ir <sup>III</sup>	0,28
CN <sup>-</sup>	2,1	Tc <sup>IV</sup>	0,3
Br <sup>-</sup>	2,3	Co <sup>III</sup>	0,33
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,4	Mn <sup>IV</sup>	0,5
Γ <sup>-</sup>	2,7	Pt <sup>IV</sup>	0,6
dtp <sup>-</sup>	2,8	Pd <sup>IV</sup>	0,7
dsep <sup>-</sup>	3,0	Ni <sup>IV</sup>	0,8

\* Общий нефелоауксетический эффект комплекса пропорционален произведению  $h_L \cdot k_M$ .

**Таблица 8. Нижний предел отношения ионных радиусов ( $r_+$  – радиус катиона,  $r_-$  – радиус аниона) и оптимальные координационные полиэдры**

<b>КЧ</b>	<b><math>r_+ / r_-</math></b>	<b>Полиэдр</b>
4	0,225	Тетраэдр
6	0,414	Октаэдр
	0,528	Тригональная призма
7	0,592	Одношапочный октаэдр
8	0,645	Квадратная антипризма
	0,668	Додекаэдр
	0,732	Куб
9	0,732	Трехшапочная тригональная призма
12	0,902	Икосаэдр
	1,000	Кубоктаэдр

**Таблица 9. Изменение энергии СКП (в единицах  $Dq$ ) при образовании квадратно-пирамидальных, КЧ = 5, и пентагонально-бипирамидальных, КЧ = 7, активированных комплексов из октаэдрических комплексов**

$d^n$	<b>Высокоспиновые комплексы</b>		<b>Низкоспиновые комплексы</b>	
	<b>КЧ = 5</b>	<b>КЧ = 7</b>	<b>КЧ = 5</b>	<b>КЧ = 7</b>
$d^0$	0	0	0	0
$d^1$	0,57	1,28	0,57	1,28
$d^2$	1,14	2,56	1,14	2,56
$d^3$	-2,00	-4,26	-2,00	-4,26
$d^4$	3,14	1,07	-1,43	-2,98
$d^5$	0	0	-0,86	-1,70
$d^6$	0,57	1,28	-4,00	-8,52
$d^7$	1,14	2,56	1,14	-5,34
$d^8$	-2,00	-4,26	-2,00	-4,26
$d^9$	3,14	-1,07	3,14	-1,07
$d^{10}$	0	0	0	0

\* Отрицательные значения отвечают потере энергии СКП, т. е. дестабилизации переходного состояния.

Таблица 10. Толменовские конические углы для различных лигандов

Лиганд	$\theta, ^\circ$	Лиганд	$\theta, ^\circ$
CH <sub>3</sub>	90	P(OMe) <sub>3</sub>	128
CO	95	P(OEt) <sub>3</sub>	134
Cl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	102	Ср	136
PF <sub>3</sub>	104	PEt <sub>3</sub>	137
Br, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	105	PPh <sub>3</sub>	145
I	107	Ср*	165
PMe <sub>3</sub>	118	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	180
<sup>t</sup> Bu	126	P( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub>	182

Таблица 11. Число кластерных валентных электронов для различных структур

N	Геометрия кластера	Число КВЭ
1	Единичный атом	18
2	Линейная	34
3	Треугольник	48
4	Тетраэдр	60
	Бабочка	62
	Квадрат	64
5	Тригональная бипирамида	72
	Квадратная пирамида	74
6	Октаэдр	86
	Пентагональная пирамида	88
	Тригональная призма	90
8	Квадратная антипризма	114
	Куб	120
12	Икосаэдр	170

Таблица 12. Энергия стабилизации кристаллическим полем и стабилизации октаэдрическим окружением для различных конфигурация центрального атома

$d^n$	Тетраэдрическое поле	Октаэдрическое поле, высокоспиновое состояние		Октаэдрическое поле, низкоспиновое состояние	
	Энергия СКП $Dq$ (тетр.)/ $Dq$ (окт.).	Энергия СКП	Энергия СОО	Энергия СКП	Энергия СОО
$d^1$	6/2,67	4	1,33	4	1,33
$d^2$	12/5,33	8	2,67	8	2,67
$d^3$	8/3,56	12	8,44	12	8,44
$d^4$	4/1,78	6	4,22	16 – P	14,22 – P
$d^5$	0/0	0	0	20 – 2P	20 – 2P
$d^6$	6/2,67	4	1,33	24 – 2P	21,33 – 2P
$d^7$	12/5,33	8	2,67	18 – P	12,67 – P
$d^8$	8/3,56	12	8,44	12	8,44
$d^9$	4/1,78	6	4,22	6	4,22

\* Значения  $Dq$  (тетр.) пересчитаны на значения  $Dq$  (окт.). Значения СКП и СОО приведены в единицах  $Dq$  (окт.)

Таблица 13. Донорное число  $D$ , акцепторное число  $A$  и относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  некоторых растворителей

Растворитель	$A$	$D$	$\epsilon$
1	2	3	4
Ацетилхлорид	0,7	–	15,8
Ацетон	17,0	12,5	20,7
Ацетонитрил	14,1	19,3	36
Бензилцианид	15,1	–	–
Бензоилфторид	2,3	–	–
Бензоилхлорид	2,3	–	23
Бензол	0,1	8,2	2,3
Бензонитрил	11,9	15,5	25,2
Бутиронитрил	16,6	–	–
изо-Бутиронитрил	15,4	–	–
Вода	18	54,8	81,7
Диглим	24,0	10,2	–



Продолжение табл. 13

1	2	3	4
Диметилацетамид	27,3	13,6	37,8
Диметилсульфоксид	29,8	19,3	45
Диметилформамид	24,0	16,0	36,7
Диоксан	14,8	10,8	2,2
Дихлорметан	–	20,4	8,9
Дихлордиэтилкарбонат	3,2	16,7	–
N,N-Диэтилацетамид	32,2	–	–
Диэтиловый эфир	19,2	3,9	4,3
N,N-Диэтилформамид	30,9	–	–
Метанол	20,0	41,3	32,6
Метилацетат	16,5	–	6,7
N-Метилпирролидион	27,3	13,3	–
Метилсульфоновая кислота	–	126,1	–
Нитробензол	4,4	14,8	34,8
Нитрометан	2,7	20,5	38,6
Оксид-дихлорид селена	12,2	–	–
Оксид-трис(диметиламид) фосфора	38,6	10,6	–
Оксид-трихлорид фосфора	11,7	–	13,9
Оксодифторфенилфосфор	16,4	–	–
Оксодихлорфенилфосфор	18,5	–	–
Оксохлордифенилфосфор	22,4	–	–
Пиридин	33,1	14,2	12,3
Пропанол	18,0	33,5	20,1
Пропиленкарбонат	15,1	18,3	65,1
Пропионитрил	16,1	–	27
Тетрагидрофуран	20,0	8,0	7,3
Тетраметиленсульфон (сульфолан)	14,8	–	44
Тетрахлорид углерода	–	8,6	2,2
Тетрахлорэтиленкарбонат	0,8	–	–
Тионилхлорид	0,4	–	9,3
Трибутилфосфат	23,7	–	–
Триметилфосфат	23,0	–	–
Трифторсульфоновая кислота	–	129,1	–
Трифторуксусная кислота	–	105,1	39
Трихлорметан	–	23,1	4,8
Уксусная кислота	–	52,9	6,2
Уксусный ангидрид	10,5	–	21
Формамид	–	39,8	110

*Окончание табл. 13*

<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Хлорид сурьмы(V)	–	100,0	3,2
Этанол	19,0	37,1	24,3
Этилацетат	17,1	–	6,0
Этиленкарбонат	16,4	–	–
Этиленсульфит	15,3	–	–