

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова  
*Факультет хімії та фармації*

**Т. В. Кокшарова**

## **СТЕРЕОХІМІЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК d-ЕЛЕМЕНТІВ**

Навчально-методичний посібник  
для студентів спеціальності 102 «Хімія»  
денної та заочної форм навчання  
Рівень освіти магістерський

Одеса  
«Астропринт»  
2022

УДК 544.12(075.8)

К 599

Рецензенти:

**В. О. Гельмбольдт** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фармацевтичної хімії Одеського національного медичного університету;

**Р. Є. Хома** – доктор хімічних наук, професор, професор кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова

Рекомендовано до друку науково-методичною радою Одеського національного університету імені І. І. Мечникова (*протокол № 6 від 22.12.2022 р.*)

ISBN 978.966-927-891-3

### **Кокшарова Т. В.**

К 599 Стереохімія координаційних сполук d-елементів : навчально-методичний посібник для студентів спеціальності 102 «Хімія» денної та заочної форм навчання. Рівень освіти магістерський / Т. В. Кокшарова. – Одеса : Астропринт , 2022. – 140 с.

Навчально-методичний посібник із стереохімії перехідних елементів містить матеріал про стереохімічні закономірності координаційних сполук I-VIII груп залежно від природи металу, ліганду та аніону солі для курсу «Сучасна координаційна хімія d-елементів», що дозволить підготувати фахівців другого рівня закладів вищої освіти.

Матеріали, що подані у посібнику, можуть стати у нагоді для викладачів, аспірантів, студентів, учителів, науковців, кого цікавить координаційна хімія перехідних елементів.

УДК 544.12(075.8)

ISBN 978.966-927-891-3

© Кокшарова Т. В., 2022

## ЗМІСТ

Передмова	4
1. Основні поняття стереохімії	5
1.1. Визначення понять	5
1.2. Координаційні поліедри	10
1.3. Умовні позначення лігандів	12
Контрольні запитання та завдання	18
2. Вплив на стереохімію комплексів природи металу	19
2.1. Елементи IB групи	19
2.2. Елементи IIB групи	28
2.3. Елементи IIIB групи	34
2.4. Елементи IVB групи	36
2.5. Елементи VB групи	39
2.6. Елементи VIB групи	44
2.7. Елементи VIIB групи	55
2.8. Сімейство заліза	66
2.9. Платинові метали	81
Контрольні запитання та завдання	95
3. Вплив на стереохімію комплексів природи аніона	97
3.1. Нікотинамідні комплекси	97
3.2. Тіосемікарбазидні комплекси	121
Контрольні запитання та завдання	135
Список літератури	137

## ПЕРЕДМОВА

Пропонований посібник призначений для магістрів спеціальності Хімія за курсом «Сучасна координаційна хімія d-елементів».

В даний час завдяки застосуванню фізико-хімічних методів та новітніх розрахункових методів досягнуто дуже великого прогресу у вивченні стереохімії координаційних сполук. Однією з цілей координаційної хімії є встановлення закономірностей утворення комплексів та факторів, від яких залежать їхні склад та структура. У цьому посібнику розглядаються найважливіші чинники, що визначають координаційні поліедри комплексів. Це насамперед природа комплексоутворювача – іона d-металу, ліганду та аніону солі металу, що беруть участь у процесі утворення комплексу.

Потреба у даному посібнику обумовлена тим, що характеристика координаційних поліедрів неможлива без наочного зображення геометрії сполук. Тому тут наведено численні приклади структур комплексів, які супроводжуються відповідними ілюстраціями.

Главам про вплив на структури комплексів природи металу-комплексоутворювача та аніону солі передуює глава, в якій коротко викладено основні поняття, необхідні для розуміння цих питань.

## Розділ 1

# ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ СТЕРЕОХІМІЇ

### 1.1. Визначення понять

**Стереохімія** – розділ хімії, в якому розглядається просторова будова молекул та її вплив на фізичні та хімічні властивості, а також на напрямок та швидкість хімічних реакцій.

Стереохімія включає два розділи: статика хімічних об'єктів та динаміка хімічних об'єктів. Предметом статички є будова комплексних сполук: геометричні параметри (міжатомні відстані, валентні та двогранні кути) та кореляції між геометрією комплексів та типом хімічного зв'язку центральний атом – ліганд у найближчому координаційному оточенні, а також між взаємно незв'язаними атомами у структурі. Динаміка розглядає взаємний вплив атомів та його прояв у хімічних процесах заміщення лігандів та зміни окисного стану центрального атома.

Цей посібник присвячений насамперед статистиці координаційних сполук перехідних металів.

**Координаційне число (КЧ)** – це кількість донорних атомів, за допомогою яких ліганди безпосередньо зв'язані з центральним атомом. Координаційне число для певного центрального атома (ц.а.) може бути різним, що залежить від багатьох чинників: заряду, іонного радіуса та електронної конфігурації ц.а., природи лігандів, зовнішньої сфери, а також умов синтезу сполуки (співвідношення вихідних реагентів, розчинник, температура). Від КЧ залежить форма координаційних поліедрів. Одному і тому ж координаційному числу можуть відповідати різні координаційні поліедри.

**Дентатність**, або координаційна ємність ліганда – це кількість місць, що їх займає координувана група в координаційній сфері. Вона дорівнює кількості донорних атомів (д.а.), завдяки яким ліганд зв'язується з одним центральним атомом. Ліганди можуть бути моно-, бі-, або полідентатними. Ліганди, зв'язані з ц.

а. через один донорний атом, є *монодентатними*. Ліганди, координовані через два донорні атоми, є *бідентатними*. Дентатність ліганду перш за все залежить від кількості донорних атомів, геометричної будови ліганду, від природи центрального атома.

Полідентатні ліганди утворюють з центральним атомом цикли.

Координаційні сполуки, в яких центральний атом зв'язаний одночасно з двома або більше донорними атомами ліганду, внаслідок чого замикається один або кілька гетероциклів, називають *хелатами*. Хелати, в яких при замиканні хелатного циклу ліганд використовує протонвмісну та нейтральну електродонорні групи і формально зв'язаний з центральним атомом ковалентним та донорно-акцепторним зв'язком, називають *внутрішньокмплесними сполуками* (ВКС).

Якщо ліганд має кілька донорних атомів, але за стеричними причинами не може утворювати замкнений цикл, то він координується як монодентатний ліганд або містковий ліганд. Якщо полідентатні ліганди відіграють місткову функцію, утворюються *поліядерні* комплекси. Містковими можуть бути також одноатомні іони або ліганди, що мають лише один донорний атом. Місткову функцію ліганду позначають за допомогою грецької літери  $\mu$ , індекс якої показує кількість координованих центральних атомів.

**Координаційний поліедр** – це геометрична фігура (багатогранник), що визначає просторове розташування донорних атомів лігандів навколо центрального атома. Кількість вершин поліедра дорівнює координаційному числу. Реальна форма поліедра визначається також електронною будовою та розміром центрального атома, характером взаємодії його з лігандами та лігандів між собою, співвідношенням радіусів центрального та донорних атомів, просторовою будовою лігандів.

**Кластери** (від англ. cluster – гроно, пучок) - це такі поліядерні комплекси, в яких існує безпосередній зв'язок метал – метал. Цей зв'язок дуже короткий (міцний), що ненабагато перевершує, а інколи навіть коротший від такої відстані у вільному металі.

**$\pi$ -комплекси** – це комплекси, в яких ліганд координований центральним атомом за рахунок подвійного зв'язку (тобто за рахунок  $\pi$ -орбіталей лігандів). Назва комплексів з лігандами, що є ароматичними або ненасиченими молекулами (іонами), складається з використанням грецької літери  $\eta$  з надрядковим цифровим індексом, що дає топологічну характеристику зв'язків центрального атома з лігандом.

**Ефект Яна - Теллера.** Молекула у виродженому електронному стані нестабільна і піддається викривленню, що знижує її симетрію та розщеплює її вироджений стан. Викривлення Яна-Теллера особливо важливі для іонів металів, що мають октаедричну координацію з нерівномірним заселенням електронами  $e_g$  (тобто аксіальних) орбіталей  $t_{2g}^3 e_g^1$  (високоспінові  $\text{Cr}^{\text{II}}$  та  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ),  $t_{2g}^6 e_g^1$  (низькоспінові  $\text{Co}^{\text{II}}$  та  $\text{Ni}^{\text{III}}$ ) та  $t_{2g}^6 e_g^3$  ( $\text{Cu}^{\text{II}}$ ). Ефект зазвичай проявляється в подовженні зв'язків по одній з осей і може бути приписаний орбіталі  $d_z^2$ , що містить на один електрон більше, ніж  $d_{x^2-y^2}$ -орбіталь, що перешкоджає лігандам наближатися по осі z так само близько, як по осях x і y.

**Псевдогалогеніди.** Іони  $\text{CN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{OCN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SeCN}^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{C}(\text{CN})_3^-$  і деякі інші ведуть себе подібно до хлорид-, бромід- та йодид-іонів, тому їх називають псевдогалогенідними.

**$\beta$ -Дикетонати** – це сполуки металів з  $\beta$ -дикетоном в енольній формі, що характеризуються в основному іонною природою зв'язку метал – ліганд.  $\beta$ -дикетонати лужних металів – еноляти. Дикетонати металів у ступені окиснення +2 і вище – хелати загальної формули  $[\text{M}^{\text{n+}}\text{L}_n]$ .

**Комплексонати** – це внутрішньокмлексні сполуки, в яких як ліганди виступають так звані комплексони – органічні сполуки, що містять атоми N, S та (або) P, здатні до координації, а також карбоксильні, фосфонові, фосфоністі та інші групи. Комплексонати можуть мати різні склади: моноядерні кислоти (протоновані)  $\text{Mn}_x\text{L}$ , середні (нормальні)  $\text{ML}$  і гідроксокомплекси  $\text{M}(\text{OH})_x\text{L}$ , ді- і поліядерні  $\text{M}_2\text{L}$  і  $\text{M}_n\text{L}$ ; ді- та трикомплексонати  $\text{ML}_2$ ,  $\text{ML}_3$ . За наявності в системі кількох різних катіонів та лігандів можливе існування гетероядерних  $\text{M}_x\text{M}'_y\text{L}$  та складніших за

складом комплексонатів (наприклад  $M_x M'_y L_m L'_n$ ), у тому числі полімерних. Комплексонати дуже стійкі сполуки. Їхня стабільність пояснюється замиканням двох, трьох або більше хелатних циклів.

**Клатрати** (сполуки включення, від лат. clathratus - включений) - сполуки, в яких молекули одного компонента ("гостя") включені в порожнини стійкої структури іншого компонента ("господаря"). Такі молекулярні сполуки утворені не хімічними, а міжмолекулярними зв'язками Ван-дер-Ваальса.

**М'які та жорсткі кислоти і основи за Р. Пірсоном.** Здатність того або іншого елемента до утворення комплексів пов'язана головним чином з електронною структурою його атома та атома ліганда. Комплексоутворююча здатність різних металів з тим самим лігандом залежить від електронної структури центральних атомів.

Р. Пірсон відповідно до теорії Льюїса про кислотно-основні перетворення, ввів поняття про так звані жорсткі та м'які кислоти й основи. До жорстких кислот було віднесено іони з високим позитивним зарядом, малим розміром, які дуже погано поляризуються і не мають зовнішніх електронів, що легко збуджуються. До них відносяться  $s^0$ ,  $s^2$ ,  $s^2 p^6$ -катіони, а також деякі молекули. М'якими кислотами вважаються іони з низьким позитивним зарядом, великим розміром, що добре поляризуються. Такі іони мають кілька зовнішніх електронів, що легко збуджуються. До них відносяться  $s^2 p^6 d^{10}$ -катіони і деякі інші катіони та нейтральні молекули. Жорсткими основами Пірсон вважає ліганди, донорні атоми яких погано поляризуються, мають високу електронегативність і важко окисляються. М'якими основами було названо ліганди, донорні атоми яких добре поляризуються, мають низьку електронегативність і легко окисляються.

*Правило Пірсона* формулюється так: жорсткі основи (ліганди) мають утворювати міцні комплекси з жорсткими кислотами (центральними іонами), а м'які кислоти - з м'якими основами.

*Жорсткі основи:*  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ROH$ ,  $R_2O$ ,  $NH_3$ ,  $RNH_2$ ,  $N_2H_4$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $RO^-$ .



*Жорсткі кислоти:*  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlH_3$ ,  $SO_3$ ,  $CO_2$ ,  $BF_3$ ,  $B(OR)_3$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $CH_3Sn^{3+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $Pu^{4+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $WO_4^{4-}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $UO_2^{2+}$ ,  $(CH_3)_2Sn^{2+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $MoO^{3+}$ ,  $Be(CH_3)_2$ ,  $Al(CH_3)_3$ ,  $RPO_2^+$ ,  $ROPO_2^+$ ,  $ROSO_2^+$ ,  $I^{7+}$ ,  $I^{5+}$ ,  $Cl^{7+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $RCO^+$ ,  $NC^+$ ,  $H$  (молекули, що утворюють Н-зв'язки).

*М'які основи:*  $R_2S$ ,  $RSH$ ,  $RS^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $R_3P$ ,  $R_3As$ ,  $(RO)_3P$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_6H_6$ ,  $H^-$ ,  $R^-$ ,  $RNC$ .

*М'які кислоти:*  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Hg^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Tl^{3+}$ ,  $GaCl_3$ ,  $InCl_3$ ,  $I^+$ ,  $I_2$ ,  $Br_2$ ,  $ICN$ ,  $Pt^{4+}$ ,  $Te^{4+}$ ,  $Au^+$ ,  $CH_3Hg^+$ ,  $Co(CN)_5^{2-}$ ,  $R^+$ ,  $RSe^+$ ,  $RTe^+$ ,  $HO^+$ ,  $RO^+$ , тринітробензол, хлораніл, хінони,  $(CN)_2C=C(CN)_2$ ,  $O$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $N$ ,  $RO$ ,  $RO_2$ , атоми металів.

*Проміжні основи:*  $C_6H_5NH_2$ ,  $C_5H_5N$ ,  $N_3^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $N_2$ .

*Проміжні кислоти:*  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ir^{3+}$ ,  $SO_2$ ,  $Ru^{2+}$ ,  $R_3C^+$ ,  $GaH_3$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $B(CH_3)_3$ ,  $NO^+$ ,  $C_6H_5^+$ .

## 1.2. Координаційні поліедри

КЧ 2



Лінійна

КЧ 3



Плоский трикутник

КЧ 4



Квадрат



Тетраedr

КЧ 5



Тригональна біпіраміда



Квадратна піраміда

КЧ 6



Октаedr



Тригональна призма

КЧ 7



Пентагональна  
біпіраміда



Одношарковий  
октаедр



Одношаркова  
тригональна призма

КЧ 8



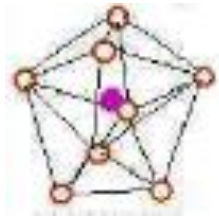
Куб



Квадратна  
антипризма



Двошаркова  
тригональна призма




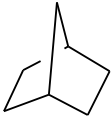
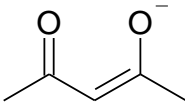
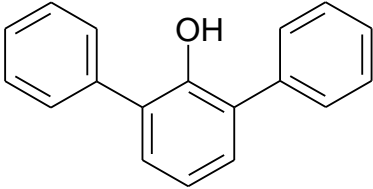
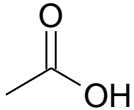
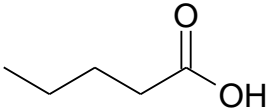
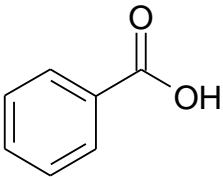
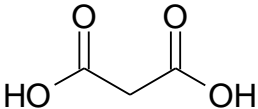
Додекаедр

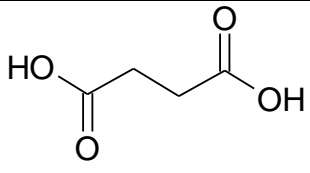
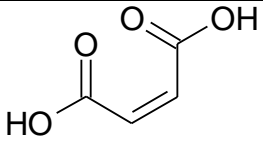
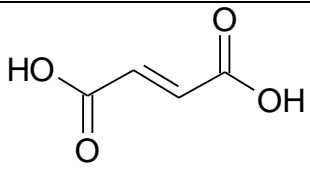
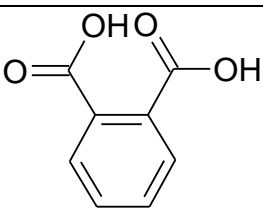
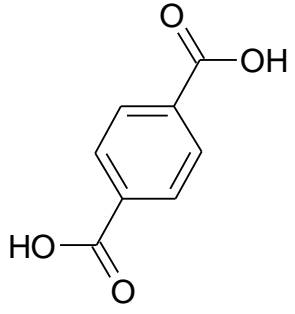
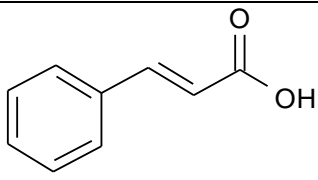
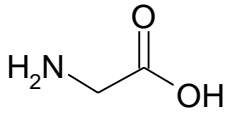
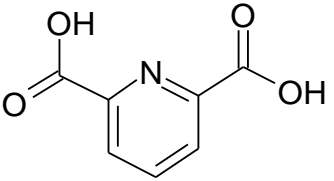
КЧ 9

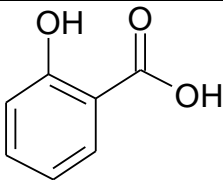
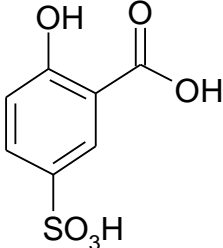
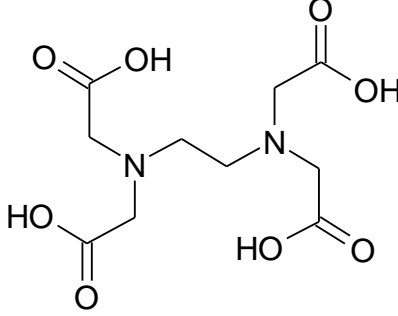
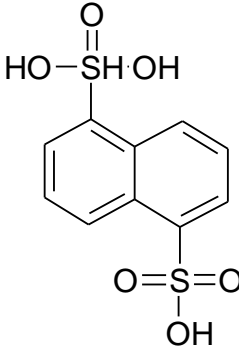
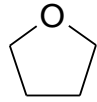
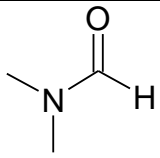
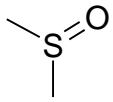


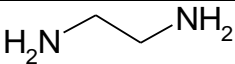
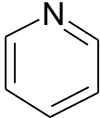
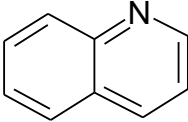
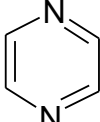
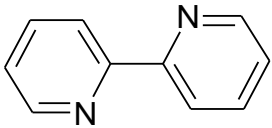
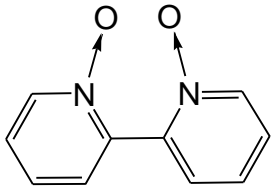
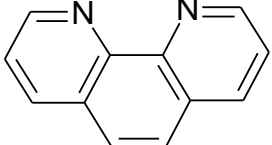
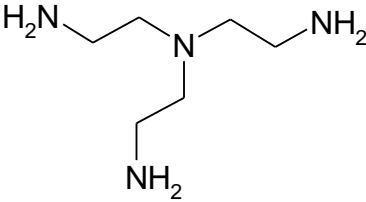
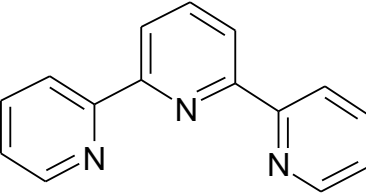
Тришаркова тригональна призма

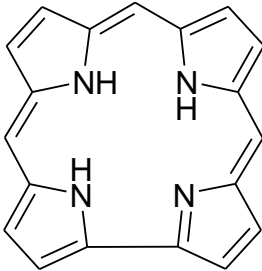
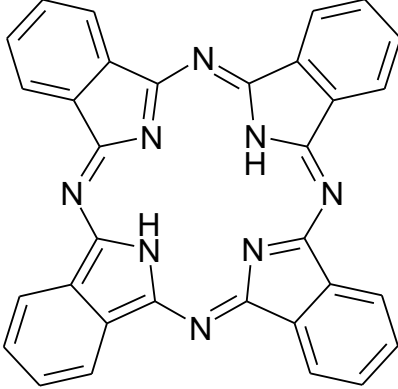
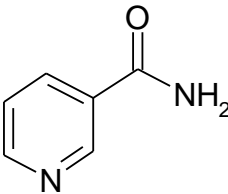
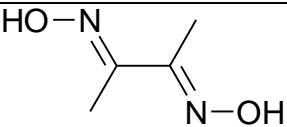
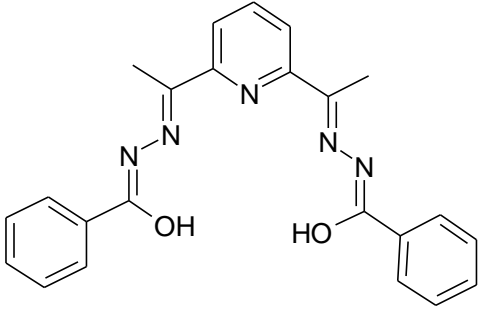
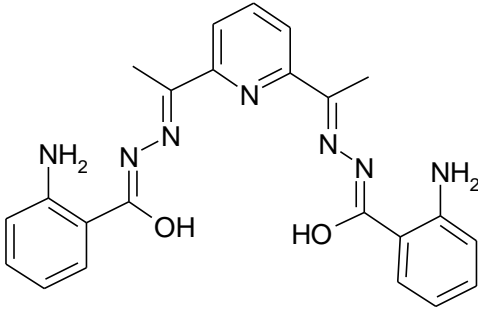
### 1.3. УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ ЛІГАНДІВ

Скорочення	Назва	Формула
Me	метил	-CH <sub>3</sub>
Et	етил	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Pr	пропіл	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Bu	бутіл	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Hal	галоген	F, Cl, Br, I
Hcp	циклопентадієн	
norbornane	норборнан	
Acac	ацетилацетонат	
Odpp		
HAc	оцтова кислота	
HVal	валеріанова кислота	
HBenz	бензойна кислота	
H <sub>2</sub> Mal	малонова кислота	

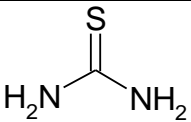
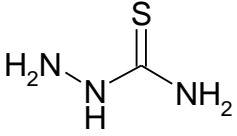
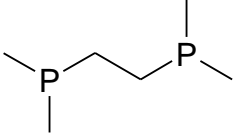
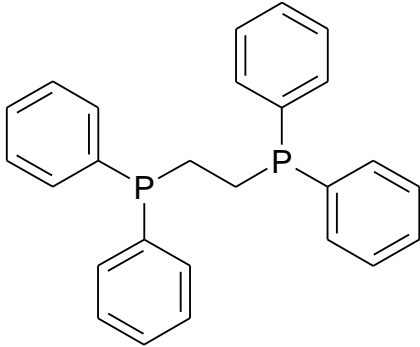
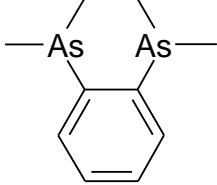
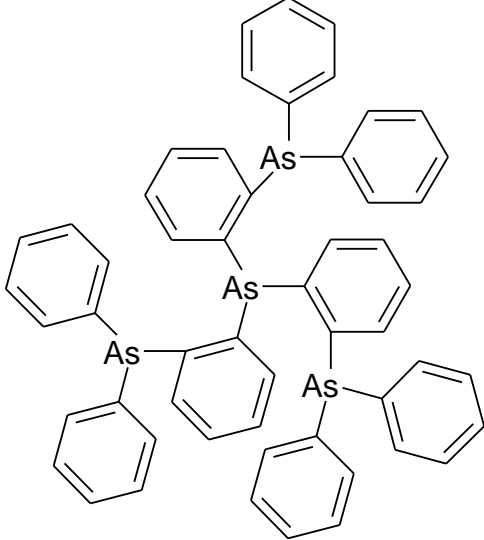
H <sub>2</sub> Suc	бурштинова кислота	
Hmaleat	малеїнова кислота	
Hfumarat	фумарова кислота	
H <sub>2</sub> Pht	о-фталева кислота	
H <sub>2</sub> tere	терефталева кислота	
Hcinn	корична кислота	
HGly	гліцин	
HDpc	дипіколінова кислота	

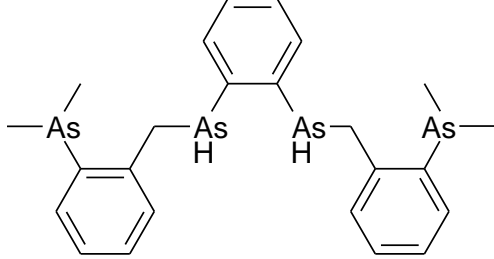
H <sub>2</sub> Sal	саліцилова кислота	
H <sub>3</sub> SSal	5-сульфосаліцилова кислота	
H <sub>4</sub> edta	ЕДТО, етилендіамінтетра- оцтова кислота	
1,5-Nds	1,5-нафталіндисульфо- кислота	
Thf	ТГФ, тетрагідрофуран	
DMFA	ДМФА, диметилформамід	
DMSO	ДМСО, диметилсульфоксид	

En	етилендіамін	
Pу	піридин	
Quin	хінолін	
Pyrazine	піразин	
Bipy	2,2'-Біпіридин, 2,2'-Біпіриділ	
bipyO <sub>2</sub>	2,2'-біпіридиноксид	
Phen	1,10-фенантролін	
tren	трис(2-аміноетил)амін	
terpy	терпіридин	

Corrole	корол	
Phthalocyanine	фталоціанін	
NA	нікотинамід	
H <sub>2</sub> dmg	диметилглюксим	
Hdapb	2,6-діацетилпіридинбіс- (гідразон бензойної кислоти)	
H <sub>2</sub> dapp	2,6-діацетилпіридин- біс(2'-піридил-гідразон)	



Thio	тіосечовина	
TSC	тіосемікарбазид	
Dmpe	1,2-біс(диметил-фосфіно)етан	
Dppe	1,2-біс(дифеніл-фосфіно)етан	
diars	1,2-диметиларсино-бензол	
qas	3(2-дифеніларсино-феніл)арсин	

trac	1,2-феніленбіс{(2-диметиларсинофеніл)-метиларсин}	
------	---	--

### Контрольні запитання та завдання

1. Дайте означення поняття донорний атом і наведіть приклади.
2. Чи обов'язково ліганд повинен мати донорний атом?
3. Дайте означення поняття комплекс і наведіть приклади.
4. Дайте означення поняття координаційна сполука і наведіть приклади.
5. Дайте означення поняття  $\pi$ -комплекс і наведіть приклади.
6. Дайте означення поняття хелат і наведіть приклади.
7. Що таке координаційне число?
8. Що таке дентатність ліганду?
9. За яких умов молекула або іон може бути містковим лігандом?
10. Які координаційні поліедри можливі при координаційних числах 4, 5 та 6?
11. Що таке ефект Яна – Теллера?
12. Що являють собою комплексонати?
13. Що таке клатрати?
14. Які чинники визначають належність іонів та молекул до жорстких або м'яких кислот та основ?

## Розділ 2

### ВПЛИВ НА СТЕРЕОХІМІЮ КОМПЛЕКСІВ ПРИРОДИ МЕТАЛУ

#### 2.1. Елементи ІВ групи

У табл. 2.1 наведені ступені окиснення, координаційні числа, координаційні поліедри, знайдені у комплексах міді, срібла та золота, а також відповідні приклади.

**Ступінь окиснення +1 ( $d^{10}$ ).** Найстійкіші комплекси, в яких іони міді(I) зв'язані в нескінченні ланцюги або плоскі шари лінійними полідентатними аніонами. Прикладом служить диціанокупрат(I)  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ , побудований з нескінченних плоских зигзагоподібних ланцюгів, утворених з'єднаними один з одним плоскотрикутними фрагментами  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ , (рис. 2.1) Розташування атомів міді та ціанідних груп в одній площині вказує на часткове перекривання заповнених d-орбіталей атомів міді та вакантних розпушуючих  $\pi$ -орбіталей ціанід-іонів.

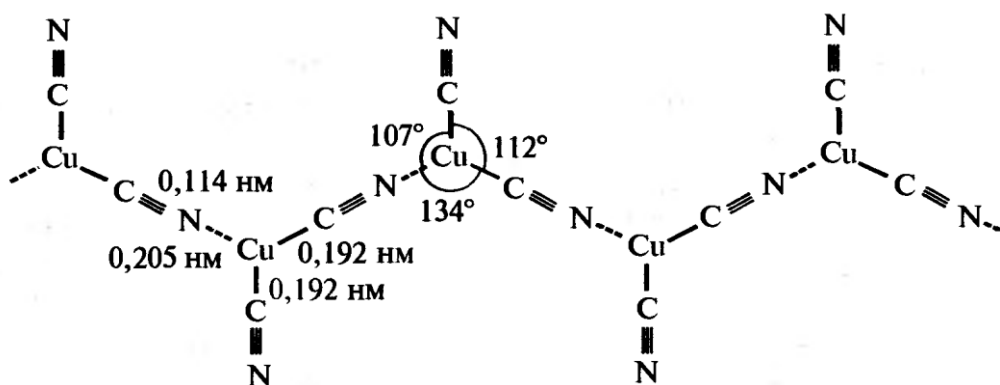


Рис. 2.1. Ланцюжок атомів  $\text{CuI}$ , з'єднаних містками  $\text{CN}$  з утворенням спіралеподібного аніону  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  в  $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$

У структурах твердих хлорокупратів(I) присутні ланцюги з тетраєдрів  $[\text{CuCl}_4]$  із спільними ребрами ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cu}_2\text{Cl}_4$ ) або вершинами ( $\text{KCuCl}_3$ ,  $\text{CsCu}_2\text{Cl}_3$ ).

На відміну від полімерного  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$  ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$ ) мають лінійну будову.  $\text{Ag(I)}$  та  $\text{Au(I)}$  також легко утворюють лінійні галогенідні комплекси (КЧ 2)  $[\text{MX}_2]^-$  ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

Таблиця 2.1. Стереохімія комплексів ІВ групи

Ступінь окиснення	КЧ	Геометрія	Cu	Ag, Au
0 (d <sup>10</sup> s <sup>1</sup> )	3	Плоска	[Cu(CO <sub>3</sub> )] (10 K)	[Ag(CO <sub>3</sub> )] (10 K)
	4	Викривлений тетраедр	[(CO) <sub>3</sub> Cu-Cu(CO) <sub>3</sub> ]	[(CO) <sub>3</sub> Ag-Ag(CO) <sub>3</sub> ]
+1(d <sup>10</sup> )	2	Лінійна	K[CuCl <sub>2</sub> ]	K[M(CN) <sub>2</sub> ], [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl
	3	Трикутна	K <sub>2</sub> [Cu(CN) <sub>3</sub> ]	[AgI(PEt <sub>2</sub> Ar) <sub>2</sub> ], [AuCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
	4	Тетраедрична	[Cu(py) <sub>4</sub> ]ClO <sub>4</sub> , [Cu(CN) <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>	[Ag(py) <sub>4</sub> ]ClO <sub>4</sub> , K <sub>3</sub> [Ag(SCN) <sub>4</sub> ], [M(diars) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , [Au(PMePh <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
		Плоско-квадратна		[Au{η <sup>2</sup> -Os <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> H <sub>2</sub> }] <sup>-</sup>
+2(d <sup>9</sup> )	6	Октаедрична		AgX (X = F, Cl, Br)
	4	Тетраедрична	Cs <sub>2</sub> [CuCl <sub>4</sub> ]	
		Плоско-квадратна	[EtNH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [CuCl <sub>4</sub> ]	[Ag(py) <sub>4</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , [Ag(py) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> [Au{S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>
	5	Тригонально-біпірамідальна	[Cu(bipy) <sub>2</sub> I] <sup>+</sup>	
		Квадратно-пірамідальна	[{Cu(dmgh) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>	
	6	Октаедрична	K <sub>2</sub> Pb[Cu(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]	
	7	Пентагонально-біпірамідальна	[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (dps)] <sup>2+</sup>	
	8	Додекаедрична (викривлена)	[Cu(O <sub>2</sub> CMe) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	
	4	Плоско-квадратна	Cs[CuF <sub>4</sub> ], [CuBr <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> CNBU' <sub>2</sub> )]	Cs[AgF <sub>4</sub> ], [AuHal <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
	5	Квадратно-пірамідальна	[CuCl(PhCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ]	[Au(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> -2)-(phen)·(PPh <sub>3</sub> )] <sup>2+</sup>
	6	Октаедрична	Cs <sub>3</sub> [CuF <sub>6</sub> ]	Cs <sub>3</sub> [AgF <sub>6</sub> ], Na <sub>7</sub> [Ag(IO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ], [AuI <sub>2</sub> (diars) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
	6	Октаедрична	Cs <sub>2</sub> [CuF <sub>6</sub> ]	Cs <sub>2</sub> [AgF <sub>6</sub> ]
+4(d <sup>7</sup> )	6	Октаедрична		
+5(d <sup>6</sup> )	6	Октаедрична		Cs[AuF <sub>6</sub> ]

Описані іони  $[[\text{AgI}_3]^{2-}$ ,  $[\text{Ag}_2\text{I}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Ag}_3\text{I}_4]^-$ ,  $[\text{Ag}_4\text{I}_5]^-$ ,  $[\text{Ag}_{13}\text{I}_{15}]^{2-}$ ,  $[\text{Ag}_{18}\text{I}_{23}]^{5-}$ ,  $[\text{Ag}_4\text{I}_8]^{4-}$ , залежно від умов і природи катіону існуючі в одній із трьох ізомерних форм.  $\text{TlAgI}_2$  містить не ізольовані лінійні іони, а нескінченні ланцюги з тетраедрів  $[\text{AgI}_4]$ , зв'язаних ребрами. Ще складніші ланцюги з конденсованих тетраедрів виявлені в  $\text{CsAg}_2\text{I}_3$  (рис. 2.2).

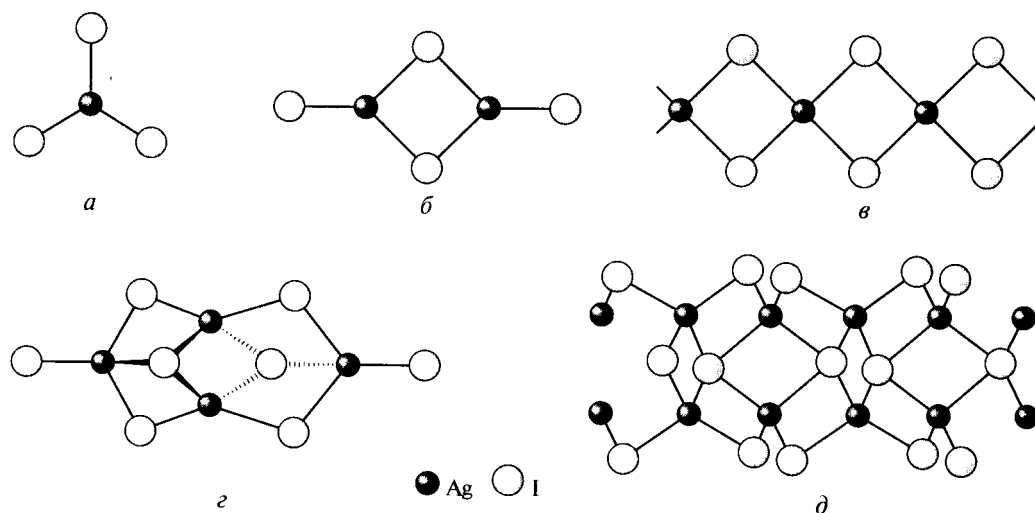


Рис. 2.2. Будова іодоаргентатів(I): а -  $[\text{AgI}_3]^{2-}$ , б -  $[\text{Ag}_2\text{I}_4]^{2-}$ , в -  $[\text{AgI}_2]_n^{n-}$ , г -  $[\text{Ag}_4\text{I}_8]^{4-}$ , д -  $[\text{Ag}_2\text{I}_3]_n^{n-}$

Вивчення кристалічної структури карбонільного комплексу  $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$  однозначно довело його полімерну будову (рис.2.3). Кожен атом міді знаходиться в центрі тетраедра, утвореного однією молекулою  $\text{CO}$  і трьома містковими атомами хлору.

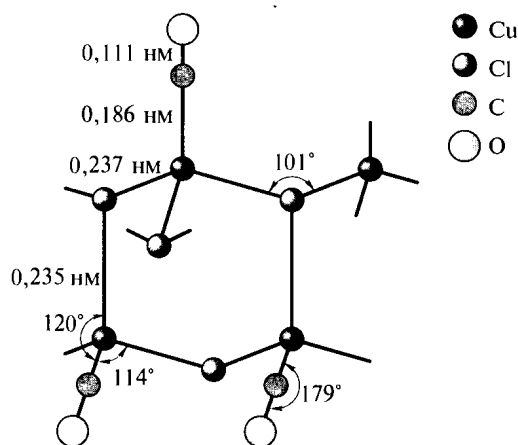


Рис. 2.3. Фрагмент шару у структурі  $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$

Комплекс золота(I) аналогічного складу  $\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$  побудований з лінійних молекул, які сильно взаємодіють один з одним за рахунок утворення додаткових зв'язків  $\text{Au}-\text{Cl}$  (рис. 2.4).

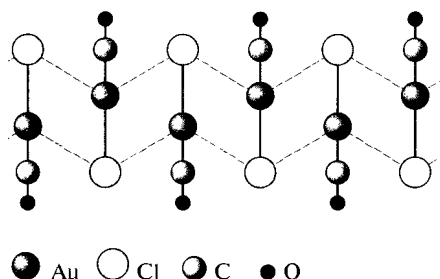


Рис. 2.4. Будова золотокарбонілхлориду

**Ступінь окиснення +2 ( $d^9$ ).** У ступені окиснення +2 елементи підгрупи міді мають електронну конфігурацію  $d^9$ , відповідну ян-теллерівському іону з викривленою октаедричною геометрією. Іон  $\text{Cu}^{2+}$  в октаедричному полі зазвичай зазнає подовження двох зв'язків, розташованих по осі z, набуваючи геометрію квадратної біпіраміди з чотирма лігандами, розташованими на однаковій відстані в екваторіальній площині, і більш віддаленими в аксіальних позиціях. КЧ, таким чином, формально дорівнює шести, але часто позначається як  $(4 + 2)$  з метою підкреслити тетрагональне викривлення та віддаленість двох лігандів. За повного видалення цих лігандів виникає плоскоквадратна геометрія – граничний випадок тетрагонального викривлення. Насправді це має місце у разі об'ємних лігандів.

Іон гексааквамеді(II)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  входить до складу багатьох кристалогідратів, надаючи їм характерний для сполук міді(II) синій колір. Аксіальні та екваторіальні відстані в гексаакваіоні різняться приблизно на 20% (рис. 2.5).

У структурах тетрагідратів є плоскоквадратні іони  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , доповнені до октаедра взаємодією з донорними атомами аніонів. Тетрагідроксокупрат-іон  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  також являє собою плоский квадрат з відстанню  $\text{Cu}-\text{O}$  0,193 - 0,195 нм. З плоских молекул побудовано і ацетилацетонат міді(II) (рис. 2.6).

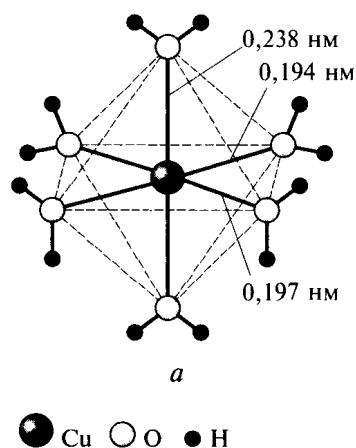


Рис. 2.5. Будова іона  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  у структурі  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

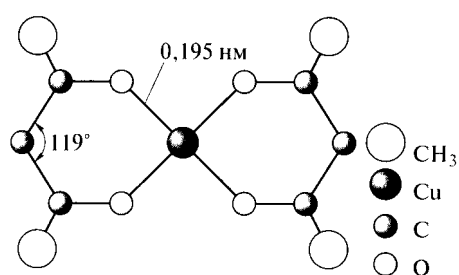


Рис. 2.6. Будова хелатного комплексу ацетилацетонату міді(II)

У тетраамінокомплексах чотири молекули аміаку знаходяться в одній площині, геометрія доповнюється до тетрагонально викривленого октаедра розташованими зверху та знизу донорними атомами аніону або молекулами води (рис. 2.7).

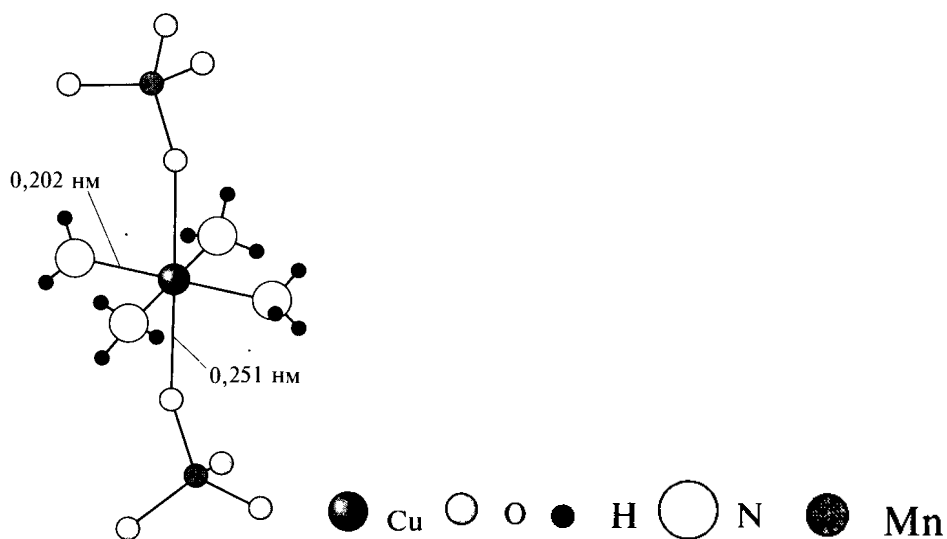


Рис. 2.7. Будова кристалічної солі  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{MnO}_4)_2]$

Великі аніонні ліганди, такі як хлорид та особливо бромід, здатні утворювати з міддю (II) тетраедричні комплекси  $[\text{CuX}_4]^{2-}$ . Однак така геометрія не дозволяє досягти великого енергетичного виграшу, тому в кристалах окремі тетраедричні аніони стабілізуються лише у присутності великих катіонів, таких як іон цезію або тетраметиламонію, які перешкоджають їхній взаємодії один з одним. Вже при заміні цезію рубідієм структура тетрахлокоупрату перебудовується – замість ізольованих тетраедричних іонів у ньому присутні викривлені октаедри  $[\text{CuCl}_6]$ , з'єднані загальними вершинами (рис. 2.8). Амонійна сіль  $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$  містить ізольовані аніони, які мають не тетраедричну, а плоскочватратну геометрію. Зміна геометрії іона позначається і на забарвленні сполуки: плоскочватратні комплекси забарвлені в зелений колір, а тетраедричні – в оранжевий.

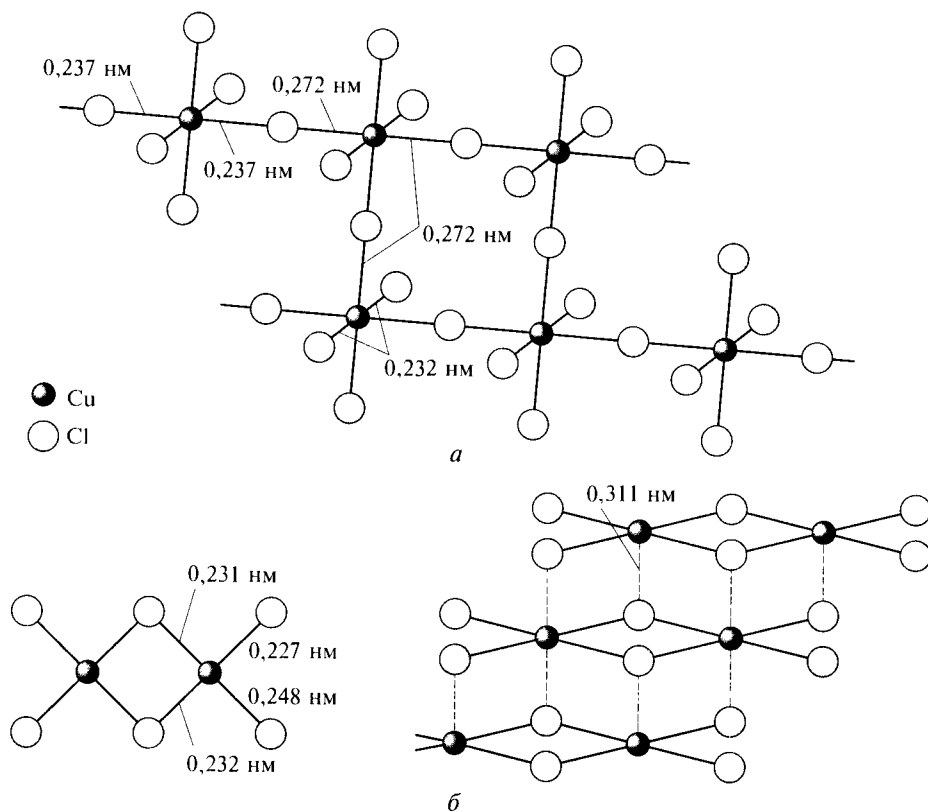


Рис. 2.8. Будова хлорокупратів: а -  $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4$ , б –  $\text{KCuCl}_3$  (показані окремі аніони та взаємодія між аніонами в кристалі, катіони не наведені)

Прості галогеніди міді(II) кристалізуються у вигляді кристалогідратів  $[\text{CuF}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{CuBr}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , що є ланцюговими полімерами з



містковими атомами галогену (рис. 2.9). У структурі хлориду відстані Cu-Cl 0,228 та 0,293 нм, Cu-O 0,194 нм.

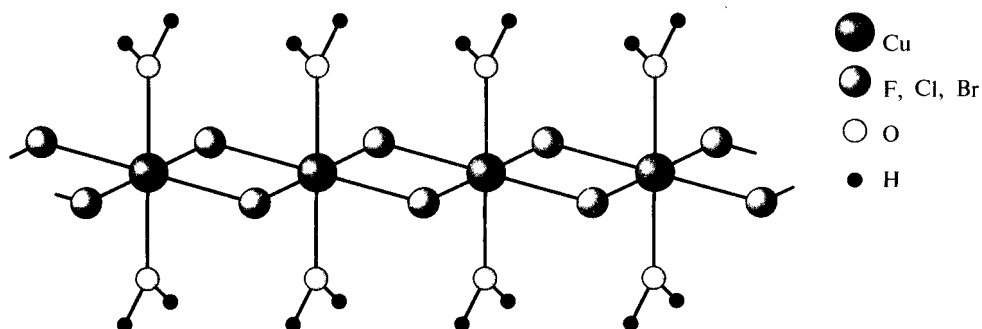


Рис. 2.9. Будова дигідратів  $[\text{CuX}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ )

*Карбоксилати міді(II).* Моногідрат ацетату міді(II) у твердому вигляді та в розчинах в органічних розчинниках складається з біядерних кластерів  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$  з чотирма  $\eta^2$ -ацетатними групами, що утворюють симетричну структуру, що отримала назву «китайський ліхтарик» (рис. 2.10). Молекули води займають бічні положення і можуть бути заміщені на спирт, піридин, хінолін, піразин, ДМФА. Відстань Cu-Cu в ацетаті (0,262 нм) лише не набагато перевищує міжатомну відстань у металевій міді.

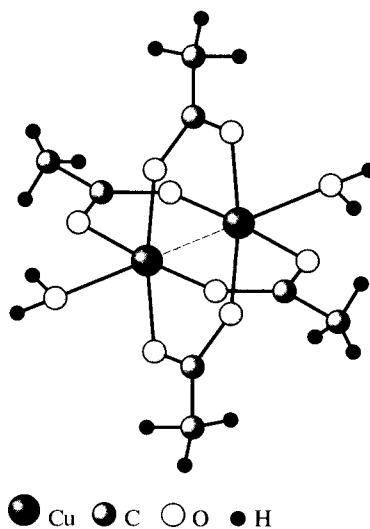


Рис. 2.10. Будова кластеру  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$

Аналогічну будову можуть мати і комплекси інших карбоксилатів з азотовмісними лігандами. Наприклад, кристали комплексу валерату міді(II) з нікотинамідом  $[\text{Cu}(\text{NA})(\text{Val})_2]_2$  – центросиметричні димерні комплексні молекули у формі «китайського ліхтарика» (рис. 2.11). Відстань Cu-Cu в димері така ж сама, як і в ацетаті міді(II) - 0,262 нм. В оточення атома Cu входять чотири атоми кисню чотирьох бидентатно-місткових валератних лігандів, що об'єднують атоми Cu у димер. Ці атоми кисню утворюють основу тетрагональної піраміди, в апікальній вершині якої на збільшеній відстані знаходиться піридиновий атом нікотинамідного азоту гетероциклу (Cu-N 0,219 нм).

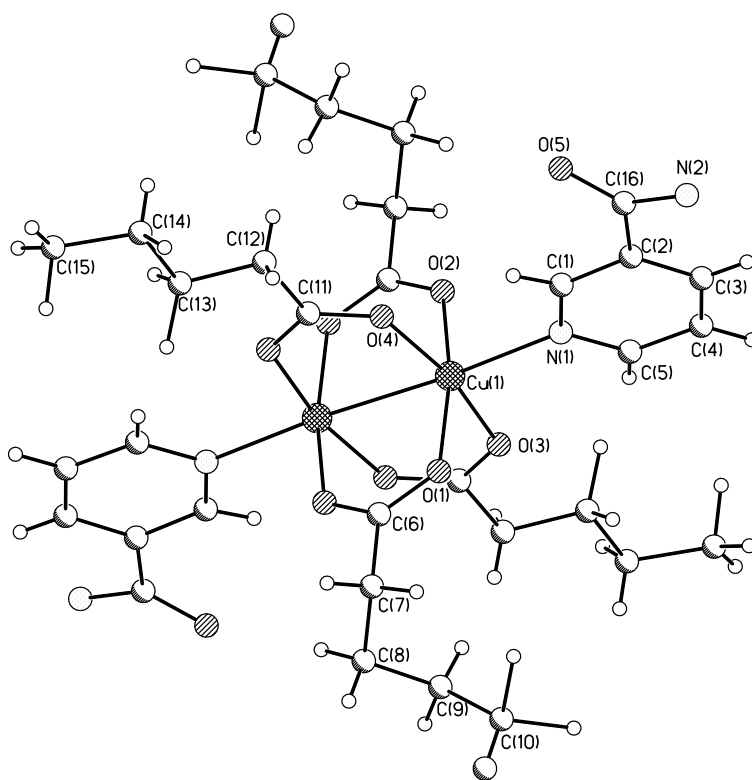


Рис. 2.11. Будова димерного комплексу  $[\text{Cu}(\text{NA})(\text{Val})_2]_2$

Стійкість ступеня окиснення +2 різко знижується під час переходу від міді до срібла, а для золота вона взагалі аномальна. Стабілізація срібла (II) може бути досягнута у комплексних сполуках з азотдонорними лігандами: піридином, 2,2'-

біпіридиллом і 1,10-фенантроліном (phen), такі комплекси мають плоскоквдратну геометрію.

**Ступінь окиснення +3 ( $d^8$ ).** Ступінь окиснення +3 найстійкіша для золота у плоскоквдратних комплексах, ізоелектронних аналогічним сполукам платини. Сполуки міді(III) та срібла(III) нестійкі та є сильними окислювачами.

Парамагнітний комплекс  $K_3[CuF_6]$  ( $\mu_{\text{эф}} = 2,8$  м. Б.) побудований з октаедрів  $[CuF_6]$ , низькоспіновий  $K[CuF_4]$  плоскоквдратний.

Стабілізацію ступеня окиснення +3 для міді вдається досягти в комплексних сполуках з лігандами, що створюють ідеальне плоскоквдратне оточення – періодатами та ортотелуратами. Іон  $Cu^{3+}$ , розташований між двома такими лігандами, виявляється надійно захищеним від атаки відновників. Періодатний  $[Cu(HIO_6)_2]^{5-}$  і ортотелуратний  $[Cu(H_2TeO_6)_2]^{5-}$  комплекси обидва містять квадратні угруповання  $[CuO_4]$ . У кристалічній структурі гідрату одна з молекул води внутрішньосферна, вона доповнює координацію атома міді до квадратно-пірамідальної (рис. 2.12).

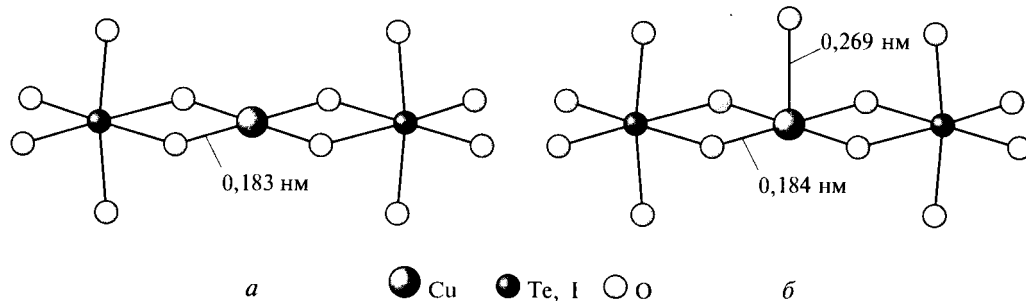


Рис. 2.12. а – будова аніону у комплексі  $Na_4H[Cu(H_2TeO_6)_2](H_2O)_{17}$  (атоми водню не показані), б – у комплексі  $Na_4K[Cu(HIO_6)_2] \cdot 12H_2O$

Іон  $Cu^{3+}$  може бути стабілізований також іншими полідентатними лігандами, що забезпечують плоскоквдратну геометрію – азотдонорними макроциклами, основами Шиффа, а також пептидами.

Ступінь окиснення +3 для золота представлена переважно низькоспіновими плоскоквдратними аніонними комплексами. Наприклад, діамагнітними,

низькоспіновими та плоскочватратними є роданідні, ціанідні та аміачні комплекси складу 1 : 4. Відомі і сполуки золота з вищими КЧ – 5 та 6.

## 2.2. Елементи ІВ групи

У табл. 2.2 наведені координаційні числа, координаційні поліедри, знайдені у комплексах цинку(ІІ), кадмію(ІІ) та ртуті(ІІ), а також відповідні приклади.

Для всіх елементів цієї підгрупи найхарактерніший ступінь окиснення +2, що відповідає електронній конфігурації  $d^{10}$  з заповненим повністю d-підрівнем. Утворення тетраедричних та октаедричних гідроксоцинкатів залежить від розміру катіону. Катіони порівняно невеликого розміру стабілізують комплекси з КЧ 4, а великі катіони ( $Ba^{2+}$ , комплексні двозарядні катіони перехідних металів, наприклад  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ ,  $[Cu(phen)_3]^{2+}$ ) - комплекси з КЧ 6.

Всі відомі гідроксоцинкати натрію є ланцюжками тетраедрів, об'єднаних за допомогою місткових ОН-груп (рис. 2.13).

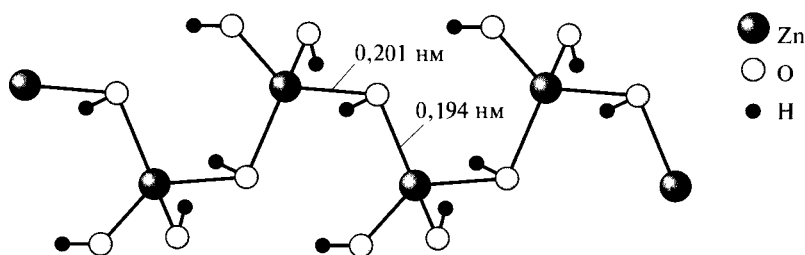


Рис. 2.13. Будова аніону в  $Na[Zn(OH)_3]$

Ацетилацетонат цинку виділяється з водних розчинів у вигляді моногідрату  $Zn(acac)_2(H_2O)$  з тетрагонально-пірамідальною геометрією координаційної сфери. При нагріванні у вакуумі він зневоднюється та сублимує з утворенням тримера  $Zn_3(acac)_6$  (рис. 2.14).

Дітіокарбамати цинку і кадмію є димерами із сульфідними містками. Кожен атом металу з КЧ 5 має оточення у вигляді квадратної піраміди (рис. 2.15).

Таблиця 2.2. Стереохімія комплексів Zn(II), Cd(II), Hg(II)

КЧ	Геометрія	Zn	Cd	Hg
2	Лінійна	ZnEt <sub>2</sub>	CdEt <sub>2</sub>	[Hg(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>
3	Трикутна	[ZnMe(NPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]		[HgI <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
	T-подібна			[Hg(SC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Bu' <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (py)]
4	Тетраедрична	K <sub>2</sub> [Zn(OH) <sub>4</sub> ], [Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]SO <sub>4</sub> , [Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ], [Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> , [Zn(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	[CdCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	[Hg(SCN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
	Плоска	[Zn(glycinyl) <sub>2</sub> ]		
5	Тригонально- біпірамідальна	[Zn(terpy)Cl <sub>2</sub> ]	[CdCl <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup>	[HgCl <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup> , [Hg(terpy)Cl <sub>2</sub> ]
	Квадратно-пірамідальна	Zn(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O), [Zn(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[Cd(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[Hg{N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> }I] <sup>+</sup>
6	Октаедрична	[Zn(en) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[Hg(en) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> , [Hg(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NO) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
7	Пентагонально- біпірамідальна	[Zn(H <sub>2</sub> dapp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	[Cd(quin) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]	
8	Викривлена додекаедрична	[Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>		
	Викривлена квадратна антипризма			[Hg(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>

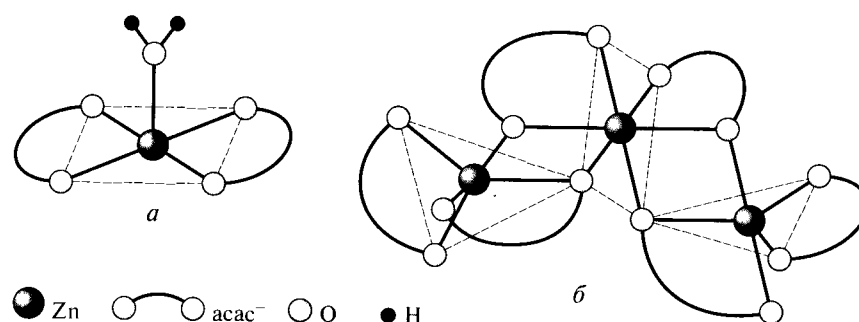


Рис. 2.14. Будова ацетилацетонату цинку: а -  $Zn(acac)_2(H_2O)$ , б -  $Zn_3(acac)_6$

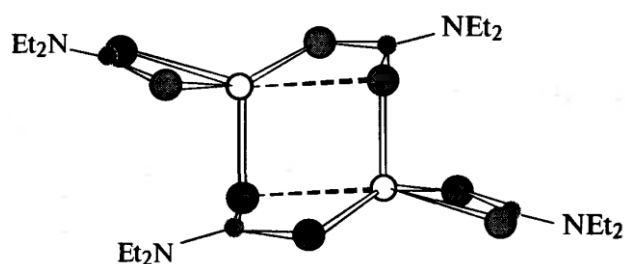


Рис. 2.15. Будова діетилдітіокарбаматів цинку та кадмію

Найзвичайніший тип координації в комплексах ртуті (II) – викривлений октаедр із двома зв'язками, набагато коротшими, ніж інші чотири. У граничному випадку виникає лінійна координація (КЧ 2), причому зв'язки суттєво ковалентні. Наприклад, у комплексній солі  $Na_2[Hg(SO_3)_2]$  сульфитні групи координують ртуть атомами сірки (рис. 2.16).

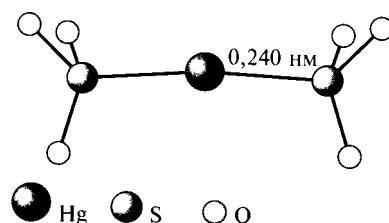


Рис. 2.16. Будова аніону в  $Na_2[Hg(SO_3)_2]$

У комплексах з O-донорними лігандами можливі правильна октаедрична координація, а також координація восьми атомів кисню чотирьох бідентатних нітрит-іонів. Наприклад, у комплексі  $K_3[Hg(NO_2)_4]NO_3$  атом ртуті координований

вісьмома атомами кисню чотирьох нітритних груп, розташованих у вершинах викривленої квадратної антипризми. А у комплексі  $[\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_6]^{2+}$  та у сполуці  $\text{Rb}_2\text{Hg}[\text{Hg}(\text{NO}_2)_6]$  (рис. 2.17) у ртуті правильна октаедрична координація.

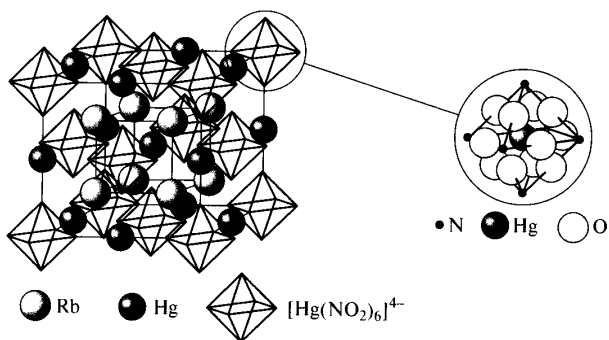


Рис. 2.17. Будова  $\text{Rb}_2\text{Hg}[\text{Hg}(\text{NO}_2)_6]$

Відомі два ізомери: ціанат ртуті(II)  $\text{Hg}(\text{NCO})_2$  і фульмінат ртуті  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ . Нестійкий фульмінат складається із плоских молекул  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$  зі зв'язком  $\text{Hg}-\text{C}$ . У надлишку фульмінат-іонів можна отримати комплекси  $[\text{Hg}(\text{CNO})_4]^{2-}$ , що мають тетраедричну будову (рис. 2.18).

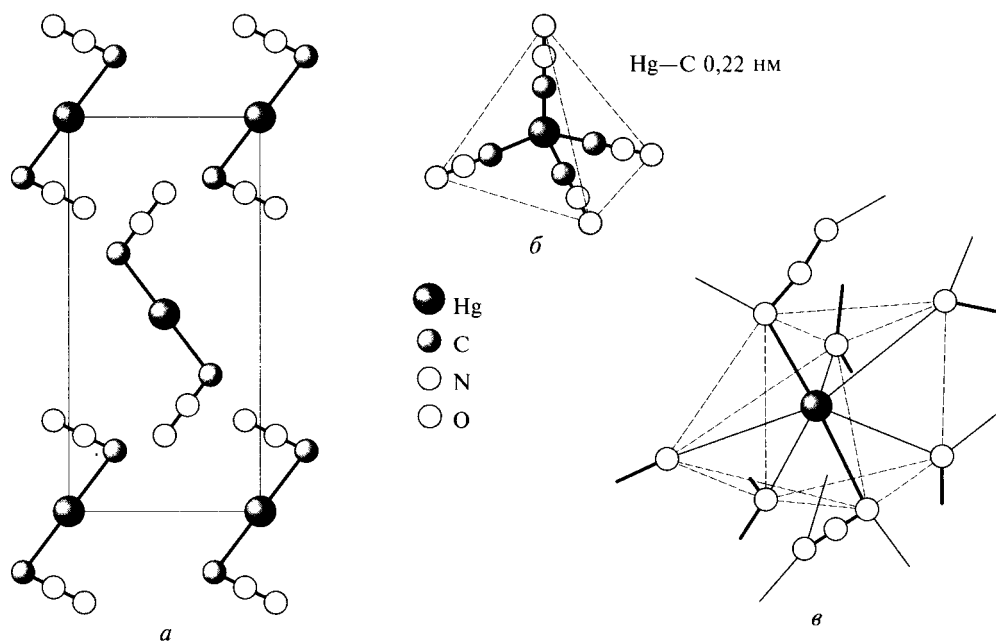


Рис. 2.18. Псевдогалогеніди ртуті(II): а – проекція кристалічної ґратки фульмінату  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ , б – іон  $[\text{Hg}(\text{CNO})_4]^{2-}$  у структурі  $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Hg}(\text{CNO})_4]^{2-}$ , в – азид  $\alpha\text{-Hg}(\text{N}_3)_2$

При дії аміаку на розчин  $\text{HgCl}_2$  у присутності іонів амонію утворюється аміачний комплекс - «плавкий білий преципітат»  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$  (рис. 2.19 а), без іонів амонію перебігає сольволіз і утворюється амідний комплекс  $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$  – «неплавкий білий преципітат» (рис. 2.19 б).

Плавкий білий преципітат складається з лінійних катіонів  $[\text{H}_3\text{N-Hg-NH}_3]^{2+}$  та іонів  $\text{Cl}^-$ , тоді як амідний комплекс  $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$  побудований з аніонів  $\text{Cl}^-$  і позитивно заряджених зигзагоподібних ланцюгів  $\cdots\text{NH}_2\text{-Hg-NH}_2\text{-Hg}\cdots$ , паралельних один одному.

При посиленні сольволізу неплавкого преципітату утворюється імідний комплекс  $[\text{Hg}_2\text{NH}]\text{Cl}_2$ . Будову імідного комплексу було визначено на прикладі бромиду  $[\text{Hg}_2\text{NH}]\text{Br}_2$  (рис. 2.19 в). Він складається з шарів  $[\text{Hg}_3(\text{NH})_2]_n^{2n+}$ , шарів  $[\text{HgBr}_3]^-$  та аніонів  $\text{Br}^-$  (рис. 2.19 в). При розчиненні жовтого  $\text{HgO}$  у розчині аміаку утворюється основа Міллона  $[\text{Hg}_2\text{N}](\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в якій  $\text{OH}$ -група може заміщатися на різні аніони з утворенням солей Міллона. Основа Міллона та її солі побудовані з тетраедрів  $[\text{NHg}_4]$ , об'єднаних загальними вершинами в єдиний тривимірний каркас, у порожнечах якого розташовані аніони (рис. 2.19 г).

Хлоро-, бромо- та іодомеркурати містять тетраедри  $[\text{HgX}_4]$  або ізольовані ( $\text{K}_2[\text{HgI}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}[\text{HgBr}_3(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $\text{Na}[\text{HgCl}_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2[\text{HgCl}_4]$ ,  $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$ ,  $\text{Cs}_3[\text{HgX}_4]\text{X}$ , де  $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ), або зв'язані в ланцюги ( $\text{K}[\text{HgI}_3]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ ). У деяких солях ( $\text{Cs}[\text{Hg}_2\text{Cl}_5]$ ,  $\text{Cs}[\text{Hg}_5\text{Cl}_{11}]$ ,  $\text{Tl}_2[\text{HgX}_6]$ , де  $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) присутні атоми ртуті з вищими координаційними числами (5, 6). Тверді фторомеркурати ( $\text{Cs}[\text{HgF}_3]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{HgF}_4]$ ) складаються з октаедрів, з'єднаних загальними вершинами (рис. 2.20). Причина цього – менший радіус іона  $\text{F}^-$ .

Для деяких із солей перехідних металів характерний поліморфізм, що супроводжується зміною забарвлення. У жовтій низькотемпературній  $\beta$ -модифікації  $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$  атоми ртуті займають частину тетраедричних порожнин в аніонній ґратці, а атоми срібла знаходяться в центрі квадратів (рис. 2.21). При нагріванні до  $51^\circ\text{C}$  атоми срібла також переміщуються в тетраедричні порожнечі, що виявляються заповненими на три чверті, тобто. кожна четверта порожнеча залишається вільною,



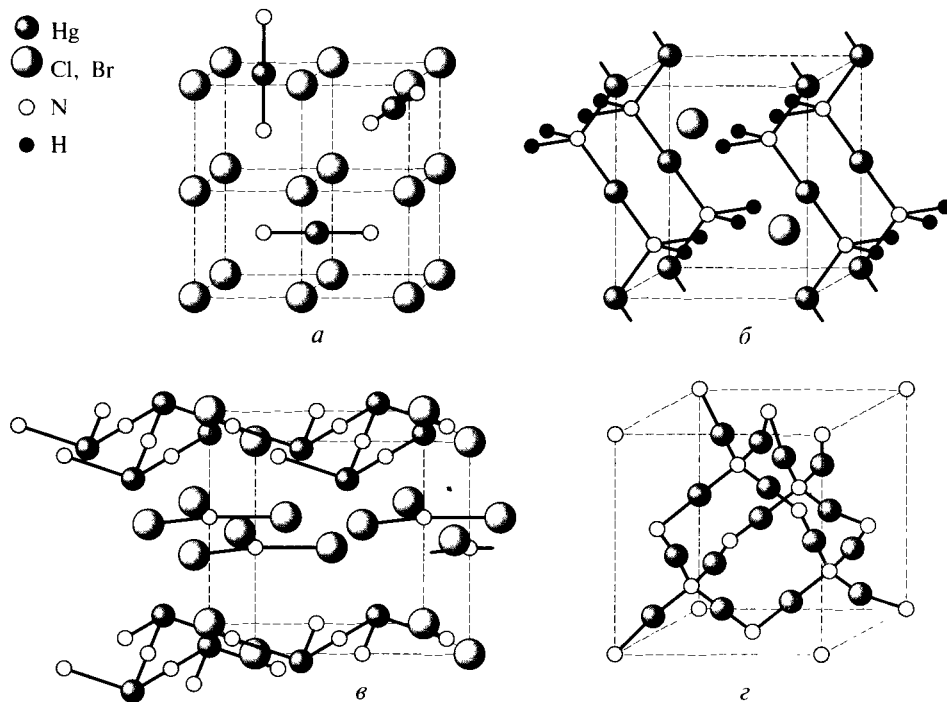


Рис. 2.19. Аміно-, амідо- та імідокомплекси ртуті(II): а -  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ , б -  $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ , в -  $[\text{Hg}_2\text{NH}]\text{Br}_2$ , г - катіонна підґратка у  $[\text{Hg}_2\text{N}](\text{NO}_3)$  (атоми водню на рис. а, в не показані)

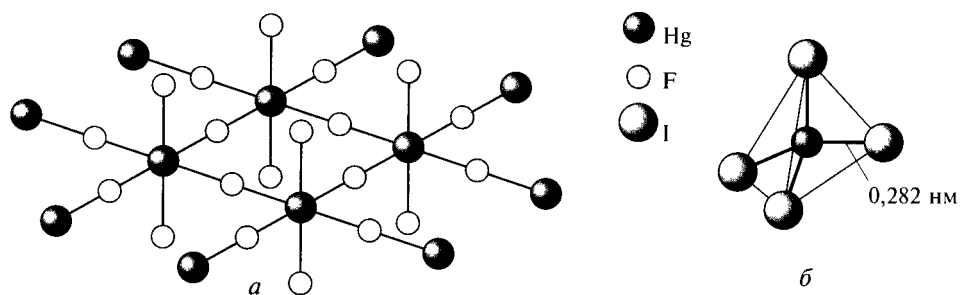


Рис. 2.20. Будова аніонів у твердих галогеномеркуратах: а -  $\text{Cs}_2[\text{HgF}_4]$ , б -  $\text{Cs}_2[\text{HgI}_4]$

причому катіони постійно мігрують із однієї позиції до іншої. Тому оранжево-червона  $\alpha$ -модифікація, що утворюється, являє собою твердий електродит. Це тверда речовина, електропровідність якої можна порівняти з електропровідністю водних розчинів електродитів. Носіями зарядів у ньому є здатні до міграції катіони металів,

які під дією різниці потенціалів легко переміщуються кристалом по вакантним позиціям в катіонній підґратці.

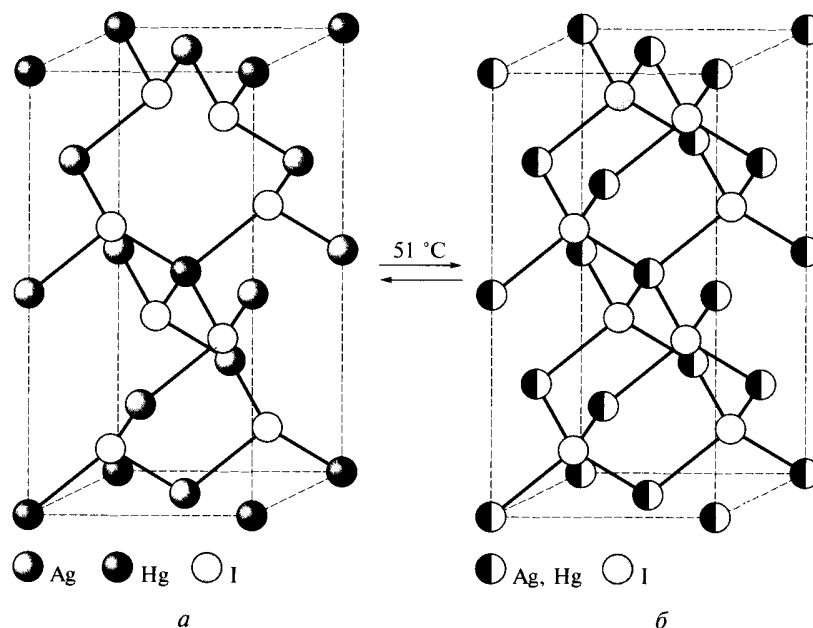


Рис. 2.21. Взаємні перетворення жовтої  $\beta$ (а) та червоної  $\alpha$ (б) модифікацій  $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$

### 2.3. Елементи ІІІВ групи

У табл. 2.3 наведені координаційні числа, координаційні поліедри, знайдені у комплексах скандію(ІІІ), ітрію(ІІІ) та лантану(ІІІ), а також відповідні приклади.

Скандій, ітрій та лантан характеризуються досить бідною хімією координаційних сполук. Скандій утворює фторидний комплекс  $[\text{ScF}_6]^{3-}$ . В інших комплексах, наприклад  $[\text{Sc}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Sc}(\text{bipy})_3]^{3+}$ ,  $[\text{Sc}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]^+$ ,  $[\text{Sc}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]^+$ , скандій також має своє звичайне КЧ 6. У комплексі  $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4]^{5-}$  атом металу оточений чотирма бідентатними карбонатними групами, тобто КЧ 8 (рис. 2.22).

Відомості про відповідні сполуки ітрію та лантану обмежені, однак у  $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\text{OH})]_2\text{Cl}_4 \cdot 2(\text{phen}) \cdot \text{MeOH}$  атом ітрію 8-координований з геометрією квадратної антипризми, тоді як у  $[\text{La}(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_2]$  для атома лантану КЧ 10. Це ілюструє загальну закономірність, що при переході зверху вниз по групі координаційні числа, зазвичай, стають більше шести.

Таблиця 2.3. Стереохімія комплексів Sc(III), Y(III), La(III)

КЧ	Sc	Y, La
5		[La(Odpp) <sub>3</sub> (Thf) <sub>2</sub> ]Thf, Odpp = OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Ph <sub>2</sub> -2,6 – викривлена тригональна біпіраміда
6	[Sc(DMSO) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> , [Sc(bipy) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup> , [Sc(bipy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , [Sc(bipy) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , [Sc(acac) <sub>3</sub> ] псевдооктаедр	[M(Thf) <sub>3</sub> (OR) <sub>3</sub> ], R = 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфеноксид - октаедр
7		[Y(H <sub>2</sub> O)(acac) <sub>3</sub> ] - одношаркова тригональна призма
8		[Y(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> ] <sup>3+</sup> , La(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·8DMSO, Cs[Y(CF <sub>3</sub> COCHCOCF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] – додекаедр, [Y(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (phen) <sub>2</sub> (OH)] <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ·2(phen)·MeOH - квадратна антипризма, [La(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (acac) <sub>3</sub> ] – викривлена квадратна антипризма, [La(bipyO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]ClO <sub>4</sub> , bipyO <sub>2</sub> – 2,2'-біпіридиноксид – кубічний
9	[Sc(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup> (один нітрат монодентатний та 4 бідентатні)	[La(H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ] <sup>3+</sup> і трифлат (трифторметилсульфонат) La(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O - тришаркова тригональна призма, K[La(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (edta)]·5H <sub>2</sub> O – викривлена тришаркова тригональна призма
10		[Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup> , [La(bipy) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], [La(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (edtaH)]·3H <sub>2</sub> O - викривлена тришаркова тригональна призма з додатковою молекулою води між трьома координованими молекулами води

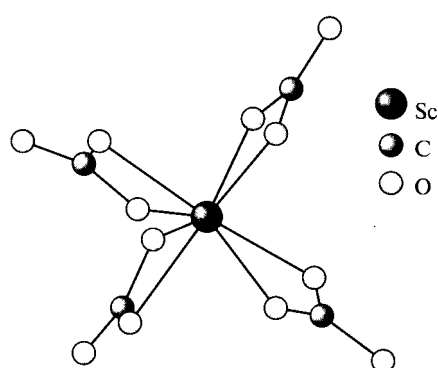


Рис. 2.22. Будова аніону в кристалічній структурі Na<sub>5</sub>[Sc(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O

Практично важливими хелатними сполуками є дикетонати та комплексонати – комплекси з амінополікарбонowymi кислотами (комплексонами), наприклад, з

етилендіамінтетраоцтовою кислотою ( $H_4edta$ ). У комплексі  $K[La(H_2O)_3(edta)] \cdot 5H_2O$  координаційний поліедр – викривлена тришарпкова тригональна призма (КЧ 9), а в  $[Y(H_2O)(acac)_3]$  – одношарпкова тригональна призма (КЧ 7) (рис. 2.23).

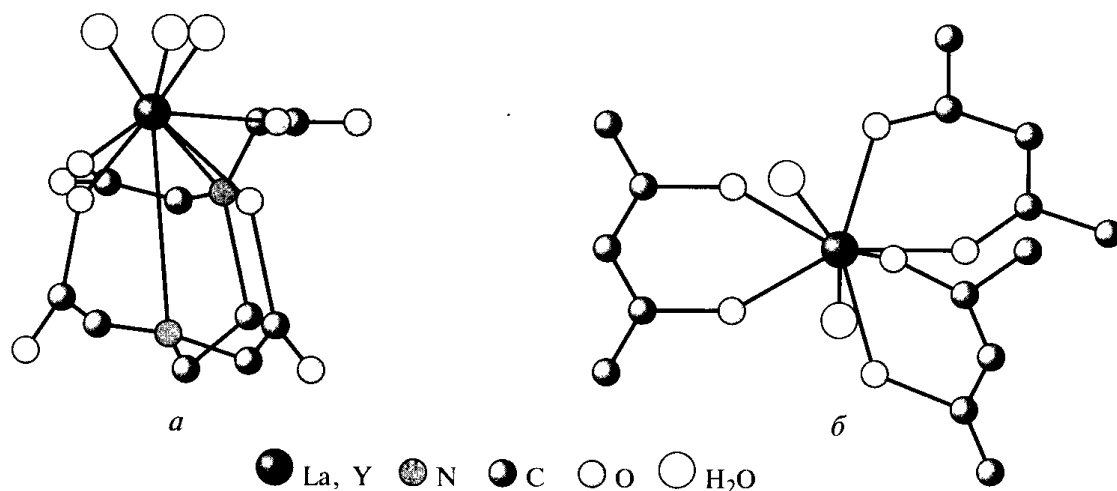


Рис. 2.23. Будова: а – аніону в  $K[La(H_2O)_3(edta)] \cdot 5H_2O$ , б – ацетилацетонату ітрію  $[Y(H_2O)(acac)_3]$  (атоми водню не показані)

## 2.4. Елементи IVB групи

У табл. 2.4 наведені ступені окиснення, координаційні числа, координаційні поліедри, знайдені у комплексах титану, цирконію та гафнію, а також відповідні приклади.

**Ступінь окиснення +3.** Більшість комплексів титану(III) октаедричні, наприклад  $[TiL_6]X_3$ ,  $[TiL_4X_2]X$ ,  $[TiL_3X_3]$ ,  $M^I[TiX_6]$  (L – нейтральний монодентатний ліганд, X – однозарядний аніон). Серед нечисленних неоктаедричних комплексів титану(III)  $[Ti(NMe_3)_2Br_3]$  та  $[Ti\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ . Перший комплекс 5-координаційний (геометрія тригональної біпіраміди), тоді як другий – один із ряду комплексів тривалентних металів із плоскою 3-координаційною структурою.

**Ступінь окиснення +4.** Для сполук титану(IV) дуже характерний гідроліз, що призводить до утворення солей та комплексів титанілу  $TiO^{2+}$ . Наявність цього угруповання ( $Ti=O$  0,162 нм) у деяких комплексах титану(IV), наприклад,  $[Ti(NMe_3)_2OCl_2]$  експериментально підтверджено (рис. 2.24 а). Катіонні та нейтральні комплекси титану (IV) часто є олігомерами з містковими атомами кисню.

Таблиця 2.4. Стереохімія комплексів IVB групи

Ступінь окиснення	КЧ	Геометрія	Ti	Zr, Hf
-1 (d <sup>5</sup> )	6	Октаедрична	[Ti(bipy) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[Zr(bipy) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
0 (d <sup>4</sup> )	6	Октаедрична	Ti(CO) <sub>6</sub> , [Ti(bipy) <sub>3</sub> ]	[Zr(bipy) <sub>3</sub> ]
+2 (d <sup>2</sup> )	6	Октаедрична	TiO, TiCl <sub>2</sub>	Шаруваті структури та кластери
	12		[Ti(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ]	[M(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ]
+3(d <sup>1</sup> )	3	Плоский трикутник	[Ti{N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> ]	
	5	Тригонально-біпірамідальна	[Ti(NMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> ]	
	6	Октаедрична	[TiF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> [Ti(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> , [Ti(Thio) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	ZrX <sub>3</sub> (X = Cl, Br, I), M <sub>3</sub>
+4(d <sup>0</sup> )	4	Тетраедрична	TiCl <sub>4</sub>	ZrCl <sub>4</sub> (г.)
	5	Тригонально-біпірамідальна	[Ti(NMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OCl <sub>2</sub> ]	
		Квадратно-пірамідальна	[TiOCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	
	6	Октаедрична	[TiF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	[ZrF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> , ZrCl <sub>4</sub> (тв.)
	7	Пентагонально-біпірамідальна	[TiO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>4-</sup> , [Ti(S <sub>2</sub> CNMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl]	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [ZrF <sub>7</sub> ]
		Одношарова тригональна призма	[Ti(O <sub>2</sub> )F <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup>	[Zr <sub>2</sub> F <sub>13</sub> ] <sup>5-</sup>
	8	Додекаедрична	[Ti(η <sup>5</sup> -NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	[Zr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>
		Квадратна антипризма		[Zr(асас) <sub>4</sub> ]
		Двошарова тригональна призма		[MF <sub>8</sub> ] <sup>4-</sup>
	11		[Ti(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(S <sub>2</sub> CNMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	[Zr(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(S <sub>2</sub> CNMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]
	12			[M(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]

Прикладом може бути біядерний ацетилацетонат Ti<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(асас)<sub>4</sub> з містковими атомами кисню (рис. 2.24 б).

Для титану(IV) найбільш поширене КЧ 6, хоча можливі і вищі КЧ, зокрема 7 і 8. Незвичайно високі для титану координаційні числа демонструють комплекси, до складу яких входять хлорид-іони та ліганди з донорними атомами фосфору та

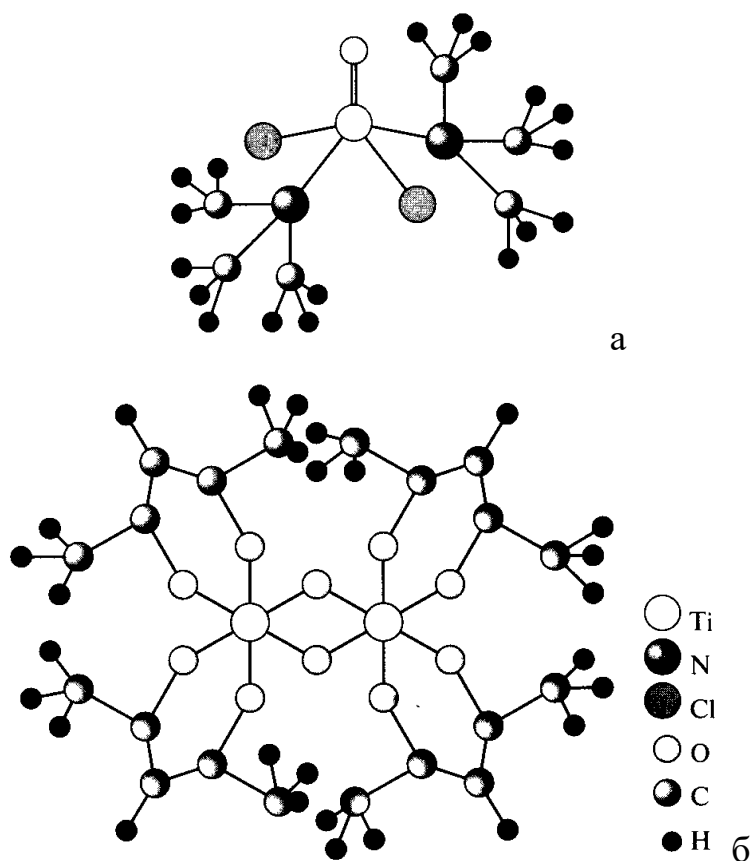


Рис. 2.24. Сполуки оксотитану(IV): а -  $[\text{Ti}(\text{NMe}_3)_2\text{OCl}_2]$ , б -  $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{acac})_4$

миш'яку, особливо хелати. Так, о-феніленбіс(диметиларсин) (diars) та його фосфорний аналог утворюють не лише 6-координаційні сполуки  $[\text{Ti}(\text{diars})\text{X}_4]$ , але й 8-координаційні сполуки  $[\text{Ti}(\text{diars})_2\text{X}_4]$ . У комплексі  $[\text{Ti}(\text{diars})_2\text{Cl}_4]$  додекаедрична координація виникає за рахунок взаємопроникнення двох злегка викривлених тетраедрів з атомів хлору та миш'яку (рис. 2.25).

Однак високі КЧ більш характерні для Zr та Hf. Наприклад, у комплексі  $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  КЧ цирконію дорівнює 9. До складу комплексу  $\text{Cs}[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$  входять аніони  $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]^-$ , в яких атоми цирконію виявляють високе КЧ 10, координуючи 5 бідентатних нітратних груп.

При гідролізі тетрахлоридів  $\text{MOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) утворюються солі, що містять тетрамерні іони  $[\text{M}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$  (рис. 2.26), у яких кожен з атомів металу

зв'язаний з двома сусідніми за допомогою чотирьох місткових ОН-груп і додатково оточений чотирма молекулами води.

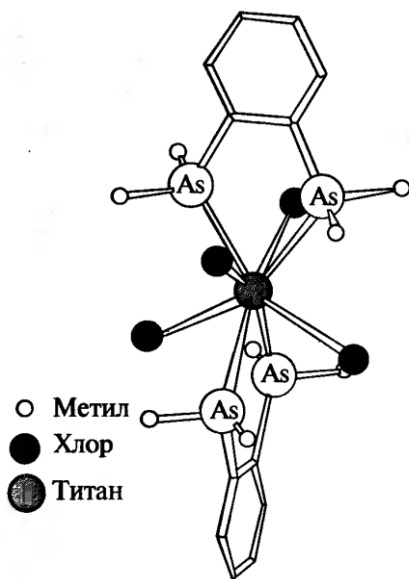


Рис. 2.25. Молекулярна структура  $[\text{Ti}(\text{diars})_2\text{Cl}_4]$

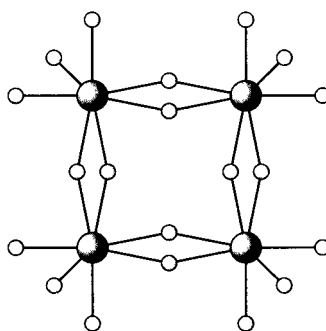


Рис. 2.26. Будова катіону  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$

## 2.5. Елементи VB групи

У табл. 2.5 наведені ступені окиснення, координаційні числа, координаційні поліедри, знайдені у комплексах ванадію, ніобію і танталу, а також відповідні приклади.

**Ступінь окиснення +2.** Сполуки ванадію(II) легко окиснюються, їхня стійкість до окиснення посилюється у присутності аніонів, що утворюють з ним комплексні

Таблиця 2.5. Стереохімія комплексів VB групи

Ступінь окиснення	КЧ	Геометрія	V	Nb, Ta
-3 (d <sup>8</sup> )	5		[V(CO) <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup>	[M(CO) <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup>
-1 (d <sup>6</sup> )	6	Октаедрична	[V(CO) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[M(CO) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>
0 (d <sup>5</sup> )	6	Октаедрична	V(CO) <sub>6</sub>	
+1 (d <sup>4</sup> )	6	Октаедрична	[V(bipy) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	
	7	Одношапковий октаедр		[TaH(CO) <sub>2</sub> (diphos) <sub>2</sub> ]
+2 (d <sup>3</sup> )	4	Плоско-квадратна		NbO
	6	Октаедрична	[V(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> , [V(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	NbCl <sub>2</sub> (py) <sub>4</sub>
		Тригональна призма	VS	NbS
+3 (d <sup>2</sup> )	3	Плоский трикутник	[V{N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> ]	
	4	Тетраедрична	[VCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	
	5	Тригонально-біпірамідальна	[V(NMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ]	
	6	Октаедрична	[VF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , [V(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> , [V(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	[Nb <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ] <sup>3-</sup>
		Тригональна призма		LiNbO <sub>2</sub>
	8	Додекаедрична		[Nb(CN) <sub>8</sub> ] <sup>5-</sup>
+4 (d <sup>1</sup> )	4	Тетраедрична	VCl <sub>4</sub>	[Nb(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]
	5	Тригонально-біпірамідальна	[VOCl <sub>2</sub> (NMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	
		Квадратно-пірамідальна	[VO(acac) <sub>2</sub> ]	
	6	Октаедрична	[VO(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup> , [VCl <sub>4</sub> (bipy)]	[MCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>
	7	Пентагонально-біпірамідальна		[NbF <sub>7</sub> ] <sup>3-</sup>
	8	Додекаедрична	[VCl <sub>4</sub> (diars) <sub>2</sub> ]	[NbCl <sub>4</sub> (diars) <sub>2</sub> ]
		Квадратна антипризма	[V(S <sub>2</sub> CMe) <sub>4</sub> ]	[Nb(β-дикетонат) <sub>4</sub> ]
+5 (d <sup>0</sup> )	4	Тетраедрична	VOCl <sub>3</sub>	ScNbO <sub>4</sub>
	5	Тригонально-біпірамідальна	VX <sub>5</sub> (г.) (X = F, Cl)	MF <sub>5</sub> (г.)
		Квадратно-пірамідальна	[VOF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[M(NMe <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ]
	6	Октаедрична	[VF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[MF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>
		Тригональна призма		[M(S <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
	7	Пентагонально-біпірамідальна	[VO(S <sub>2</sub> CNet <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	[TaS(S <sub>2</sub> CNet <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]



		Одношапкова тригональна призма		$[\text{MF}_7]^{2-}$
	8	Додекаедрична	$[\text{V}(\text{O}_2)_4]^{3-}$	$[\text{M}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ , $[\text{Ta}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4]^+$
		Квадратна антипризма		$[\text{MF}_8]^{3-}$

сполуки. Отримано комплекс  $[\text{L}_2(\text{py})_2\text{V}-\text{N}=\text{N}-\text{V}(\text{py})_2\text{L}_2]$ , де HL – диметиламінотолуол, у якому молекула азоту виступає у ролі місткового ліганду (рис. 2.27).

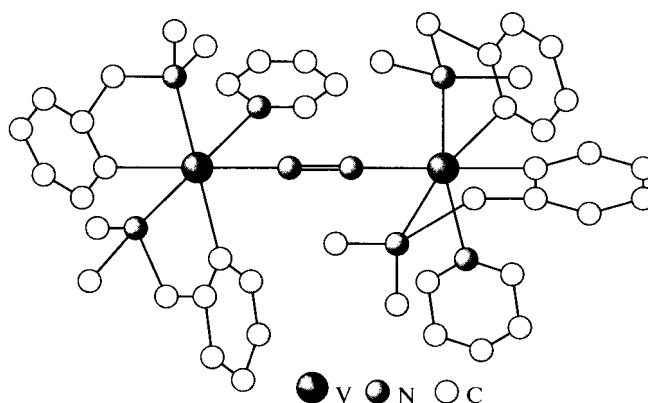


Рис. 2.27. Будова комплексу молекулярного азоту (атоми водню не показано)

**Ступінь окиснення +3.** Для ванадію (III) найкраща октаедрична координація. Катіонні комплекси типу  $[\text{VL}_6]^{3+}$  трапляються досить рідко, найпоширеніші аніонні комплекси  $[\text{VX}_6]^{3-}$ ,  $[\text{VLX}_5]^{2-}$ ,  $[\text{VL}_2\text{X}_4]^-$  та нейтральні  $[\text{VL}_3\text{X}_3]$ . Приклад такого нейтрального комплексу – тригідрат трифториду ванадію (рис. 2.28).

Відомі дитіолати  $[\text{V}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_4]^{2-}$ , в яких чотири атоми сірки зв'язують містками два атоми ванадію (рис. 2.29).

Незважаючи на переважання 6-координаційних комплексів, відомі також інші координаційні числа, наприклад, тетраедричні іони  $[\text{VCl}_4]^-$  і  $[\text{VBr}_4]^-$ . Будова нейтральних комплексів типу  $[\text{V}(\text{NMe}_3)_2\text{X}_3]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) відповідає тригональній біпіраміді, в якій молекули триметиламіну займають аксіальні положення. Навпаки,

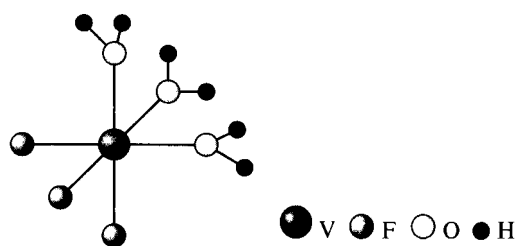


Рис. 2.28. Будова  $\text{VF}_3(\text{H}_2\text{O})_3$

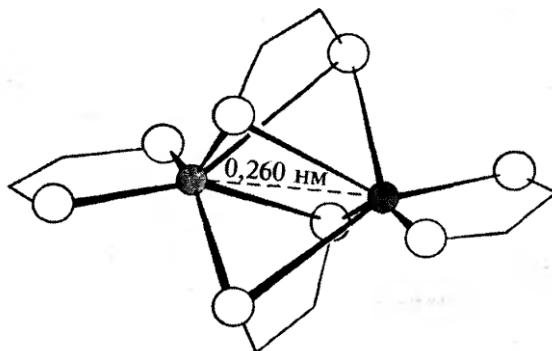


Рис. 2.29. Дитіолат  $[\text{V}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_4]^{2-}$

$[\text{V}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  має геометрію плоского трикутника, оскільки біс(триметилсиліл)амідо-групи занадто великі, щоб  $\text{V}(\text{III})$  міг розташувати навколо себе додаткові ліганди.

**Ступінь окиснення +4.** Тетрагалогеніди ванадію є кислотами Льюїса. Вони утворюють ряд аддуктів з різними донорними атомами, причому найбільш поширеним є КЧ 6:  $[\text{VLF}_4]$  ( $\text{L} = \text{NH}_3, \text{py}$ ),  $[\text{VL}_2\text{Cl}_4]$  ( $\text{L} = \text{py}, \text{MeCN}, \text{альдегіди тощо}$ ),  $[\text{V}(\text{L-L})\text{Cl}_4]$  ( $\text{L-L} = \text{bipy}, \text{phen}, \text{diars}$ ). Є приклади і вищих координаційних чисел. Так, ванадій і ніобій утворюють додекаедричні (КЧ = 8) комплекси  $[\text{M}(\text{diars})_2\text{Cl}_4]$ , кристалічний  $\text{K}_4[\text{Nb}(\text{CN})_8]$ .

Катіон оксованадію  $\text{VO}^{2+}$  утворює стійкі катіонні, аніонні або нейтральні комплекси з лігандами, що містять донорні атоми F (особливо), Cl, O, N. Дуже часто вони 5-координаційні, а їхня геометрія майже незмінно квадратно-пірамідальна. Типовим прикладом такої геометрії у координаційних сполуках є комплекс  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  (рис. 2.30). Зв'язок  $\text{V}=\text{O}$  подвійний, у цій та подібних сполуках довжина зв'язку становить  $\sim 0,157 - 0,168$  нм, що приблизно на  $0,050$  нм коротше кожного з чотирьох екваторіальних зв'язків  $\text{V}-\text{O}$ .

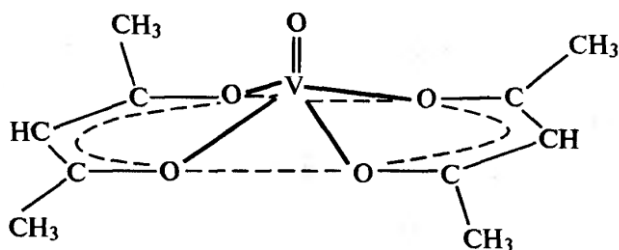


Рис. 2.30. Квадратно-пірамідальна будова  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$

Шостий ліганд може утворювати слабкий зв'язок у транс-положенні по відношенню до групи  $\text{V} = \text{O}$ , що призводить до геометрії викривленого октаедра.

Незважаючи на очевидну схильність іона  $\text{VO}^{2+}$  утворювати квадратно-пірамідальні або викривлені октаедричні комплекси, КЧ 5 не завжди призводить до квадратної піраміди. Так, через стеричний фактор – об'ємні триметиламінові ліганди, а не внаслідок будь-яких електронних ефектів будова  $[\text{VOCl}_2(\text{NMe}_3)_2]$  тригонально-біпірамідальна (рис. 2.31).

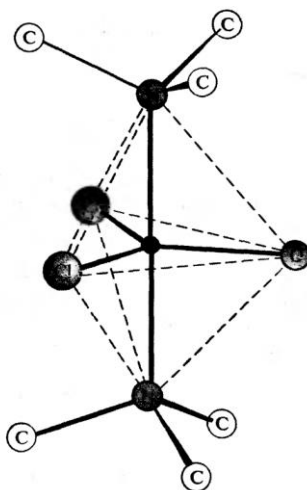


Рис. 2.31. Тригонально-біпірамідальна будова  $[\text{VOCl}_2(\text{NMe}_3)_2]$

**Ступінь окиснення +5.** Ванадій(V) має велику спорідненість до O-донорних лігандів. Пероксидний комплекс  $[\text{V}(\text{O}_2)_4]^{3-}$  8-координаційний і додекаедричний, хоча таке високе КЧ для ванадію досить рідкісне.

Для Nb(V) та Ta(V) можна виділити солі, що містять октаедричні  $[\text{MF}_6]^-$ , одношапкові тригонально-призматичні  $[\text{MF}_7]^{2-}$  і навіть квадратно-антипризматичні іони  $[\text{MF}_8]^{3-}$ .

Подібно до аніонів інших кисневмісних кислот ванадати можуть виступати як ліганди. Прикладом такого комплексу служить тетраванадат тетракіс-(фенантролін)дикобальту(II)  $[\text{Co}_2(\text{phen})_4\text{V}_4\text{O}_{12}]$ , що є димером, в якому два атоми кобальту зв'язані один з одним тетраванадат-іоном, що виступає в ролі місткового ліганду (рис. 2.32).

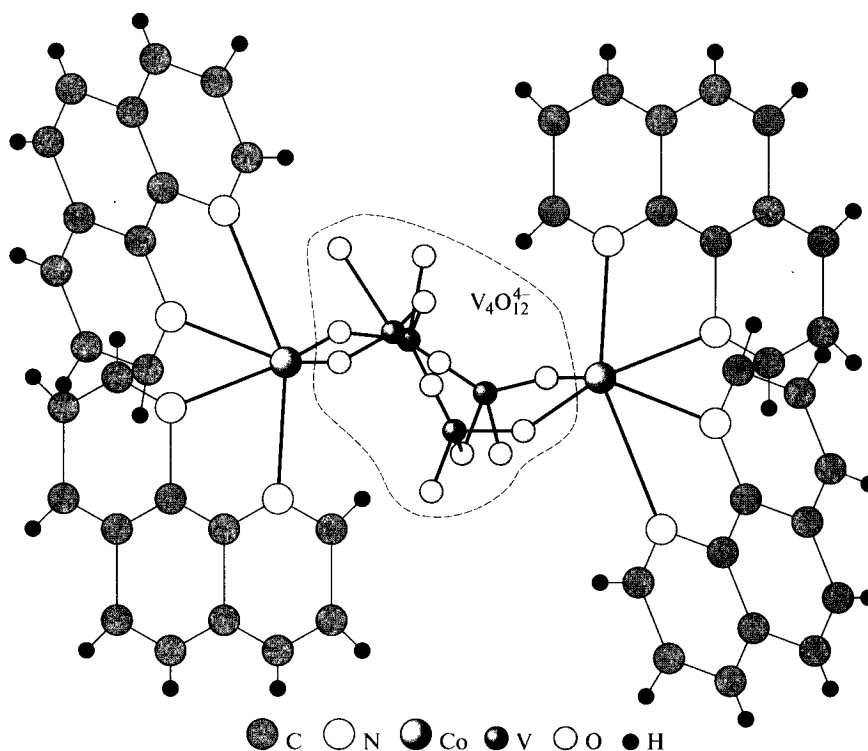


Рис. 2.32. Будова комплексу  $[\text{Co}_2(\text{phen})_4\text{V}_4\text{O}_{12}]$

## 2.6. Елементи VІВ групи

У табл. 2.6 наведені ступені окиснення, координаційні числа, координаційні поліедри, знайдені у комплексах хрому, молібдену та вольфраму, а також відповідні приклади.

**Ступінь окиснення +2.** Сполуки, що містять іон  $\text{M}^{2+}$ , характерні лише для хрому.

Для хрому в ступені окиснення +2 ( $d^4$ ) можливе утворення високоспінових та низькоспінових комплексів. До високоспінових відносяться акваіони, ацетилацетонат  $\text{Cr}(\text{acac})_2$ , аміакати фіолетовий  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}$  і зеленувато-сірий

Таблиця 2.6. Стереохімія комплексів VIB групи

Ступінь окиснення	КЧ	Геометрія	Cr	Mo, W
-4 (d <sup>10</sup> )	4	Тетраедрична	[Cr(CO) <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	[M(CO) <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>
-2 (d <sup>8</sup> )	5	Тригонально-біпірамідальна	[Cr(CO) <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	[M(CO) <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>
-1 (d <sup>7</sup> )	6	Октаедрична	[Cr <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ] <sup>2-</sup>	[M <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ] <sup>2-</sup>
0 (d <sup>6</sup> )	6	Октаедрична	Cr(CO) <sub>6</sub> , [Cr(bipy) <sub>3</sub> ]	M(CO) <sub>6</sub>
	9		[Cr(η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ]	
	12		[Cr(η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ]	
+1 (d <sup>5</sup> )	6	Октаедрична	[Cr(CNR) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	[MoCl(N <sub>2</sub> )(diphos) <sub>2</sub> ]
	8			[Mo(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]
	11			[Mo(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )]
	12			[Mo(η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
+2 (d <sup>4</sup> )	4	Тетраедрична	[CrI <sub>2</sub> (OPPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	
		Плоско-квадратна	[Cr(acac) <sub>2</sub> ]	
	5	Тригонально-біпірамідальна	[CrBr{N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> }] <sup>+</sup>	
		Квадратно-пірамідальна		[Mo <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sup>4-</sup> , [W <sub>2</sub> Me <sub>8</sub> ] <sup>4-</sup>
	6	Октаедрична	[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> , K <sub>4</sub> [Cr(CN) <sub>6</sub> ], [Cr(en) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	Me <sub>2</sub> W(PMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , [M(diars) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]
	7	Пентагонально-біпірамідальна		[MoH(η <sup>2</sup> -O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ){P(OMe) <sub>3</sub> }] <sub>4</sub>
		Одношاپкова тригональна призма	[Cr(CO) <sub>2</sub> (diars) <sub>2</sub> X] <sup>+</sup>	[Mo(CNR) <sub>7</sub> ] <sup>2+</sup>
	8		[Cr(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Cl(NO) <sub>2</sub> ]	

	9			$[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_3]$ , кластери $\text{M}_6\text{Cl}_{12}$
	10		$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$	
+3 ( $d^3$ )	3	Плоска	$[\text{Cr}(\text{NPr}_2)_3]$	
	4	Тетраедрична	$[\text{CrCl}_4]^-$	$[\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4]^{2-}$ , $[(\text{R}_2\text{N})_3\text{W}\equiv\text{W}(\text{NR}_2)_3]$ <span style="float: right;"><math>[(\text{RO})_3\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{OR})_3]</math>,</span>
	5	Тригонально-біпірамідальна	$[\text{CrCl}_3(\text{NMe}_3)_2]$	
	6	Октаедрична	$[\text{CrCl}_6]^{3-}$ , $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , $[\text{M}_2\text{Cl}_9]^{3-}$
	7			$[\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{diars})]^+$
	8			$[\text{Mo}(\text{CN})_7(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$
+4( $d^2$ )	4	Тетраедрична	$[\text{Cr}(\text{O}^i\text{Bu})_4]$	$[\text{Mo}(\text{NMe}_2)_4]$
	6	Октаедрична	$\text{K}_2[\text{CrF}_6]$	$[\text{MCl}_6]^{2-}$
		Тригональна призма		$\text{MS}_2$
	8	Додекаедрична	$[\text{CrH}_4(\text{dmpe})_2]$	$[\text{M}(\text{CN})_8]^{4-}$
	12			$[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{X}_2]$
+5( $d^1$ )	4	Тетраедрична	$[\text{CrO}_4]^{3-}$	
	5	Тригонально-біпірамідальна	$\text{CrF}_5(\text{газ})$	$\text{MoCl}_5(\text{газ})$
		Квадратно-пірамідальна	$[\text{CrOCl}_4]^-$	
	6	Октаедрична	$\text{K}_2[\text{CrOCl}_5]$	$[\text{MF}_6]^-$
	8	Додекаедрична	$[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$	$[\text{M}(\text{CN})_8]^{3-}$
	13			$[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_3]$
+6( $d^0$ )	4	Тетраедрична	$[\text{CrO}_4]^{2-}$	$[\text{MO}_4]^{2-}$
	5			$[\text{MOX}_4]$
		Квадратно-пірамідальна		$[\text{W}(\equiv\text{CCMe}_3)(=\text{CHCMe}_3)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)\{(\text{PMe}_2\text{CH}_2)_2\}]$

	6	Октаедрична	$\text{CrF}_6$	$[\text{MO}_6]$ в ізополісполуках
		Тригональна призма		$[\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_3]$
	7	Пентагонально-біпірамідальна		$[\text{WOC}_4(\text{diars})]$
	8			$[\text{MF}_8]^{2-}$
	9	Тришарпкова тригональна призма		$[\text{WH}_6(\text{PPhPr}_2^i)_3]$

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ . Вони характеризуються великим магнітним моментом (4,7 - 4,9 м. Б.) та широкою смугою поглинання між 13000 і 17000  $\text{cm}^{-1}$ , яку часто вдається розділити на дві або три компоненти. Це свідчить про тетрагональне викривлення, що є наслідком ефекту Яна – Теллера. Два аксіальні ліганди знаходяться на більшій відстані від атома хрому(II), ніж чотири екваторіальні.

Низькоспінові комплекси хром(II) утворює з лігандами сильного поля – ціанідом, діімінами. Ці комплекси інтенсивно забарвлені, їхній магнітний момент становить 2,74 – 3,40 м. Б., а зв'язок хром – ліганд характеризується значною часткою  $\pi$ -зв'язування. Прикладом є ціанідний комплекс  $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ .

Для хрому(II) відомо кілька кластерних сполук. Найпростіша – ацетат хрому складу  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$  (рис. 2.33).

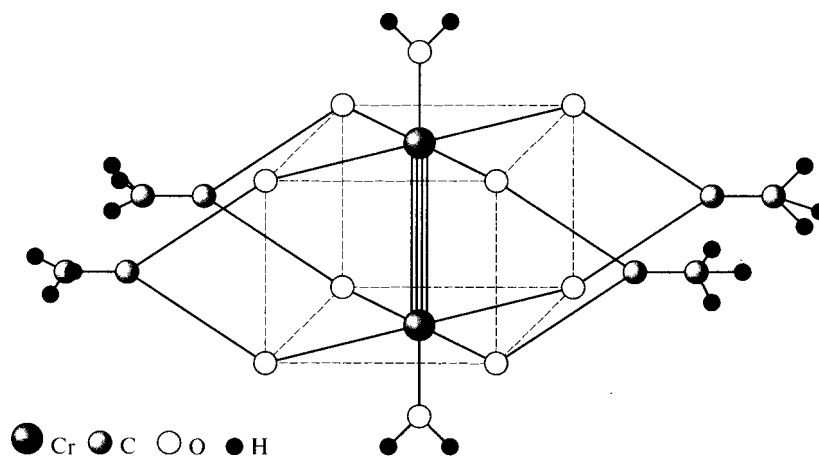


Рис. 2.33. Будова ацетату хрому(II)  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$

Оскільки кожен іон  $\text{Cr}^{2+}$  містить чотири неспарені електрони, зв'язок, що утворюється при взаємодії двох таких іонів один з одним, має кратність, що дорівнює чотирьом. Саме тому відстань Cr-Cr в ацетаті (0,230 нм) виявляється коротшою, ніж у металевому хромі (0,256 нм). Атоми хрому з'єднані один з одним також чотирма містковими ацетатними групами. Координаційну сферу кожного атома хрому доповнює молекула води.

Молібден та вольфрам у ступені окиснення +2 утворюють кластери, наприклад  $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$ ,  $[\text{M}_2\text{X}_8]^{4-}$  (рис. 2.34).



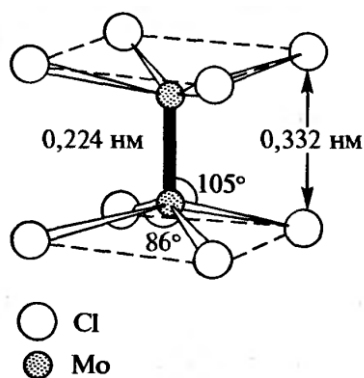
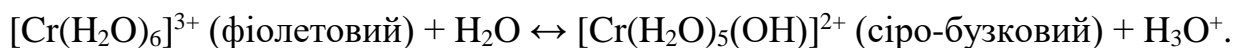


Рис. 2.34. Будова  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$

**Ступінь окиснення +3.** Ступінь окиснення +3 найбільш характерний для хрому. Серед солей хрому(III) велике поширення мають галуни - подвійні сульфати хрому і лужних металів, наприклад, хромокалієвий галун  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . У галунах містяться іони гексааквахрому  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , що надають їм фіолетове забарвлення. При кип'ятінні розчину фіолетове забарвлення змінюється зеленим і при охолодженні розчину не відновлюється, а рН розчину знижується, що свідчить про перебіг гідролізу. На першій стадії відбувається депротонування координованої молекули води:



При кип'ятінні розчинів гідроліз посилюється: іони  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$  за допомогою місткових ОН-груп об'єднуються один з одним у полімерні частинки, які захоплюють аніони кислотних залишків, що знаходяться в розчині (рис. 2.35).

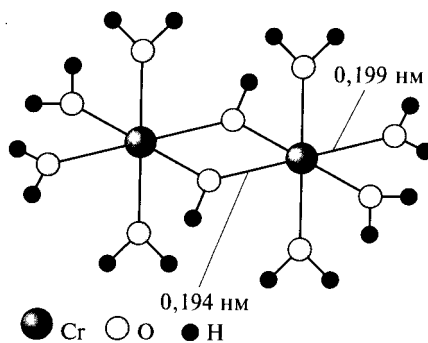


Рис. 2.35. Будова біядерного гідроксокомплексу  $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$

Продуктами гідролізу хромокалієвого галууну є подвійні основні сульфати хрому(III) та калію, наприклад  $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , в якому атом хрому(III) знаходиться в центрі октаедра, утвореного атомами кисню сульфатних груп та молекул води (рис. 2.36).

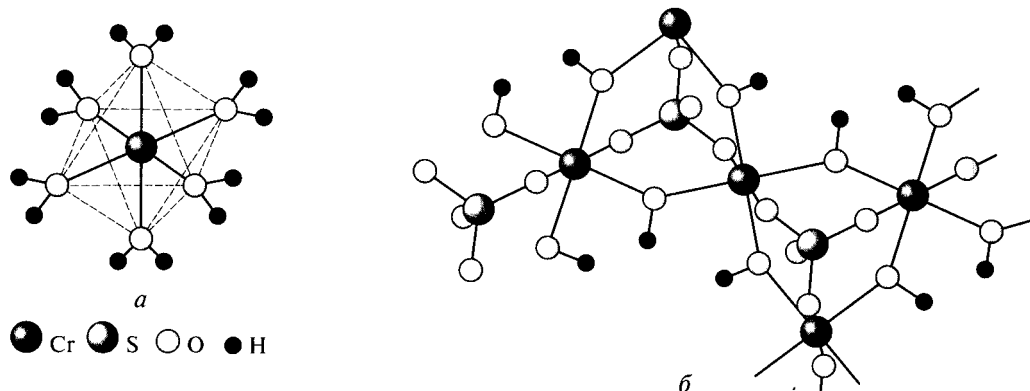


Рис. 2.36. Координаційне оточення атома хрому в хромокалієвому галууні (а) та продукті його гідролізу (б)

Крім схильності до гідролізу для хрому (III), типовою властивістю є утворення поліядерних комплексів. Наприклад,  $(\text{PPh}_4)_2\text{Na}[\text{Cr}_3(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O})_6]$  складається з трьох октаедрів із загальними гранями, в яких атоми хрому розташовані лінійно, а ліганди з донорними атомами і кисню і сірки розташовані таким чином, що всі місткові атоми - це атоми кисню (рис. 2.37).

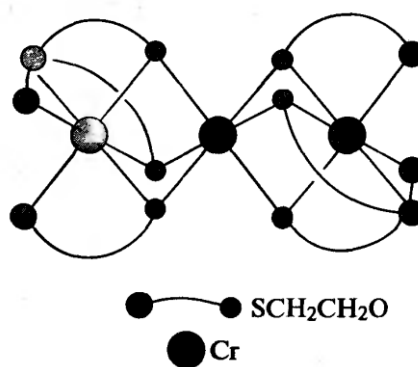


Рис. 2.37. Триядерна сполука хрому(III) -  $(\text{PPh}_4)_2\text{Na}[\text{Cr}_3(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O})_6]$

Виділено світло-жовті кристали цезіймолібденового галууну  $\text{CsMo}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Іони  $[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , що містяться в них, мають три неспарені електрони ( $\mu = 3,69$  м.

Б.) і подібно до іонів  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  являють собою правильний октаедр з довжиною зв'язку Мо-О 0,209 нм.

Відомі оксоацетати, що містять катіони  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  (рис. 2.38 а), гідроксоацетати, наприклад  $\text{Cr}_8(\text{OH})_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}$  (рис. 2.38 б).

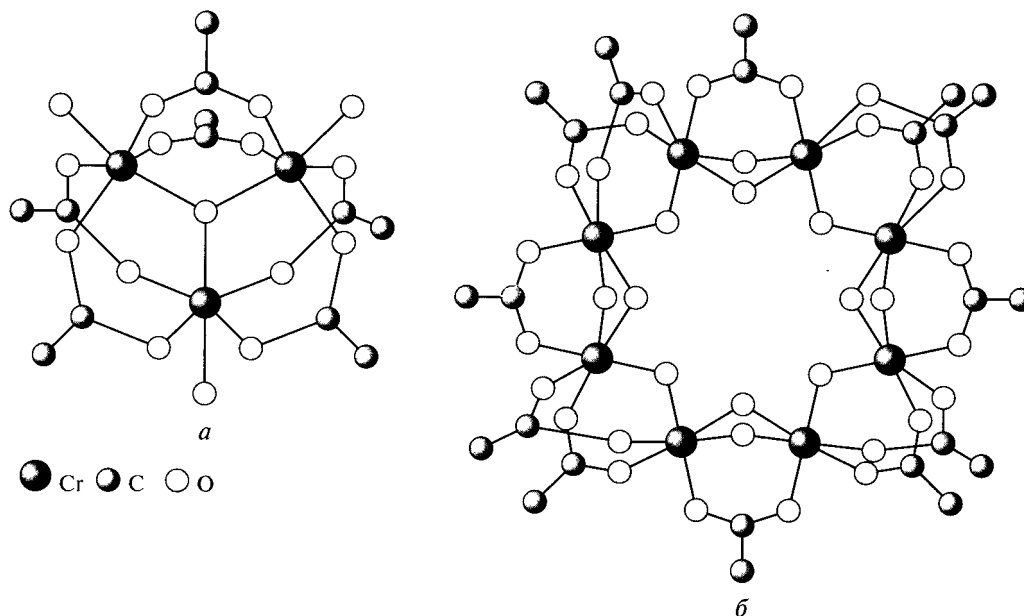


Рис. 2.38. Оксо- та гідроксоацетати хрому(III): а -  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  у тетрафенілбораті, б -  $\text{Cr}_8(\text{OH})_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}$  (атоми водню не показані)

Серед комплексних сполук молібдену є і біядерні кластери, що нагадують за будовою ацетат хрому (II), але містять потрійний зв'язок молібден – молібден. Наприклад, у гідрофосфатному комплексі  $\text{Cs}_2[\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  фосфатні групи виконують роль місткових лігандів, довжина зв'язку Мо-Мо 0,2231 нм. Кластерні іони відомі серед сульфатних комплексів. Так, у сполуці  $\text{K}_2[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  атоми молібдену, як і у фосфаті, зв'язані попарно (Мо-Мо 0,211 нм).

**Ступінь окиснення +4.** Сполуки хрому(IV) мають низьку стійкість, хімія молібдену(IV) і вольфраму(IV) набагато різноманітніша.

Структура комплексу  $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3]$  є пентагональною біпірамідою, в якій пероксо-групи займають чотири позиції в площині, а молекули  $\text{NH}_3$  можуть заміщатися іншими лігандами (рис. 2.39).

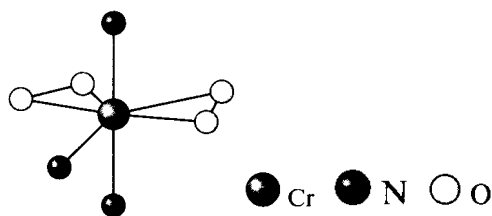


Рис. 2.39. Будова  $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3]$  (атоми водню не показано)

Прикладом моноядерного аніонного комплексу молібдену (IV) служить октаціаномолібдат (IV) калію  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в якому атом молібдену оточений вісьмома ціанідними групами у формі додекаедра. Енергетичний бар'єр між додекаедричною та квадратно-антипризматичною структурами малий, і при заміщенні катіонів  $\text{K}^+$  на  $\text{Cd}^{2+}$  реалізується квадратна антипризма. Серед інших моноядерних комплексів відомі тетраедричний  $[\text{Mo}(\text{NMe}_2)_4]$  та октаедричний  $\text{Li}_2[\text{Mo}(\text{NMe}_2)_6] \cdot 2\text{thf}$ .

Відновлення молібдатів дуже сильними відновниками або співпропорціонування  $\text{Mo(VI)}$  і  $\text{Mo(III)}$  у кислому середовищі призводить до утворення червоних розчинів, що містять  $\text{Mo(IV)}$ , в яких переважає тример  $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  (рис. 2.40 а), у якому атоми молібдену перебувають у кутах трикутника і зв'язані один з одним оксомітками. Молекули води можуть заміщатися багатьма аніонами, але будова молібден-кисневого циклу залишається без змін (рис. 2.40 б).

Для вольфраму(IV) отримано різні триядерні оксоацетати, в яких атоми вольфраму утворюють трикутний кластер зі зв'язком W-W 0,281 нм, а два атоми кисню знаходяться в центрі трикутника і утворюють три ковалентні зв'язки (рис. 2.40 в). Ацетатні групи у цих сполуках служать містками аналогічно ацетатам дво- та тривалентних металів (рис. 2.40 в).

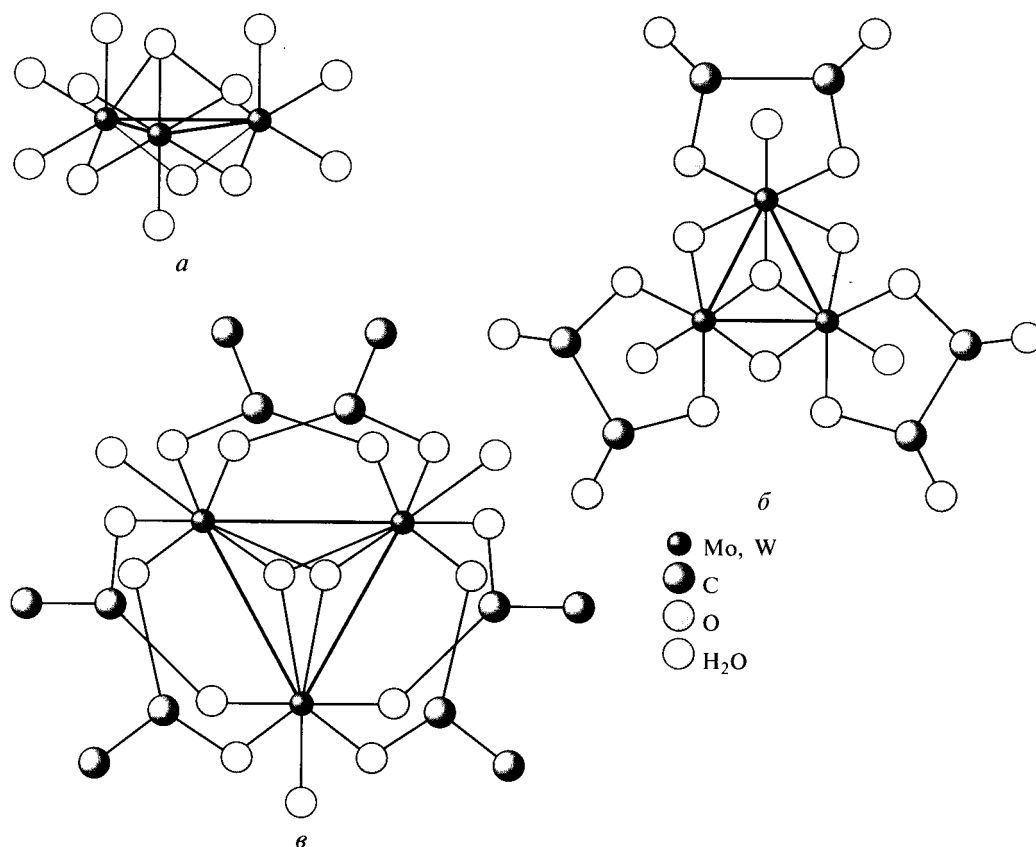


Рис. 2.40. Будова комплексів: а -  $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ , б -  $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ ,  
в -  $[\text{W}_3\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$

**Ступінь окиснення +5.** Це нестійкий стан для хрому. Парамагнітний додекаедричний іон  $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$  (КЧ 8 для Cr) входить до складу солей червоного кольору. Групи  $\eta^2\text{-O}_2$  координовані асиметрично, довжини зв'язків Cr-O дорівнюють 0,185 і 0,195 нм, а O-O – 0,141 нм.

Молібден і вольфрам у ступені окиснення +5 демонструють різноманітнішу координаційну хімію. Існують гексагалогенідні октаедричні комплекси, а також  $[\text{MoOCl}_3\text{L}]$ ,  $[\text{MoOCl}_3\text{L}_2]$ , мономери  $[\text{MoOX}_5]^{2-}$  (X = Cl, Br, NCS) та димери з містковими атомами кисню  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  (рис. 2.41).

Структури октаціанокомплексів  $[\text{M}(\text{CN})_8]^{3-}$  (M = Mo, W) залежно від умов отримання та природи катіону варіюються між близькими за енергією квадратною антипризмою та додекаедром.

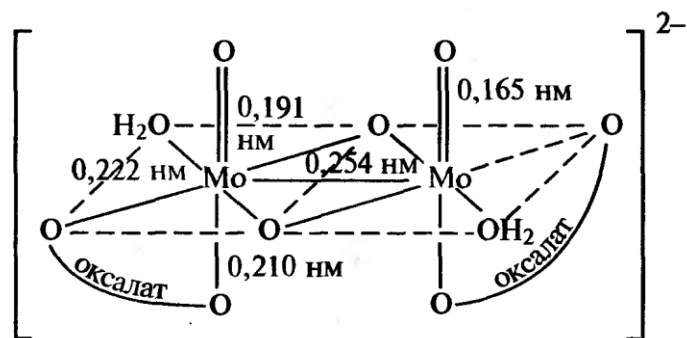


Рис. 2.41. Димер  $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  з містковими атомами кисню, в якому атоми Мо розташовані близько один від одного і виявлено надзвичайно широкий діапазон довжин зв'язків Мо-О від 0,165 до 0,222 нм

**Ступінь окиснення +6.** Вищий ступінь окиснення найбільш стійкий для молібдену та вольфраму. У присутності аніонів, здатних виступати в ролі лігандів, з розчинів можуть бути отримані оксокомплекси  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  тощо (рис. 2.42).

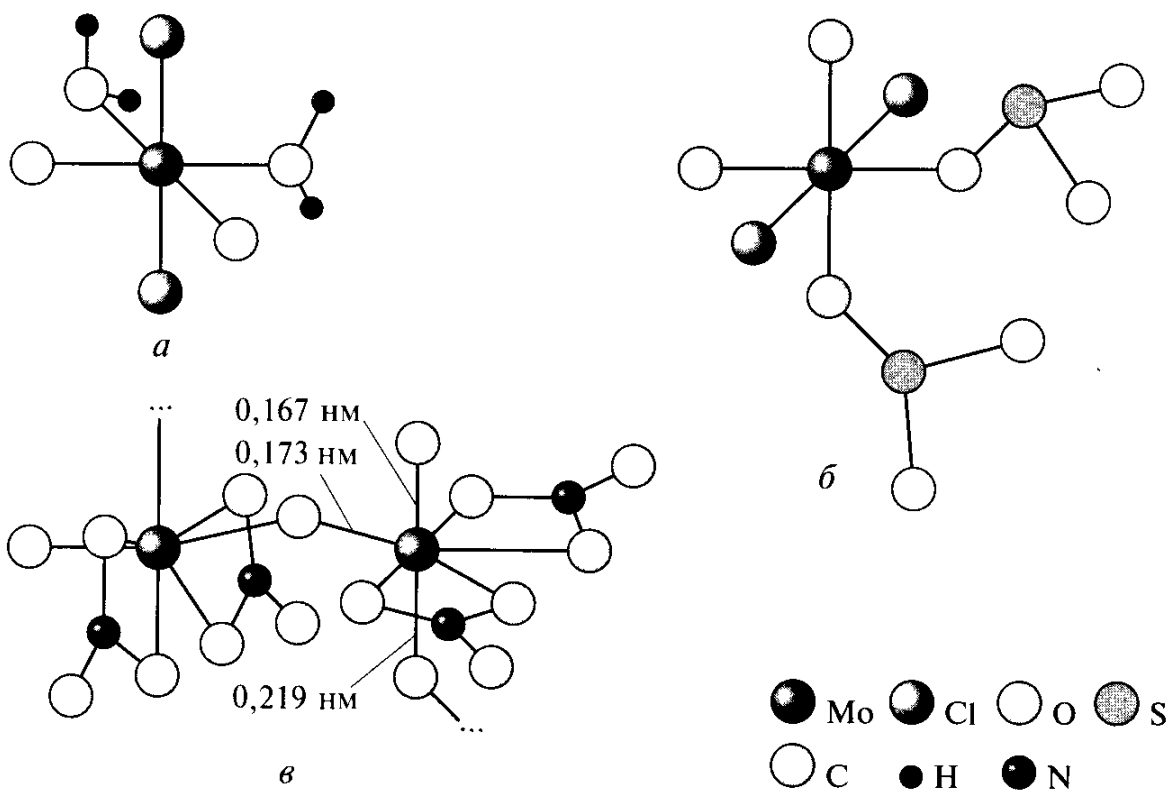


Рис. 2.42. а -  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , б -  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  (атоми водню не показані), в -  $\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_2$

## 2.7. Елементи VIII групи

У табл. 2.7 наведені ступені окиснення, координаційні числа, координаційні поліедри, знайдені у комплексах марганцю, технецію та ренію, а також відповідні приклади.

**Нижчі ступені окиснення.** Для марганцю, технеція та ренію відомі карбоніли  $M(CO)_5$ . Методом РСА встановлено, що вони димерні, в їхніх структурах дві групи  $M(CO)_5$  перебувають у загальмованій (шаховій) орієнтації та утримуються разом зв'язком М-М без допомоги місткових лігандів (рис. 2.43 а). Mn-Mn 0,293 нм, Tc-Tc 0,304 нм, Re-Re 0,302 нм. У кластері  $[H_3Mn_3(CO)_{12}]$  (рис. 2.43 б) (Mn-Mn 0,311 нм) є водневі містки. У структурах  $[H_4Re_4(CO)_{12}]$  (рис. 2.43 в, Re-Re 0,2896-0,2945 нм) і  $[H_6Re_4(CO)_{12}]^{2-}$  (рис. 2.43 г, Re-Re 0,3142-0, 3172 нм) чотири атоми ренію розташовані у вершинах тетраедра, до кожного атома ренію приєднані по три групи CO, є місткові атоми водню.

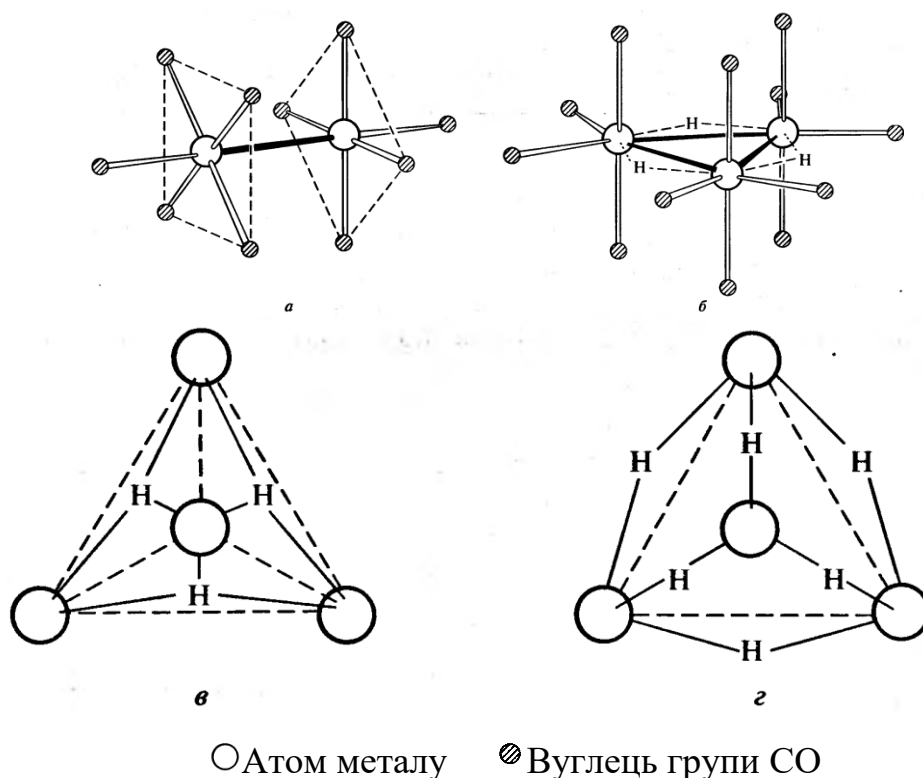


Рис. 2.43. Деякі карбоніли та гідриди карбонілів металів VIII групи: а –  $[M_2(CO)_{10}]$  (M = Mn, Tc, Re), б –  $[H_3Mn_3(CO)_{12}]$ , в -  $[H_4Re_4(CO)_{12}]$  (показаний вигляд зверху, з боку одного з атомів Re, який заступає четвертий атом H), г -  $[H_6Re_4(CO)_{12}]^{2-}$  (групи CO не показані)

Таблиця 2.7. Стереохімія комплексів VIII групи

Ступінь окиснення	КЧ	Геометрія	Mn	Tc, Re
-3 (d <sup>10</sup> )	4	Тетраедрична	[Mn(NO) <sub>3</sub> (CO)]	[M(CO) <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>
-2 (d <sup>9</sup> )	4	Плоско-квадратна	[Mn(phthalocyanine)] <sup>2-</sup>	
-1 (d <sup>8</sup> )	4	Плоско-квадратна	[Mn(phthalocyanine)] <sup>-</sup>	
	5	Тригонально-біпірамідальна	[Mn(CO) <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>	[M(CO) <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>
	6	Октаедрична	[Mn(CO) <sub>5</sub> H]	
0 (d <sup>7</sup> )	6	Октаедрична	[Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ]	[M <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ]
+1 (d <sup>6</sup> )	6	Октаедрична	[Mn(CN) <sub>6</sub> ] <sup>5-</sup>	[M(CN) <sub>6</sub> ] <sup>5-</sup>
+2 (d <sup>5</sup> )	2	Лінійна	[Mn{C(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]	
	4	Тетраедрична	[MnCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> , [MnBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	
		Плоско-квадратна	[Mn(phthalocyanine)]	
	5	Тригонально-біпірамідальна	[MnBr(tren) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	[ReCl(dppe) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
		Квадратно-пірамідальна	[Mn(CS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cl] <sup>3-</sup>	
	6	Октаедрична	[MnF <sub>6</sub> ] <sup>4+</sup> , [Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	[Re(bipy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> , [M(diars) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
	7	Одношاپкова тригональна призма	[Mn(edta)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2-</sup>	
	8	Додекаедрична	[Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	



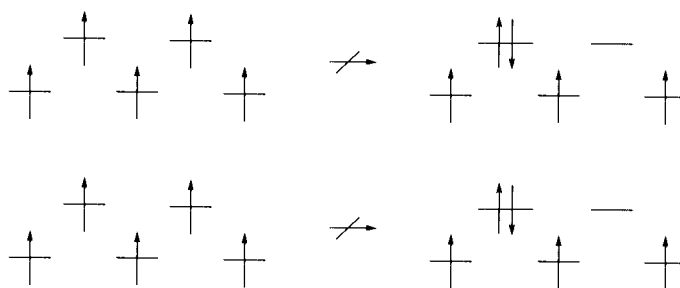
+3 (d <sup>4</sup> )	5	Тригонально-біпірамідальна	[Mn(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> ]	Ph <sub>3</sub> Re(PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
		Квадратно-пірамідальна	[MnCl <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	[Re <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sup>2-</sup>
	6	Октаедрична	K <sub>3</sub> [Mn(CN) <sub>6</sub> ], [Mn(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	<i>mer</i> -MCl <sub>3</sub> (PR <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , [M(diars) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
	7	Пентагонально-біпірамідальна	[Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (bipy)]	[M(CN) <sub>7</sub> ] <sup>4-</sup>
+4 (d <sup>3</sup> )	5			[(Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Re(N <sub>2</sub> )Re(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]
	6	Октаедрична	[MnF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> , [MnCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	[MI <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>
+5 (d <sup>2</sup> )	4	Тетраедрична	[MnO <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>	
	5	Тригонально-біпірамідальна		ReF <sub>5</sub>
		Квадратно-пірамідальна		[MOCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
	6	Октаедрична		[Tc(NCS) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> , [ReNCl <sub>2</sub> (PEt <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> ]
	8	Додекаедрична		[M(diars) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
+6 (d <sup>1</sup> )	4	Тетраедрична	[MnO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	[ReO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
	5	Квадратно-пірамідальна		ReOCl <sub>4</sub>
	6	Октаедрична		ReF <sub>6</sub>
		Тригональна призма		[Re(S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]
	8	Додекаедрична		[ReMe <sub>8</sub> ] <sup>2-</sup>
		Квадратна антипризма		[ReF <sub>8</sub> ] <sup>2-</sup>
+7 (d <sup>0</sup> )	4	Тетраедрична	[MnO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[MO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>

	5	Тригонально-біпірамідальна		$[\text{ReO}_2\text{Me}_3]$
	6	Октаедрична		$[\text{ReO}_3\text{Cl}_3]^{2-}$
	7	Пентагонально-біпірамідальна		$\text{ReF}_7$
	9	Тришарпкова тригональна призма		$[\text{ReH}_9]^{2-}$

**Ступінь окиснення +2.** Ступінь окиснення +2 найширше представлена у марганцю. Для технеція та ренію вона переважно проявляється у комплексних сполуках. Для  $Mn^{2+}$  більшість вимірюваних магнітних моментів відповідають суто спиновому значенню 5,92 м. Б. для п'яти неспарених електронів. У більшості комплексних сполук реалізується саме така октаедрична координація. Прикладом може бути акваіон  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  блідо-рожевого кольору.

Високоспінові комплексні сполуки марганцю(II) мають нульову енергію стабілізації кристалічним полем, тому їх стійкість не завжди корелює зі становищем ліганду в спектрохімічному ряді, а геометрія комплексу, що утворюється, визначається лише стеричними факторами, тобто розміром ліганду. Чим більший ліганд, тим вища ймовірність того, що комплекси з його участю, наприклад  $[MnCl_4]^{2-}$ , є тетраедрами.

Забарвлення іонів перехідних металів обумовлено d-d-переходами. Іон  $Mn^{2+}$  у слабкому октаедричному полі характеризується високосиметричним розташуванням електронів, кожен з яких займає одну з п'яти d-орбіталей. В даному випадку переходи між  $t_{2g}$ - і  $e_g$ -орбіталями призвели б до спарювання електронів і зниження симетрії, тому всі d-d переходи з високоспинової конфігурації зі спарюванням електронів заборонені за спіном, тобто. малоймовірні:



Таким чином, всі високоспінові октаедричні комплекси не забарвлені або мають слабе забарвлення. У разі викривлення октаедричної геометрії заборони знімаються та реалізуються електронні переходи з появою інтенсивного забарвлення. Це спостерігається у комплексах із різними лігандами.

Оскільки тетраедр не має центру симетрії, то у тетраедричних комплексах з конфігурацією  $d^5$  d-d переходи більш ймовірні, ніж в октаедричних, і для

тетраедричних комплексів характерне інтенсивніше забарвлення, зазвичай жовте або зелене. Таким чином, відрізнити октаедричний комплекс марганцю (II) від тетраедричного часто вдається за зовнішніми ознаками.

Для технецію(II) та ренію(II) високоспінові комплекси не можуть існувати через високу енергію розщеплення. Стабілізація високоспінового стану може бути досягнута переважно в комплексах з  $\pi$ -акцепторними лігандами: ціанідом, піридином, нітрилами, фосфінами та арсинами, наприклад  $MCl_2(py)_4$ ,  $[MCl_2(diars)_2]$  (*diars* – 1,2-диметиларсинобензол, виступає в ролі бідентатного хелатуючого ліганду). Наприклад, з ацетонітрилу виділено синій комплекс складу  $[Tc_2(CH_3CN)_{10}](BF_4)_4$  з потрійним зв'язком  $Tc \equiv Tc$  завдовжки 0,212 нм (рис. 2.44).

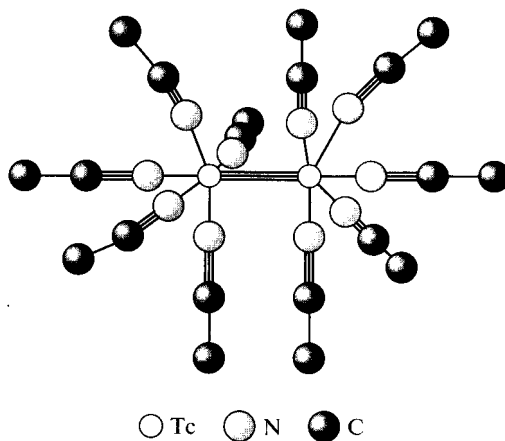


Рис. 2.44. Будова комплексу  $[Tc_2(CH_3CN)_{10}]^{4+}$  (атоми водню не показано)

**Ступінь окиснення +3.** Марганець у ступені окиснення +3 може бути стабілізований у формі різноманітних комплексних сполук, більшість яких октаедричні та високоспінові, незалежно від лігандів, що входять до їхнього складу, тому їхні ефективні магнітні моменти близькі до суто спінового значення 4,90 м. Б. для чотирьох неспарених електронів .

Електронна конфігурація  $d^4$  призводить до ян-теллерівського викривлення октаедра, переважно зв рахунок подовження двох зв'язків, розташованих в транс-положенні один до одного.

Тригідрат фториду марганцю побудований з октаедрів  $[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  та  $[\text{MnF}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  (рис. 2.45).

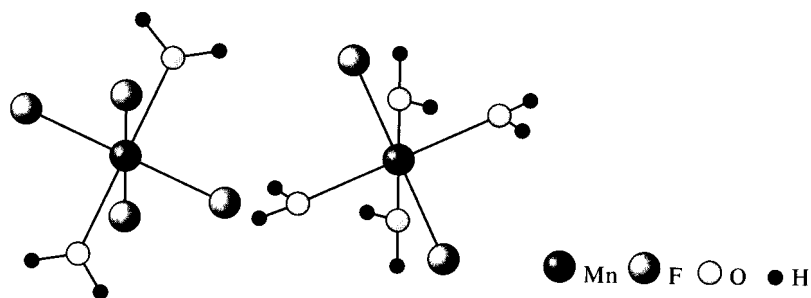


Рис. 2.45. Будова  $\text{MnF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ціанід марганцю(III) являє собою гексаціаноманганат(IV) марганцю(II)  $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]$  (рис. 2.46). У структурі цієї сполуки атоми марганцю(IV) та марганцю(II) з'єднані містковими ціанідними групами таким чином, що іон  $\text{Mn}^{4+}$  виявляється в оточенні атомів азоту, а іон  $\text{Mn}^{2+}$  – атомів вуглецю (рис. 2.46).

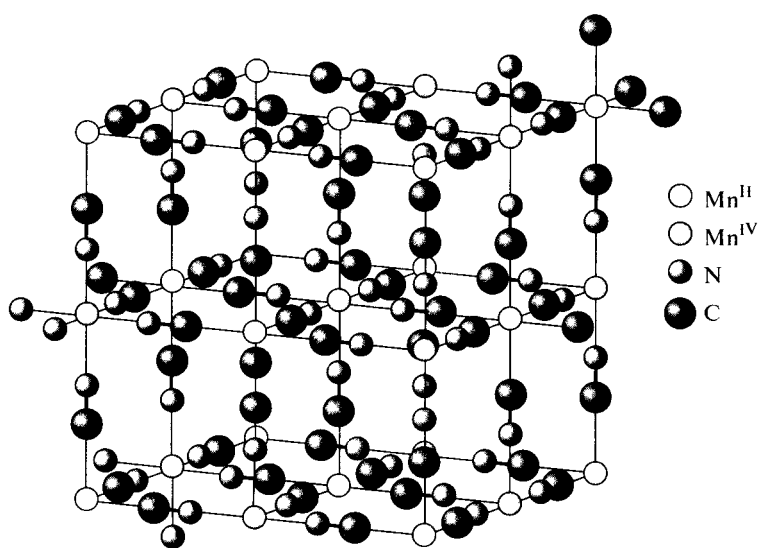


Рис. 2.46. Будова комплексу  $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]$

Основний ацетат марганцю (III) є триядерним оксокомплексом  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^+(\text{CH}_3\text{COO})^-$ , побудованим аналогічно оксоацетату тривалентного хрому (див. рис. 2.38). Ще складнішу будову мають карбоксилатні комплекси марганцю зі змішаними ступенями окиснення. Наприклад, сполуки  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$  можна уявити у формі центрального куба  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_4]$ ,

побудованого з чотирьох атомів марганцю(IV) і чотирьох атомів кисню, до якого приєднані 16  $\mu_2$ -місткових ацетатних груп і 12  $\mu_3$ -кисню. З дванадцяти атомів марганцю чотири центральні мають ступінь окиснення +4, а вісім інших +3 (рис.2.47).

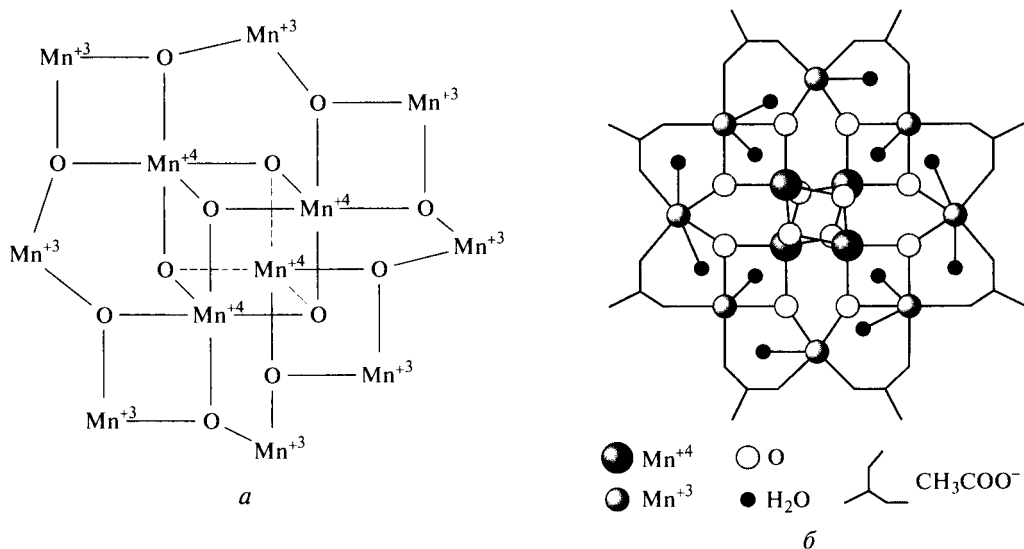


Рис. 2.47. Ацетат  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ : а - схема кістяка молекули, б - просторова структура

Для технецію(III) та ренію(III) крім октаедричних відомі комплекси з іншими координаційними числами, наприклад 7-координований  $[\text{M}(\text{CN})_7]^{4-}$  ( $\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}$ ).

Подібно до марганцю, технецій (III) і реній (III) утворюють октаедричні комплекси. У подвійному сульфаті ренію (III) – амонію  $(\text{NH}_4)_2[\text{Re}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  виявлено біядерний аніон, що містить четверний зв'язок Re-Re (0,2217 нм) і місткові сульфатні групи (Re-O 0,202 нм ) (рис. 2.48).

В аніоні  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  у ренію квадратно-пірамідальне оточення і є четверний зв'язок Re-Re (рис. 2.49 а). Цей іон вступає у різні реакції заміщення (рис. 2.49 б, в, г).

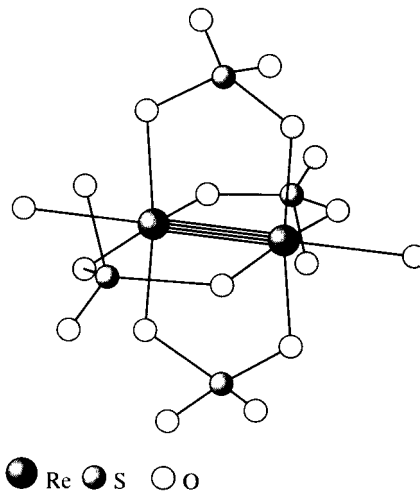


Рис. 2.48. Будова аніону  $[\text{Re}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$

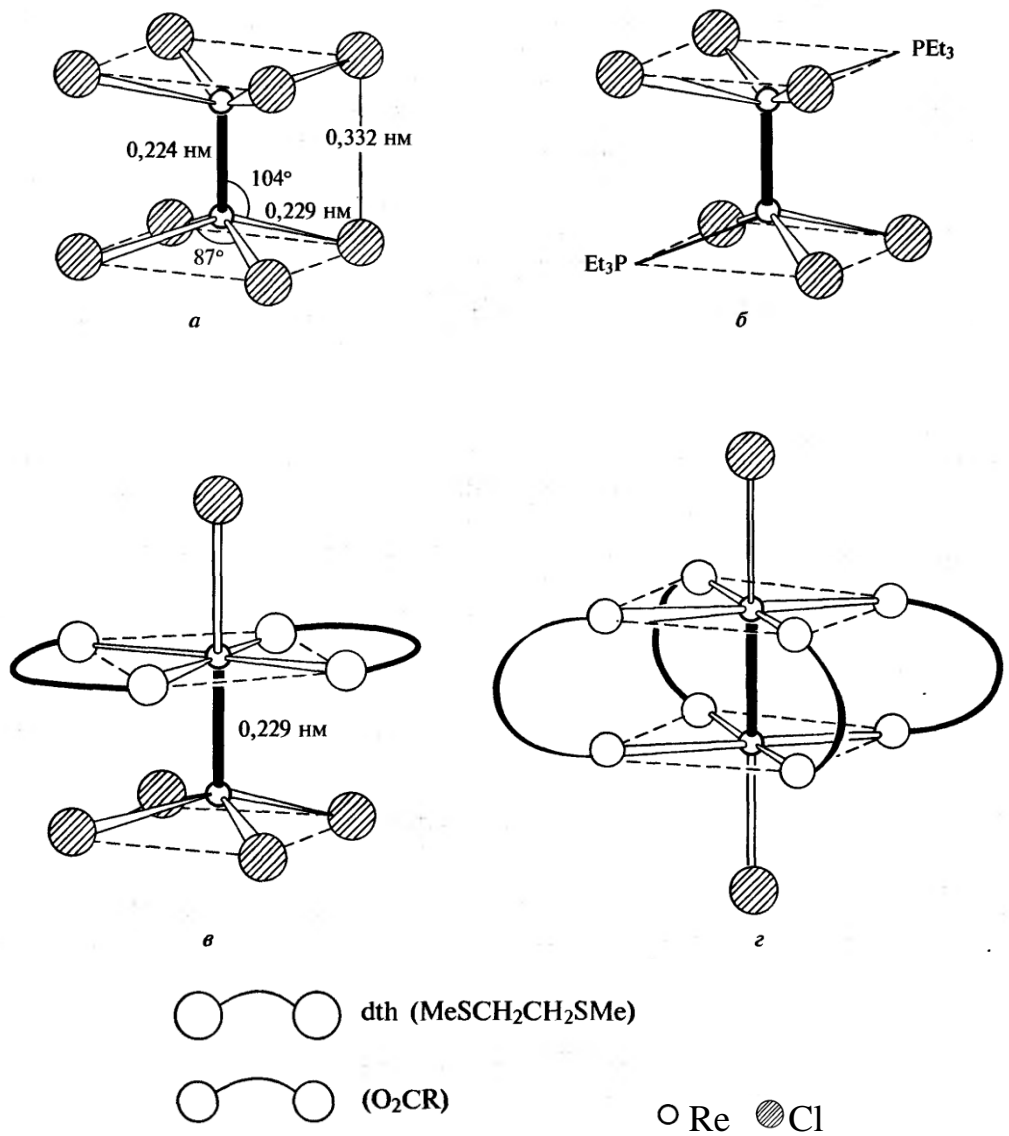


Рис. 2.49. Деякі комплекси ренію з кратними зв'язками Re-Re:  
 а -  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ , б -  $[\text{Re}_2(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_6]$ , в -  $[\text{Re}_2(\text{dth})_2\text{Cl}_5]$ , г -  $[\text{Re}_2((\text{O}_2\text{CR})_4\text{Cl}_2)]$

**Ступінь окиснення +4.** Більшість комплексів марганцю(IV) октаедричні і мають суто спіновий магнітний момент 3,87 м. Б., що відповідає трьом неспареним електронам.

Відомі періодатні комплекси, наприклад, складу  $\text{Na}_7\text{Mn}(\text{HIO}_6)_2(\text{H}_2\text{IO}_6) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . У всіх йодатних і періодатних комплексах атом марганцю розташований у центрі правильного октаедра  $[\text{MnO}_6]$ , утвореного атомами кисню йодат-або періодат-іонів, що виступають у ролі хелатуючих лігандів (рис. 2.50).

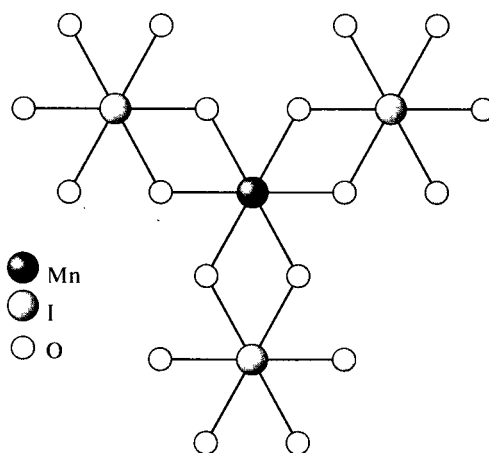


Рис. 2.50. Будова аніону в комплексі  $\text{Na}_7\text{Mn}(\text{HIO}_6)_2(\text{H}_2\text{IO}_6) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (атоми водню не показані)

Для марганцю(IV) характерне утворення поліядерних комплексів. Такі сполуки зазвичай стабілізують оксо- та ацетатними містками, а також ді- та поліамінами. Найпростіший біядерний оксалатний комплекс має склад  $\text{K}_4[\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2.51).

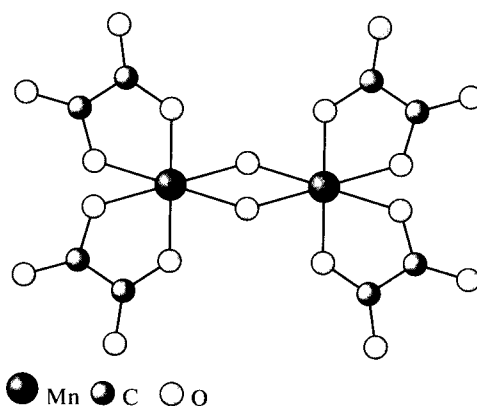


Рис. 2.51. Будова аніону  $[\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$



У сполуці ренію з аналогічним аніоном  $K_4[Re_2O_2(C_2O_4)_4]$ , як і в сполуці марганцю, два атоми металу з'єднані між собою двома оксоістками. Відмінність комплексу ренію – присутність у ньому зв'язку метал – метал (рис. 2.52). Тому тут відстань Re-Re (0,236 нм) виявляється коротшою, ніж у металевому ренії (0,274 нм).

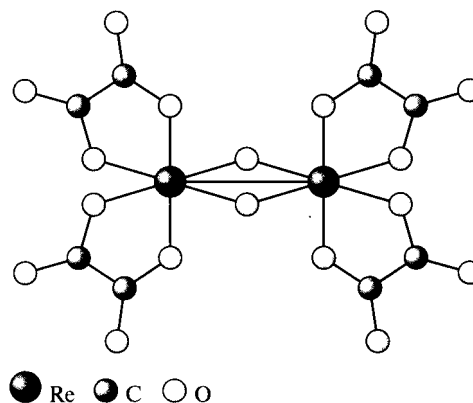


Рис. 2.52. Будова аніону  $[Re_2O_2(C_2O_4)_4]^{4-}$

**Вищі ступеня окиснення.** Технецій і реній у ступені окиснення +7 утворюють комплексні іонні гідриди, наприклад безбарвні діамагнітні кристали нонагідридоренату(VII) натрію  $Na_2[ReH_9]$ . Будова комплексного іона  $[ReH_9]^{2-}$  відповідає тришпковій тригональній призмі (рис. 2.53). Відстані між атомами ренію та атомами водню у вершинах призми дорівнюють 0,168 нм.

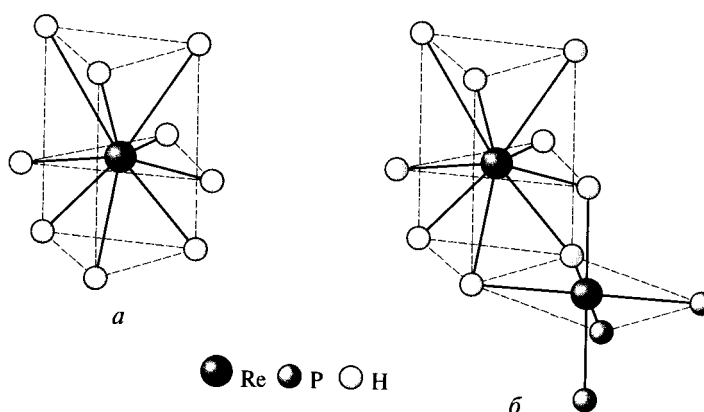


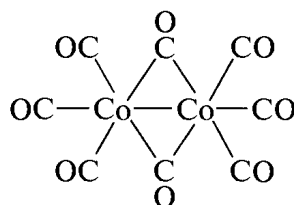
Рис. 2.53. Будова гідридних комплексів ренію: а -  $[ReH_9]^{2-}$ , б – димер  $H_6Re_2(\mu-H)_3(PPh_2CH_2)_3C(CH_3)$  (для молекули фосфіну показані тільки атоми фосфору)

## 2.8. Сімейство заліза

У табл. 2.8 наведені ступені окиснення, координаційні числа, координаційні поліедри, знайдені у комплексах заліза, кобальту та нікелю, а також відповідні приклади.

**Нижчі ступені окиснення.** Сполуки Fe, Co і Ni в нижчих ступенях окиснення представлені карбонілами та фосфіновими комплексами. Жовта рідина складу  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  складається із тригонально-біпірамідальних молекул (рис. 2.54 а). При опроміненні ультрафіолетом рідина перетворюється на золотисто-жовті кристали біядерного карбонілу  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  зі зв'язком метал-метал (рис. 2.54 б), який при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  розпадається на  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  та трикутний карбонільний кластер  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (рис. 2.54 в). Взаємодією  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  з натрієм одержують тетракарбонілфerrat(-2)  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ , в якому атом заліза знаходиться в центрі тетраедра, утвореного чотирма карбонільними групами. Відомі і складніші карбоніли (рис. 2.54 г). Присутні у цих сполуках ліганди CO різняться типом координації, яка може бути встановлена за значеннями частот коливань в інфрачервоних спектрах (рис. 2.54 д).

Кобальт не дає моноядерного карбонілу, утворюються оранжево-червоні кристали кластерного дикарбонілу  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , що містять дві місткові групи CO:



При слабкому нагріванні він перетворюється на тетраядерний кластер  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ .

Нікель утворює карбоніл  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , що складається з тетраедричних молекул. Розчини лужних металів у рідкому аміаку відновлюють його до карбонільних кластерів  $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$  та  $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ .

Комплекси нікелю(0)  $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ,  $[\text{Ni}(\text{PF}_3)_4]$ ,  $[\text{Ni}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_4]$ , подібно до його карбонілу, складаються з тетраедричних молекул, що відповідає розташуванню лігандів на максимальному видаленні один від одного.

Таблиця 2.8. Стереохімія комплексів сімейства заліза

Ступінь окиснення	КЧ	Геометрія	Fe		Co		Ni	
-3	3				[Co(CO) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>			
-2	4	Тетраедрична	d <sup>10</sup>	[Fe(CO) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>				
-1	5	Тригонально-біпірамідальна	d <sup>9</sup>	[Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> ] <sup>2-</sup>				
	4	Тетраедрична			d <sup>10</sup>	[Co(CO) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>		
	4						[Ni <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	
0	5	Тригонально-біпірамідальна	d <sup>8</sup>	[Fe(CO) <sub>5</sub> ], [Fe(PF <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]				
	6	Октаедрична	d <sup>8</sup>	[Fe(bipy) <sub>3</sub> ]				
	7	Одношапковий октаедр	d <sup>8</sup>	[Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> ]				
	4	Тетраедрична			d <sup>9</sup>	K <sub>4</sub> [Co(CN) <sub>4</sub> ], [Co(PMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]		
	6	Октаедрична			d <sup>9</sup>	[Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> ]		
	3	Плоска					d <sup>10</sup>	[Ni{P(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-Me) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> ]
	4	Тетраедрична					d <sup>10</sup>	[Ni(CO) <sub>4</sub> ], [Ni(PF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ], [Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>
+1	2	Лінійна	d <sup>7</sup>	[FeO <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup>	d <sup>8</sup>	[CoO <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup>		
	6	Октаедрична	d <sup>7</sup>	[Fe(NO)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	d <sup>8</sup>	[Co(bipy) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>		
	9		d <sup>7</sup>	[Fe(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(CO)(μ-CO) <sub>2</sub> ]				
	5	Тригонально-біпірамідальна			d <sup>8</sup>	[Co(NCMe <sub>5</sub> )] <sup>+</sup>		
	5	Квадратно-			d <sup>8</sup>	[Co(NCPh <sub>5</sub> )] <sup>+</sup>		

		пірамідальна						
	3	Плоский трикутник					$d^9$	$[\text{Ni}(\text{NPh}_2)_3]^-$
	4	Тетраедрична					$d^9$	$[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}]$
+2	4	Тетраедрична	$d^6$	$[\text{FeCl}_4]^{2-}$	$d^7$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$d^8$	$[\text{NiCl}_4]^{2-}$
	5	Тригонально-біпірамідальна	$d^6$	$[\text{FeBr}\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)_3\}]^+$	$d^7$	$[\text{CoBr}\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)_3\}]^+$	$d^8$	$[\text{Ni}(\text{PPhMe}_2)_3(\text{CN})_2]$
		Квадратно-пірамідальна	$d^6$	$[\text{Fe}(\text{OAsMe}_3)_4(\text{ClO}_4)]^+$	$d^7$	$[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$	$d^8$	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
	6	Октаедрична	$d^6$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$d^7$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$d^8$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Ni}(\text{SCN})_6]^{4-}$
	7		$d^6$	$[\text{Fe}(\eta^4\text{-B}_4\text{H}_8)(\text{CO})_3]$				
	8		$d^6$	$[\text{Fe}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$				
	10	«Сендвіч»	$d^6$	$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$				
	2	Лінійна			$d^7$	$[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$		
	3	Плоский трикутник			$d^7$	$[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{PPh}_3)]$		
	4	Плоско-квадратна			$d^7$	$[\text{Co}(\text{phthalocyanine})]$	$d^8$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
	8	Додекаедрична			$d^7$	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$		
	6	Тригональна призма					$d^8$	NiAs
	7	Пентагонально-біпірамідальна					$d^8$	$[\text{Ni}(\text{dapbH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

+3	3	Плоска	$d^5$	$[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$				
	4	Тетраедрична	$d^5$	$[\text{FeCl}_4]^-$				
	5	Тригонально-біпірамідальна					$d^7$	$[\text{NiBr}_3(\text{PEt}_3)_2]$
	5	Квадратно-пірамідальна	$d^6$	$[\text{Fe}(\text{acac})_2\text{Cl}]$		$[\text{Co}(\text{corrole})(\text{PPh}_3)]$		
	6	Октаедрична	$d^5$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$d^6$	$[\text{CoF}_6]^{3-}$ , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$d^7$	$[\text{NiF}_6]^{3-}$
	7	Пентагонально-біпірамідальна	$d^5$	$[\text{Fe}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$				
	8	Додекаедрична	$d^5$	$[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]^-$				
+4	4	Тетраедрична	$d^4$		$d^5$	$[\text{Co}(1\text{-norbornyl})_4]$	$d^6$	
	6	Октаедрична	$d^4$	$[\text{Fe}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]^{2+}$	$d^5$	$[\text{CoF}_6]^{2-}$	$d^6$	$[\text{NiF}_6]^{2-}$
+5	4	Тетраедрична	$d^3$	$[\text{FeO}_4]^{3-}$				
+6	4	Тетраедрична	$d^2$	$[\text{FeO}_4]^{2-}$				

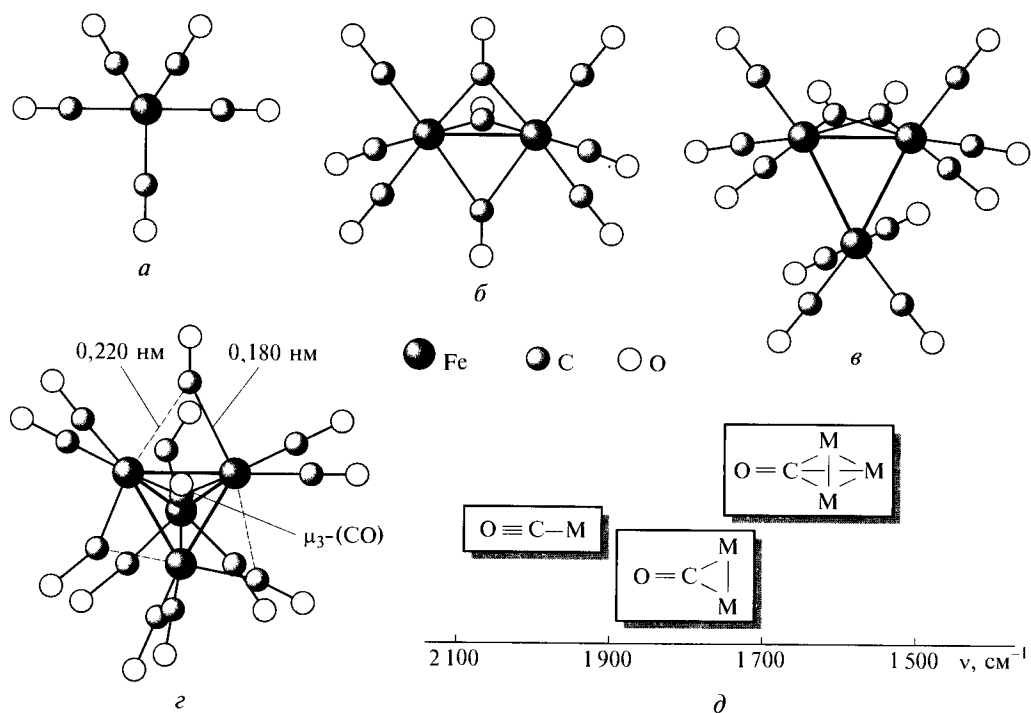
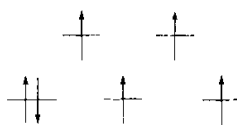


Рис. 2.54. Карбоніли заліза: а -  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , б -  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , в -  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , г -  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ , д - діапазони частот валентних коливань  $\nu(\text{CO})$  в карбонілах металів залежно від типу координації ліганду

**Ступінь окиснення +2.** У розчинах і в деяких кристалогідратах в кристалічному вигляді (сіль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , залізний купорос  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , перхлорат  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) містяться гексаакваіони  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , що являють собою високоспинові октаедричні комплекси конфігурації  $t_{2g}^4 e_g^2$ :



Завдяки різному числу електронів на  $t_{2g}$ -орбіталях іон  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  набуває слабкого тетрагонального та ромбічного викривлення, особливо помітного у солі Мора, де довжина трьох незалежних зв'язків Fe-O становить 0,185, 0,188 і 0,214 нм. Це є наслідком ефекту Яна – Теллера.

У солі Мора є розвинена система водневих зв'язків між іонами амонію і молекулами води з координаційної сфери заліза (рис. 2.55 а), а в залізному купоросі  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  одна молекула води знаходиться у зовнішній сфері і легко

залишає кристалічну ґратку (рис. 2.55 б). Тому сіль Мора стійкіша до окиснення і вивітрювання, а залізний купорос при зберіганні вивітрюється, перетворюючись на білий порошок, але у повітрі поступово окислюється і жовтіє.

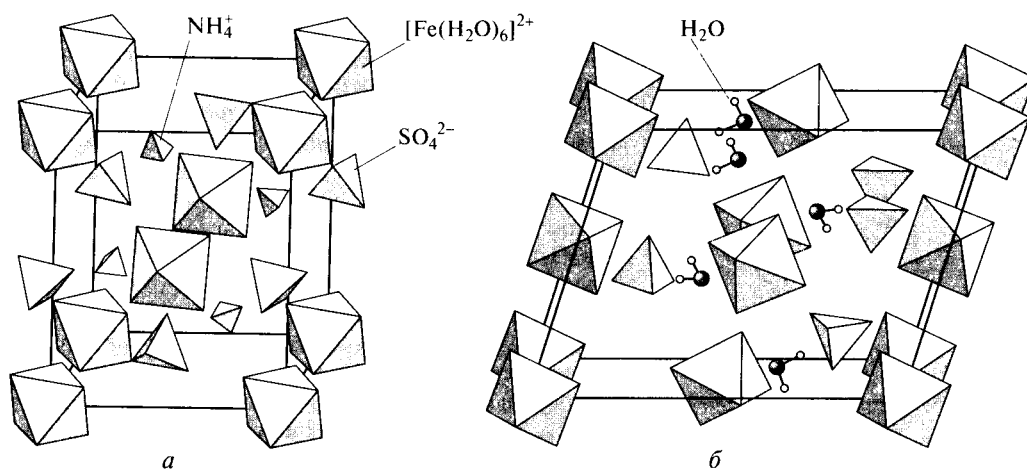


Рис. 2.55. Будова сульфатів заліза(II): а – сіль Мора, б – залізний купорос

Низькоспінові дуже міцні комплекси залізо(II) утворює лише з лігандами сильного поля – ціанідом, біпіридиллом та фенантроліном. Вони мають конфігурацію  $t_{2g}^6$  із повністю заселеними  $t_{2g}$ -орбіталями.

$K_4[Fe(CN)_6]$  називають жовтою кров'яною сіллю,  $K_3[Fe(CN)_6]$  – червоною кров'яною сіллю. Червона кров'яна сіль є реактивом на іон  $Fe^{2+}$ , жовта – реактивом на іон  $Fe^{3+}$ . В результаті реакції виникає синє забарвлення, яке в першому випадку називають турнбулевою синню, у другому - берлінською блакиттю.

Залежно від умов (концентрації, температури) утворюються або сині осадки гексаціаноферату заліза  $Fe[FeFe(CN)_6]$  (нерозчинна форма сині), або колоїдні розчини гексаціаноферату заліза-калію  $K[FeFe(CN)_6]$  (розчинна форма сині).

Розчинна форма берлінської лазури, іноді звана прусською синьою, містить іони  $Fe^{3+}$  у високоспиновому стані та іони  $Fe^{2+}$  - у низькоспиновому стані, з'єднані між собою містковими ціанідними групами таким чином, що атом вуглецю з'єднаний із залізом(II), а атом азоту – із залізом(III). Іони заліза (II) і заліза (III) чергуються та утворюють просту кубічну комірку, в порожнинах якої знаходяться іони калію (рис. 2.56).

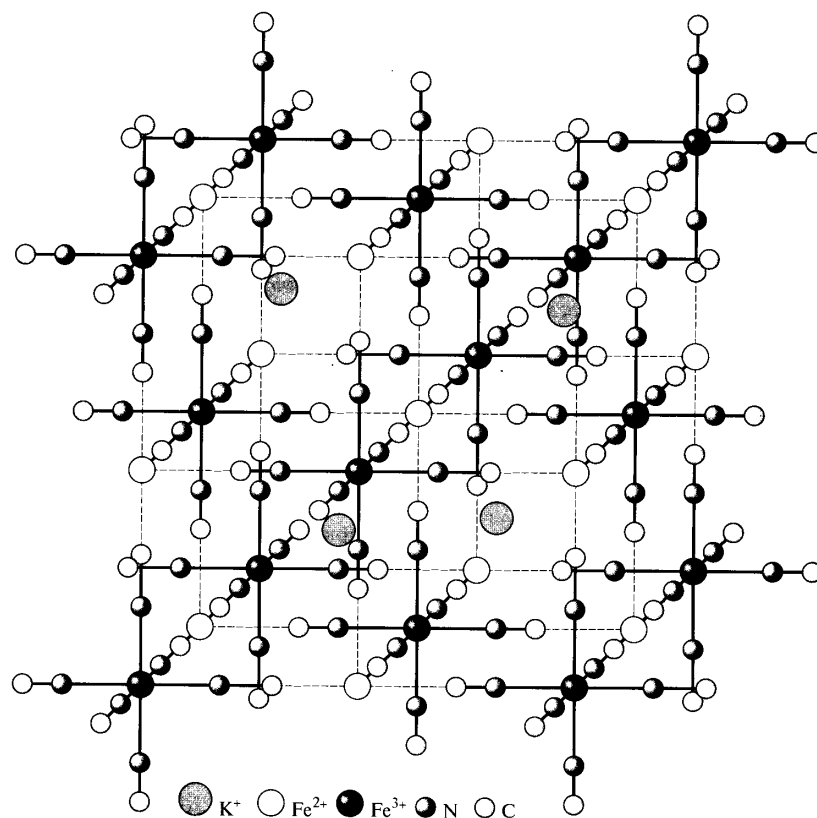


Рис. 2.56. Будова гексаціаноферату заліза-калію  $K[FeFe(CN)_6]$

Відновлення іонів  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  призведе до додавання іонів калію, а окиснення – до втрати (рис. 2.57).

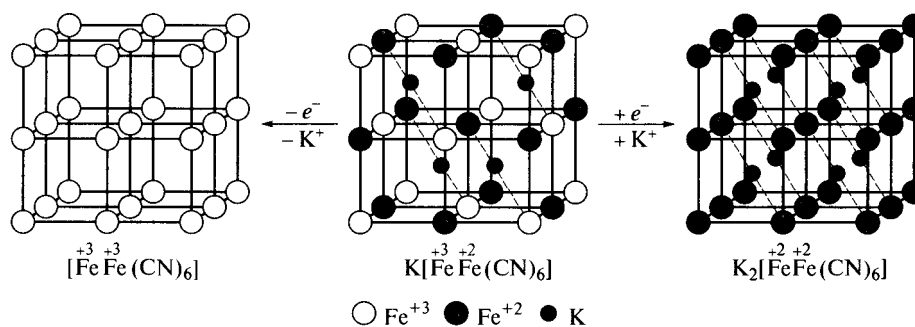


Рис. 2.57. Зміна кристалічної структури при окисненні та відновленні  $K[FeFe(CN)_6]$

Комплекси заліза(II) з хелатуючими лігандами часто бувають полімерними. Наприклад, ацетилацетонат  $Fe_4(acac)_8$  складається з тетрамерів. Кожен атом заліза



має КЧ 6, беручи участь як в утворенні зв'язків Fe-O, так і у слабких взаємодіях з атомами вуглецю.

Відомо кілька високоспінових тетраедричних комплексів заліза(II), переважно псевдогалогенідних (наприклад,  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{NCS})_4]^{2-}$ ).

У солях Руссена: червоній  $\text{K}_2[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2]$  та чорній  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]$  - атоми заліза мають псевдотетраедричну координацію (рис. 2.58). Досить невеликі відстані Fe-Fe (0,272 нм у червоній солі та 0,271 нм у чорній) вказують на деяку пряму взаємодію метал-метал. В аніоні чорної солі є піраміда з чотирьох атомів заліза з атомами сірки над кожною з її негоризонтальних граней ( $\text{Fe}_{\text{верш}} \cdots \text{Fe}_{\text{осн}} = 0,271$  нм,  $\text{Fe}_{\text{осн}} \cdots \text{Fe}_{\text{осн}} = 0,357$  нм). Аніон можна також розглядати як цикл  $\text{Fe}_3\text{S}_3$  із конформацією «крісло». Слід зазначити, що навіть короткі відстані Fe-Fe помітно більші, ніж довжина одинарного зв'язку Fe-Fe, що дорівнює  $\sim 0,250$  нм.

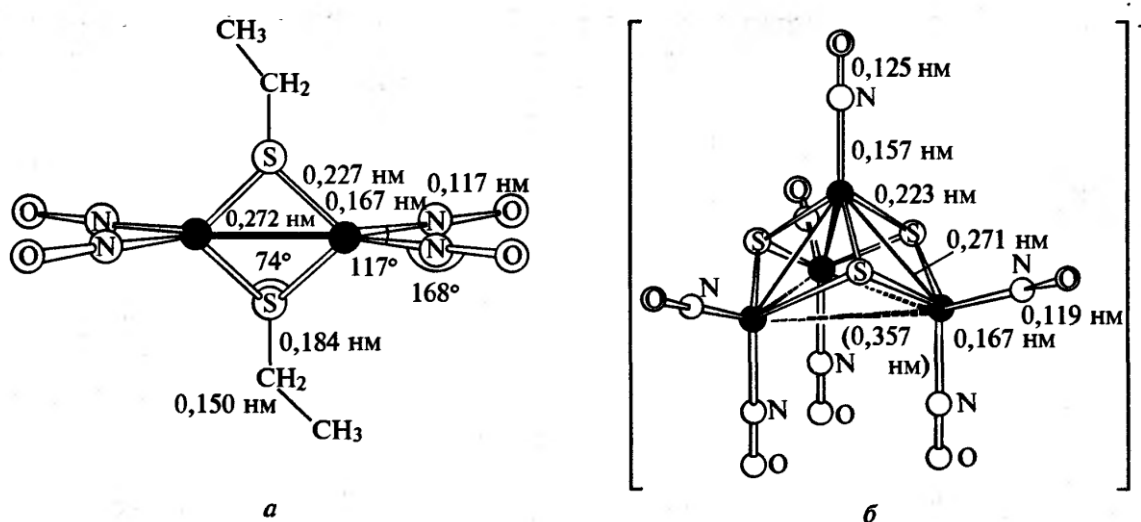


Рис. 2.58. Структура солей Руссена: а – етиловий ефір  $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SEt}]_2$  червоної солі, б – аніон чорної солі  $\text{Cs}[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{FeCl}_2$  з циклопентадієном ( $\text{Hcp}$ ) у присутності основи утворює фероцен – біс-(циклопентадієніл)залізо(II). Він має сендвічову структуру, тобто нагадує бутерброд, у центрі якого атом заліза, а зверху і знизу від нього – плоскі циклопентадієнільні кільця, паралельні одне одному, але вони знаходяться в антипризматичній конформації (рис. 2.59 а). Атом заліза зв'язаний з усіма десятима

атомами вуглецю двох циклопентадієнільних груп, такий тип координації позначають  $\eta^5$ . Циклопентадієн з карбонілом заліза(II) утворює біядерні кластери  $(\eta^5\text{-cp})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ , що існують у розчині у вигляді цис- і транс-ізомерів (рис. 2.59 б, в). Нагріванням їх із сіркою може бути отриманий кубановий кластер (рис. 2.59 г).

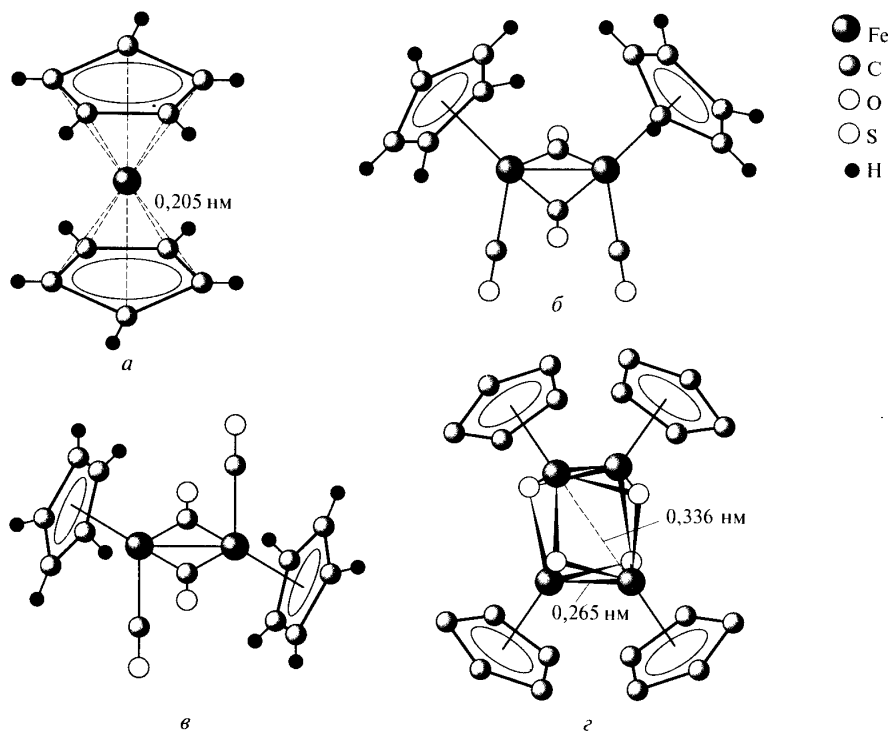
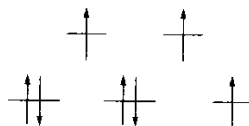


Рис. 2.59. Циклопентадієнільні похідні заліза:

а - фероцен  $\text{Fe}(\eta^5\text{-cp})_2$ , б - *цис*- $(\eta^5\text{-cp})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ , в - *транс*- $(\eta^5\text{-cp})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ , г -  $(\eta^5\text{-cp})_4\text{Fe}_4\text{S}_4$  (атоми водню не показано)

Кобальт у ступені окиснення +2 набуває електронної конфігурації  $d^7$ . Така конфігурація та низька енергія розщеплення забезпечують існування парамагнітних октаедричних комплексів з частково заповненими як  $t_{2g}$ -, так і  $e_g$ -рівнями:



Низька енергія стабілізації октаедричним оточенням призводить до енергетичної близькості між октаедричними та тетраедричними комплексами, що

пояснює легкість взаємних переходів між ними. Важливу роль у формуванні геометрії комплексної частинки, що утворюється, відіграє стеричний фактор: об'ємні негативно заряджені ліганди ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) сприяють утворенню тетраедричних комплексів, а компактні молекули  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  – октаедричних. Для деяких негативно заряджених лігандів ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) залежно від умов синтезу можуть бути отримані комплекси різної геометрії. Часто про зміну координаційного числа кобальту легко судити по переходу одного забарвлення в інше.

Октаедричний іон  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  надає розчинам рожевого забарвлення. Ці іони у водних розчинах частково гідролізовані з утворенням гідроксокомплексів. Наприклад, циклічний додекамер  $[\text{Co}_{12}(\text{OH})_6(\text{SeO}_3)_8]^{2+}$  містить місткові гідроксогрупи та селеніт-іони (рис. 2.60).

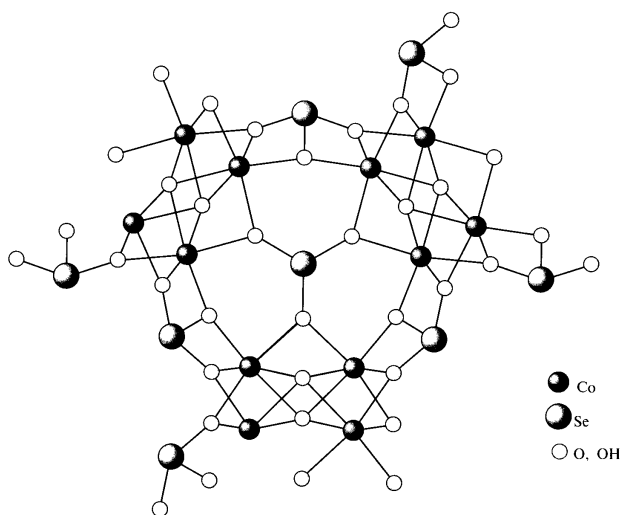


Рис. 2.60. Будова іона  $[\text{Co}_{12}(\text{OH})_6(\text{SeO}_3)_8]^{2+}$

Для кобальту(II) та нікелю(II) отримані кристали  $(\text{NO})[\text{M}_3\text{F}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CF}_3\text{COOH})_3]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ), що містять триядерні аніонні комплекси, будова яких нагадує оксоацетати металів(III). У центрі комплексів розташований іон  $\text{F}^-$ , який координує відразу три атоми металу. Шість трифторацетатних груп пов'язують атоми металу в цикл, а три молекули трифтороцтової кислоти виконують функцію монодентатних лігандів (рис. 2.61).

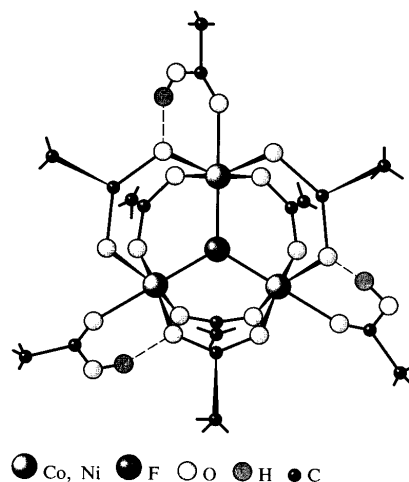


Рис. 2.61. Будова аніону  $[M_3F(CF_3COO)_6(CF_3COOH)_3]^-$  ( $M = Co, Ni$ ) (атоми фтору трифторметильних груп не показані)

Кобальт(II) з фторид-іонами утворює комплекси з КЧ 4 ( $K[CoF_3]$ ,  $K_2[CoF_4]$ ,  $K_3[CoF_7]$ ), відомий гексафторид  $(NH_4)_4[CoF_6]$ . Хлорид-, бромід- та йодид-іони внаслідок великих радіусів утворюють з кобальтом лише тетраедричні комплекси. Навіть сіль  $(NH_4)_3CoCl_5$  складається з іонів амонію, тетраедрів  $[CoCl_4]^{2-}$  та хлорид-іонів (рис. 2.62).

Ацетилацетонати кобальту(II) та нікелю(II) виділяються у вигляді дигідратів, при нагріванні сублімуються та полімеризуються в тетрамерні  $Co_4(acac)_8$  та тривимірні  $Ni_3(acac)_6$  молекули (рис. 2.63).

При дії KCN на розчини солей кобальту(II) утворюються зелені розчини, з яких кристалізуються пурпурові солі, що містять діамантний іон  $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$  з термінальними ціанідними групами і зв'язком метал-метал.

Пентаціаноаквакобальтат(II)  $[Co(CN)_5(H_2O)]^{3-}$  належить до нечисленних низькоспінових октаедричних комплексів кобальту(II) з конфігурацією  $t_{2g}^6 e_g^1$ .

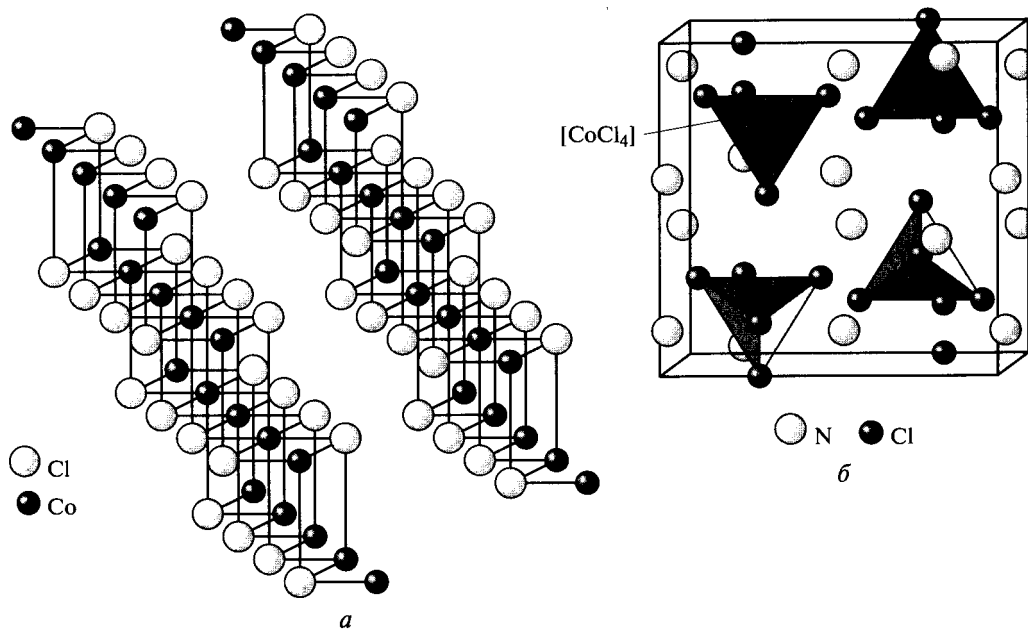


Рис. 2.62. Будова хлоридів кобальту(II):  $\text{CoCl}_2$ (а) та  $(\text{NH}_4)_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$  (б) (атоми водню іонів амонію не показані)

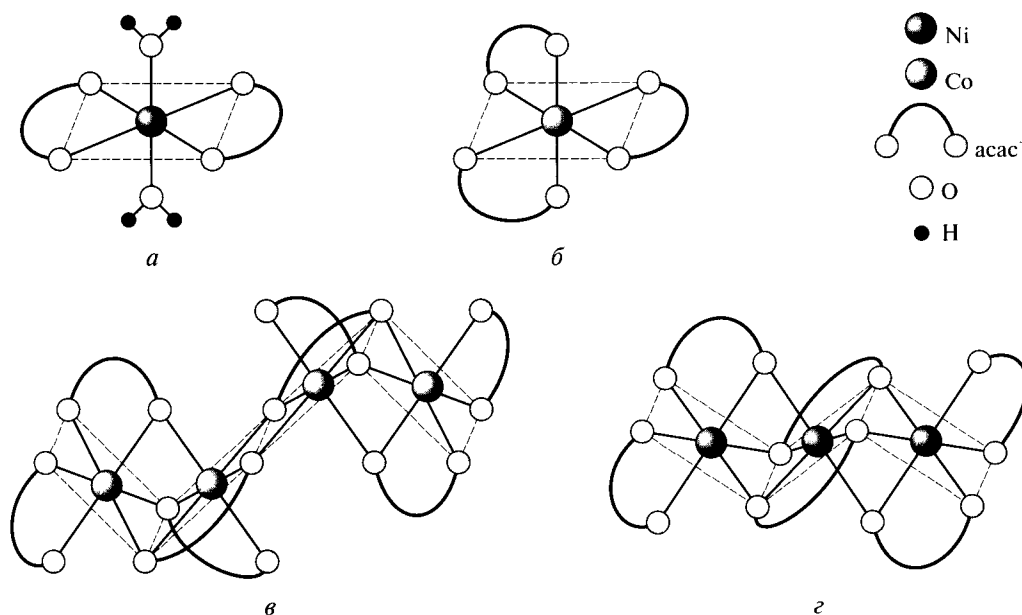


Рис. 2.63. Будова ацетилацетонатів кобальту та нікелю:

а –  $\text{M}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ), б –  $\text{Co}(\text{acac})_3$ , в -  $\text{Co}_4(\text{acac})_8$ , г -  $\text{Ni}_3(\text{acac})_6$

Для нікелю(II) плоскочватратні комплекси утворюються переважно з лігандами сильного поля, що викликають значне розщеплення, наприклад  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  та комплекс з диметилгліоксимом (реактив Чугаєва,  $\text{H}_2\text{dmg}$ ) (рис. 2.64).

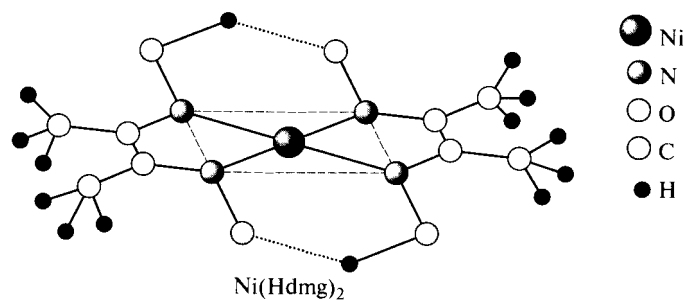


Рис. 2.64. Будова диметилгліоксимату нікелю(II)

Дикетонати нікелю з об'ємними замісниками, наприклад трет-бутил, також мають плоскочватратну геометрію. Деякі з них можуть бути отримані у вигляді двох ізомерів: зеленого тримера з октаедричною координацією нікелю та червоного мономера з плоскочватратною геометрією.

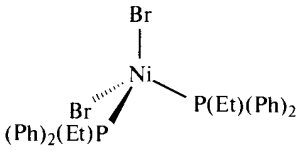
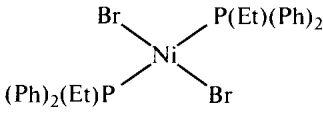
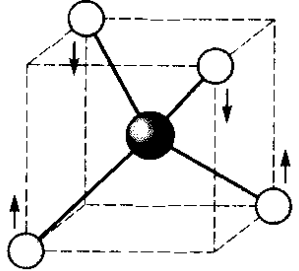
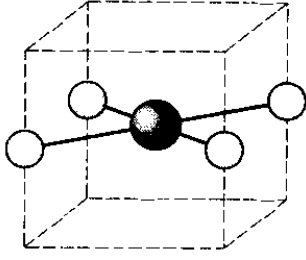
Тетраедричні комплекси нікелю(II) характеризуються незначною енергією розщеплення і стійкі виключно завдяки тому, що в тетраедрі ліганди розташовані на максимальній відстані один від одного. Геометричний фактор стає найбільш значущим у разі об'ємних лігандів, які при розташуванні в одній площині зазнають сильного взаємного відштовхування.

Оскільки утворення квадратних комплексів сприятливіше енергетично, а тетраедричних – завдяки стеричному фактору, у деяких випадках між обома формами існує рівновага. Тому для нікелю(II) можлива ізомерія плоский квадрат – тетраедр. Наприклад, для бромідного комплексу нікелю(II) з етилдифенілфосфіном  $[\text{NiBr}_2(\text{P}(\text{Et})(\text{Ph})_2)_2]$  (табл. 2.9).

Дуже цікава сполука  $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  містить одночасно як квадратно-пірамідальні, так і тригонально-біпірамідальні аніони, хоча в обох спостерігаються відхилення від ідеальної симетрії.

У клатратній сполуці  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{CN})_2] \cdot x\text{C}_6\text{H}_6$  ( $x \leq 1$ ) молекула бензолу замкнена у клітину, утворену ґраткою, в якій іони нікелю пов'язані з чотирма ціанід-іонами, розташованими у вершинах квадрата, половина  $\text{Ni}^{\text{II}}$  додатково координовані молекулами аміаку (рис. 2.65).

Таблиця 2.9. Характеристика ізомерних комплексів  $[\text{NiBr}_2(\text{P}(\text{Et})(\text{Ph})_2)_2]$

	Тетраedr	Плоский квадрат
Формула		
Структура	 Стрілки вказують напрямок переміщення атомів при ізомеризації	
Умови утворення	Підвищення температури до кімнатної	Охолодження
Колір	Зелений	Червоно-коричневий
$\mu_{\text{ef}}$	3,2 м. Б.	0 (діамагнітний)

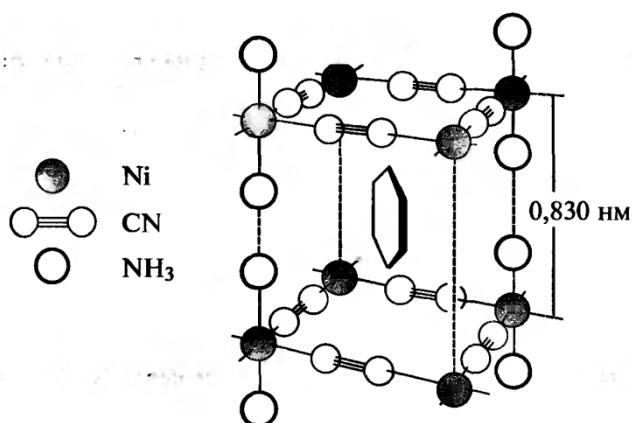
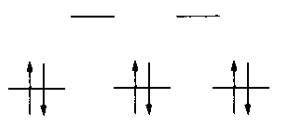


Рис. 2.65. Утворення «клітини» у структурі  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{CN})_2] \cdot x\text{C}_6\text{H}_6$

**Ступінь окиснення +3.** Для заліза(III) характерне утворення високоспінових комплексів. Наприклад, іон  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  має високосиметричну конфігурацію  $t_{2g}^3e_g^2$ ,

в якій на кожній з п'яти орбіталей знаходиться по одному електрону, і є практично безбарвним. Низькоспінові комплекси заліза(III) відомі лише з лігандами сильного поля. Тетраедричні комплекси  $[\text{FeX}_4]^-$  формуються головним чином з об'ємними аніонними лігандами, наприклад  $[\text{FeCl}_4]^-$ .

Для кобальту ступінь окиснення +3 відповідає електронній конфігурації  $d^6$ , яка виявляється найбільш стійкою як термодинамічно, так і кінетично в низькоспінових октаедричних комплексах ( $t_{2g}^6$ ):



До таких комплексів належать кобаламіни – комплекси кобальту з кориноїдами – природними порфіринами, що містять цикл корину. Серед кобаламінів є біологічно активні – ціанокобаламін (вітамін  $\text{B}_{12}$ ) та 5'-дезоксіяденозилкобаламін (кофермент  $\text{B}_{12}$ ) (рис.2.66).

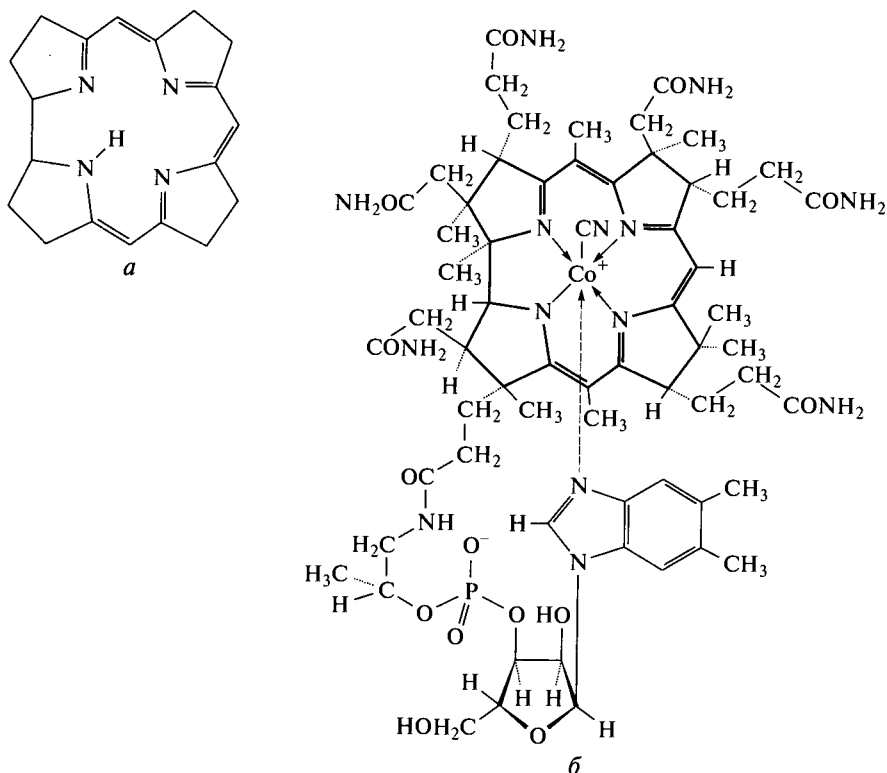


Рис. 2.66. Цикл корину (а), структура вітаміну  $\text{B}_{12}$  (б)



Нітрит-іон має два донорні атоми – атоми азоту та кисню. З м'якими кислотами Пірсона він координується через азот - утворюються нітрокомплекси, а з твердими - через кисень - утворюються нітритокомплекси. Для кобальту(III) отримано нітрокобальтат(III) калію  $K_3[Co(NO_2)_6]$  з геометрією правильного октаедра (відстань Co-N 0,198 нм, рис.2.67).

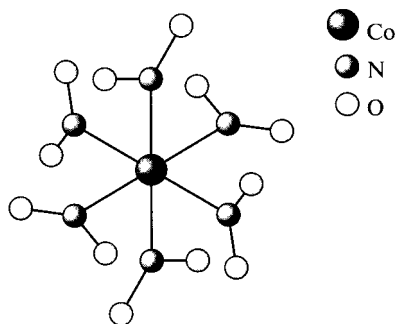


Рис. 2.67. Будова аніону  $[Co(NO_2)_6]^{3-}$

Солі нікелю в ступені окиснення +3 невідомі, цей ступінь окиснення вдається стабілізувати у комплексних сполуках, в яких нікель(III) має електронну конфігурацію  $d^7$  і відноситься до ян-теллерівських іонів. Тому в октаедричних комплексах  $[NiF_6]^{3-}$  та  $[Ni(bipy)_3]^{3+}$  виявлено тетрагональне викривлення.

## 2.9. Платинові метали

У табл. 2.10 наведені ступені окиснення, координаційні числа, координаційні поліедри, знайдені у комплексах платинових металів, а також відповідні приклади.

**Нижчі ступені окиснення.** Рутеній та осмії утворюють як прості карбоніли, так і різноманітні карбонільні кластери. У пентаядерному кластері  $Os_5(CO)_{18}$  усі атоми осмію лежать у одній площині (рис.2.68).

Відомі також численні поліедри багатоядерних кластерів карбонілів осмію (рис. 2.69).

Родій та іридій також утворюють різноманітні кластерні карбоніли, які часто містять кілька десятків атомів металу, наприклад  $[Rh_{14}(CO)_{25}]^{4-}$ .

Таблиця 2.10. Стереохімія комплексів платинових металів

Ступінь окиснення	КЧ	Геометрія	Ru, Os		Rh, Ir		Pd, Pt	
-3	3				[M(CO) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>			
-2	4	Тетраедрична	d <sup>10</sup>	[M(CO) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>				
-1	4	Тетраедрична			d <sup>10</sup>	[Rh(CO) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> , [Ir(CO) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )] <sup>-</sup>		
0	3	Плоска					d <sup>10</sup>	[M(PF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]
	4	Тетраедрична					d <sup>10</sup>	[M(PF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]
	5	Тригонально-біпірамідальна	d <sup>9</sup>	[M(CO) <sub>5</sub> ]				
	6	Октаедрична			d <sup>9</sup>	[M <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> ]		
+1	3	T-подібна				[Rh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>		
	4	Плоско-квадратна			d <sup>8</sup>	[RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], [Ir(CO)Cl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]		
	4	Тетраедрична			d <sup>8</sup>	[Rh(PMe <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]BF <sub>4</sub>		
	5	Тригонально-біпірамідальна			d <sup>8</sup>	[RhH(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ], [Ir(CO)H(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]		
	6	Октаедрична	d <sup>7</sup>	[Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>				
+2	4	Плоско-квадратна			d <sup>7</sup>	[RhCl <sub>2</sub> (P(o-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	d <sup>8</sup>	[MCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> , [M(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> , [Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> , [Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>
	4	Тетраедрична	d <sup>6</sup>	[RuH{N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]				
	5	Тригонально-біпірамідальна					d <sup>8</sup>	[M(qas)I] <sup>+</sup>
	5	Квадратно-пірамідальна	d <sup>6</sup>	[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	d <sup>7</sup>	[Rh <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>4</sub> ]	d <sup>8</sup>	[Pd(tpas)Cl] <sup>+</sup>

	6	Октаедрична	$d^6$	$[M(CN)_6]^{4-}, [M(NH_3)_6]^{2+}$	$d^7$	$[Rh_2(O_2CMe)_4(H_2O)_2]$	$d^8$	$[Pd(diars)_2I_2]$
	10	«Сендвіч»	$d^6$	$[M(\eta^5-C_5H_5)_2]$				
+3	4	Плоско-квадратна						$[Pt(C_6Cl_5)_4]^-$
	5	Тригонально-біпірамідальна			$d^6$	$[IrH_3(PR_3)_2]$		
	5	Квадратно-пірамідальна			$d^6$	$[RhI_2Me(PF_3)_2]$		
	6	Октаедрична	$d^5$	$[MCl_6]^{3-}, [M(NH_3)_6]^{3+}, [M(CN)_6]^{3-}$	$d^6$	$[MCl_6]^{3-}, [M(NH_3)_6]^{3+}, [M(CN)_6]^{3-}$	$d^7$	$[PdF_6]^{3-}$
+4	6	Октаедрична	$d^4$	$[MCl_6]^{2-}$	$d^5$	$[MF_6]^{2-}, [MCl_6]^{2-}$	$d^6$	$[MCl_6]^{2-}, [Pt(NH_3)_6]^{4+}, [Pt(NH_3)_2Cl_4]^0$
	8	«Рояльна табуретка»					$d^6$	$Pt(\eta^5-C_5H_5)Me_3]$
+5	6	Октаедрична	$d^3$	$[MF_6]^-$	$d^4$	$[MF_6]^-$	$d^5$	$[PtF_6]^-$
	7	Пентагонально-біпірамідальна			$d^4$	$[IrH_5(PR_3)_2]$		
+6	4	Тетраедрична	$d^2$	$[RuO_4]^{2-}$				
	5	Тригонально-біпірамідальна	$d^2$	$[RuO_5]^{4-}$				
	5	Квадратно-пірамідальна	$d^2$	$[OsNCl_4]^-$				
	6	Октаедрична	$d^2$	$MF_6, [OsO_2Cl_4]^{2-}, [OsO_2(OH)_4]^{2-}, [OsNCl_5]^{2-}$	$d^3$	$MF_6$	$d^4$	$PtF_6$
+7	4	Тетраедрична	$d^1$	$[MO_4]^-$				
	6	Октаедрична	$d^1$	$[OsOF_5]$				
	7	Пентагонально-	$d^1$	$OsF_7$				

		біпірамідальна					
+8	4	Тетраедрична	d <sup>0</sup>	MO <sub>4</sub> , [OsO <sub>3</sub> N] <sup>-</sup> ,			
	6	Октаедрична	d <sup>0</sup>	[OsO <sub>4</sub> F <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> , [OsO <sub>3</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , [OsO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>			

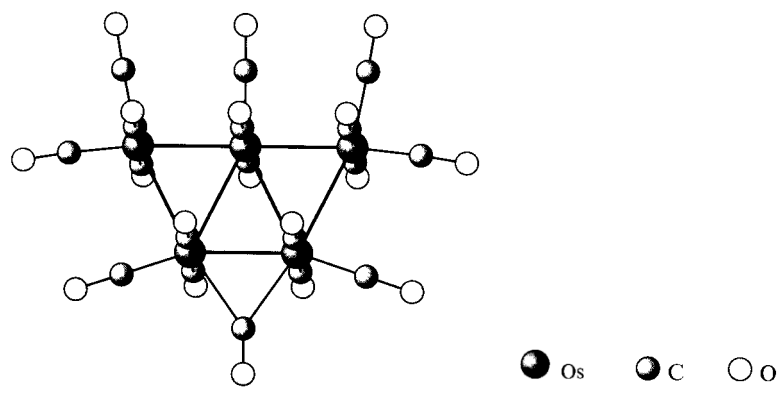


Рис. 2.68. Карбоніл осмію  $\text{Os}_5(\text{CO})_{18}$

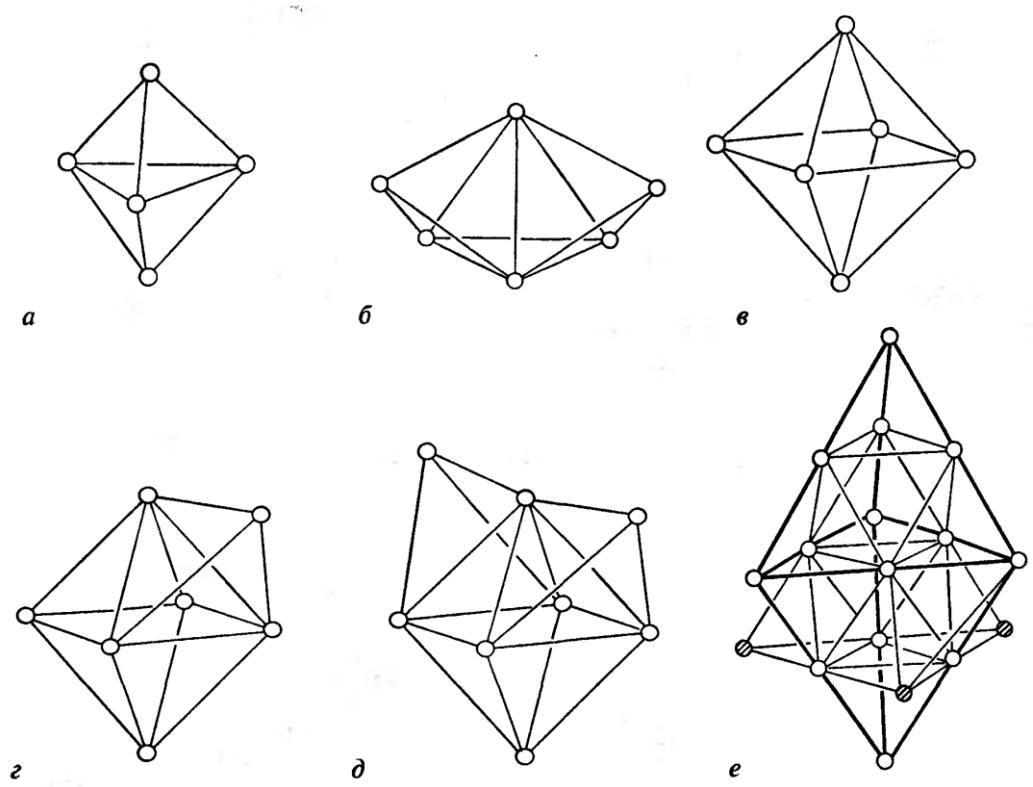


Рис. 2.69. Каркаси з атомів металу деяких багатоядерних карбонілів і карбонілатів осмію: а –  $\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$  (тригональна біпіраміда), б -  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$  (двошарковий тетраедр або одношаркова тригональна біпіраміда), в -  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$  (октаедр), г -  $\text{Os}_7(\text{CO})_{21}$  (одношарковий октаедр), д -  $[\text{Os}_8(\text{CO})_{22}]^{2-}$  (двошарковий октаедр), е -  $[\text{Os}_{17}(\text{CO})_{36}]^{2-}$  (три виділені атоми відіграють роль «шарок» на тригональній біпіраміді  $\text{Os}_{14}$ )

Для паладію та платини також відомі карбонільні кластери, побудовані з трикутників  $[M_3]$ , розташованих паралельно один одному і з'єднаних зв'язками метал-метал (рис. 2.70 а). У складнішому аніоні  $[Pt_{38}(CO)_{44}]^{2-}$  (рис. 2.70 д) розташування всіх карбонільних лігандів не вдається встановити методом РСА через велику кількість важких атомів.

Сполуки родію(I) та іридію(I) з фосфінами, алкенами, циклоалкадієнами мають плоскочватратну геометрію, що відповідає їх електронній конфігурації  $d^8$ .

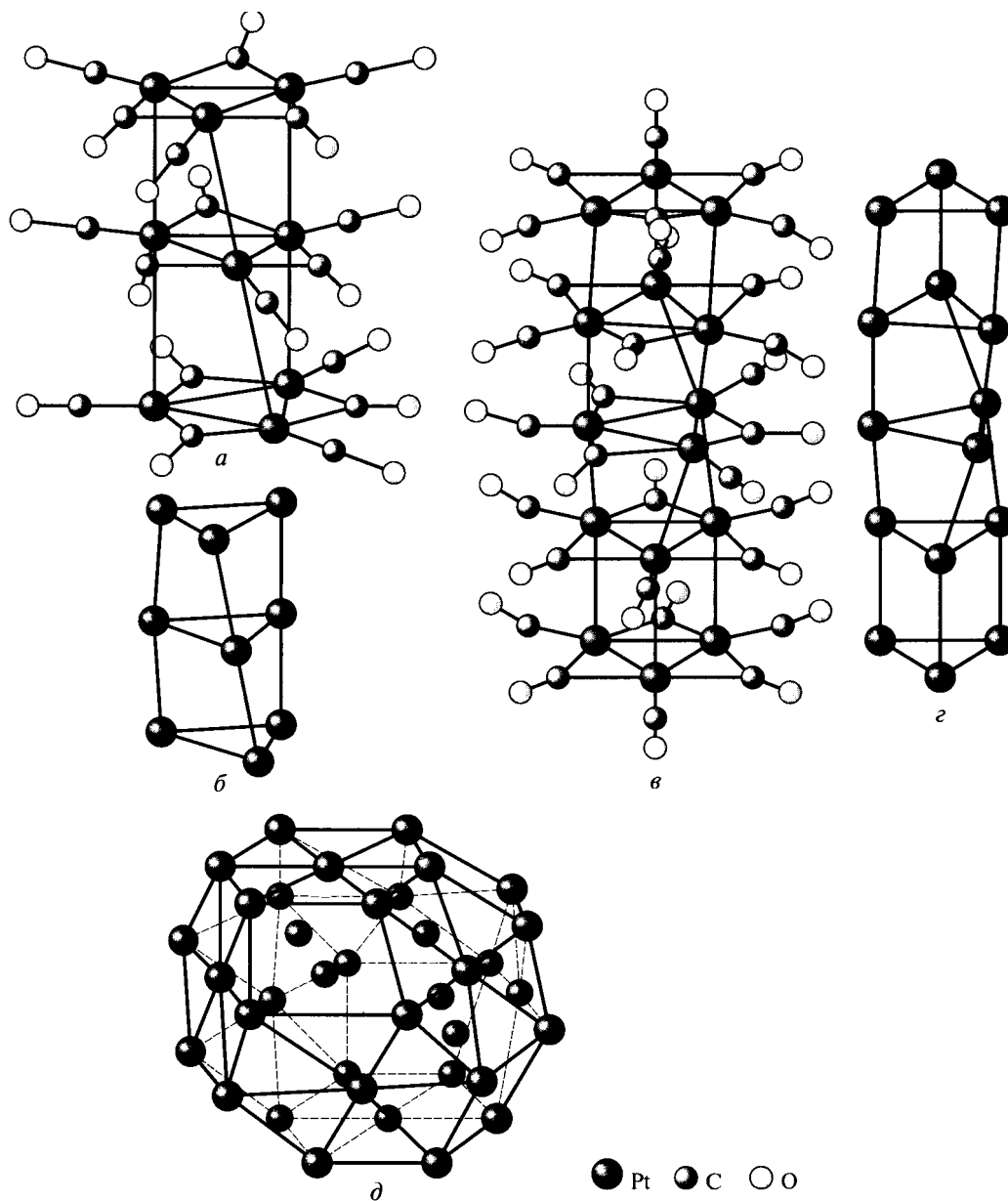


Рис. 2.70. Будова карбонілів платини: а – аніон  $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$ , б – каркас  $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$ , в – аніон  $[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}$ , г – каркас  $[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}$ , д – каркас  $[Pt_{38}(CO)_{44}]^{2-}$

Дж. Вілкінсон у 1965 р. синтезував комплекс родію (I) з трифенілфосфіном  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ , який є активним каталізатором гідрування, у тому числі олефінів. Цей комплекс отримав назву каталізатора Вілкінсона. Його молекули мають плоскочватратну геометрію (рис. 2.71).

Комплекс  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  складається з тетраедричних молекул, що відповідає розташуванню лігандів на максимальній відстані один від одного.

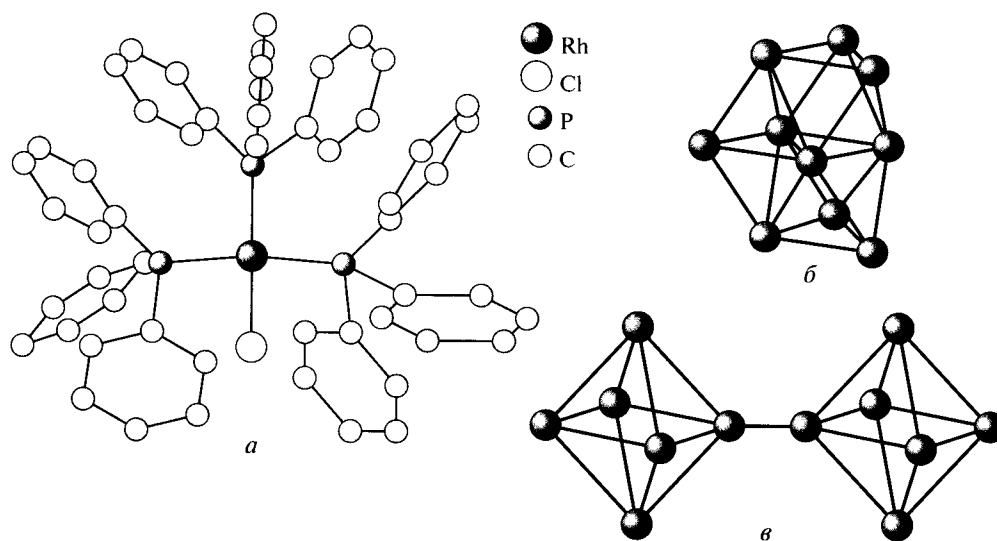


Рис. 2.71. Будова каталізатора Уїлкінсона (а), каркас з атомів родію в карбонілах  $[\text{Rh}_{10}(\text{CO})_{21}]^{2-}$  (б) і  $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  (в)

**Ступінь окиснення +2.** Комплексні сполуки рутенію (II) і осмію (II) усі без винятку діамагнітні, тобто мають низькоспінову конфігурацію. Переважають октаедричні комплекси з координаційним числом 6 ( $t_{2g}^6$ ). Комплексний ціанід  $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$  ізоструктурний жовтій кров'яній солі  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Комплекси паладію(II) та платини(II) з будь-якими лігандами низькоспінові, діамагнітні та мають плоскочватратну геометрію.

Кристалогідрат нітрату паладію (II) має молекулярну будову (рис. 2.72).

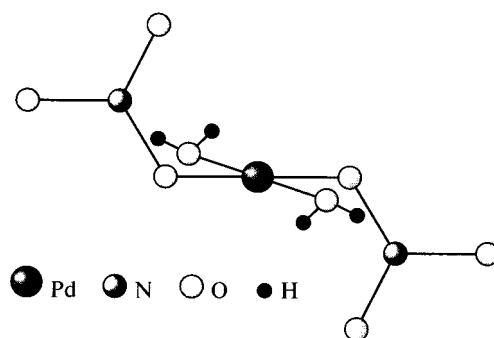


Рис. 2.72. Будова  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$

Ацетат платини(II) є тетрамерним кластером  $\text{Pt}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8$  (рис. 2.73 а). Аналогічна сполука паладію являє собою тример  $\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6$ , але без зв'язків метал-метал (рис. 2.73 б). В обох сполуках атом металу знаходиться в плоскочватратному оточенні атомів кисню.

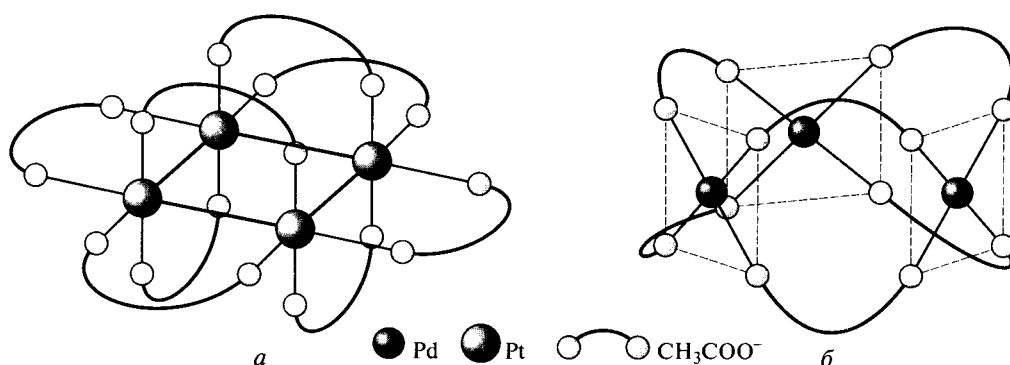


Рис. 2.73. Будова ацетатів  $\text{Pt}_4(\text{CH}_3\text{COO})_8$  (а) та  $\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6$  (б)

При взаємодії  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  і  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  утворюються темно-зелені кристали солі Магнуса  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ , у структурі якого чергуються плоскочватратні іони  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  та  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  (рис. 2.74). Характерний колір цієї сполуки не відповідає накладенню забарвлення вихідних речовин, що свідчить про взаємодію атомів платини, що входять до складу катіону та аніону шляхом часткового перекривання d-орбіталей (Pt-Pt 0,325 нм). Аналогічна сполука паладію має рожевий колір. Відомий іодид  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtI}_4]$  з довжиною зв'язку Pt-Pt 0,347 нм при температурі 293 К і 0,344 нм при 173 К.



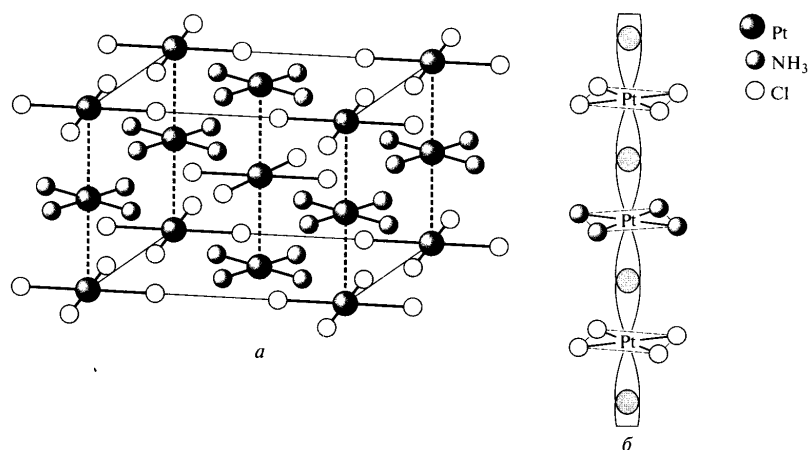


Рис. 2.74. Будова солі Магнуса: а – кристалічні ґратки (атоми водню не показано), б – перекривання  $d_{z^2}$ -орбіталей атомів платини

Сіль Пейроне цис-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] входить до складу протипухлинного препарату цисплатину. Його лікувальна дія полягає в тім, що її молекула утворює комплекс з азотистою основою гуаніном, що входить до складу ДНК (рис. 2.75). При цьому протипухлинну активність мають лише електронейтральні комплекси платини з моно- і діамінами, в транс-положенні до яких знаходяться аніонні ліганди на відстані 0,34 нм один від одного, що відповідає кроку між спіралями ДНК.

**Ступінь окиснення +3.** Серед комплексних сполук рутенію(III) та осмію(III) переважають октаедричні комплекси, всі без винятку – низькоспінові. Комплекси родію (III) також переважно октаедричні та низькоспінові, навіть з лігандами слабого поля, наприклад, з фторидом.

Родій(III) та іридій(III) утворюють оксоацетати [M<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](CH<sub>3</sub>COO), побудовані ідентично аналогічним сполукам заліза(III) та кобальту(III).

Отримані комплексні гідриди, наприклад Li<sub>3</sub>[RhH<sub>6</sub>]. Структура цієї речовини побудована з октаедрів [RhH<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> та іонів літію (рис. 2.76).

**Ступінь окиснення +4.** При розчиненні діоксиду рутенію в кислотах утворюються червоні розчини, що містять різні катіонні форми, включаючи [RuO(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> та циклічний тетрамер [Ru<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>4+</sup>, в якому атоми рутенію попарно пов'язані одинарними та подвійними оксомостиками (рис. 2.77).

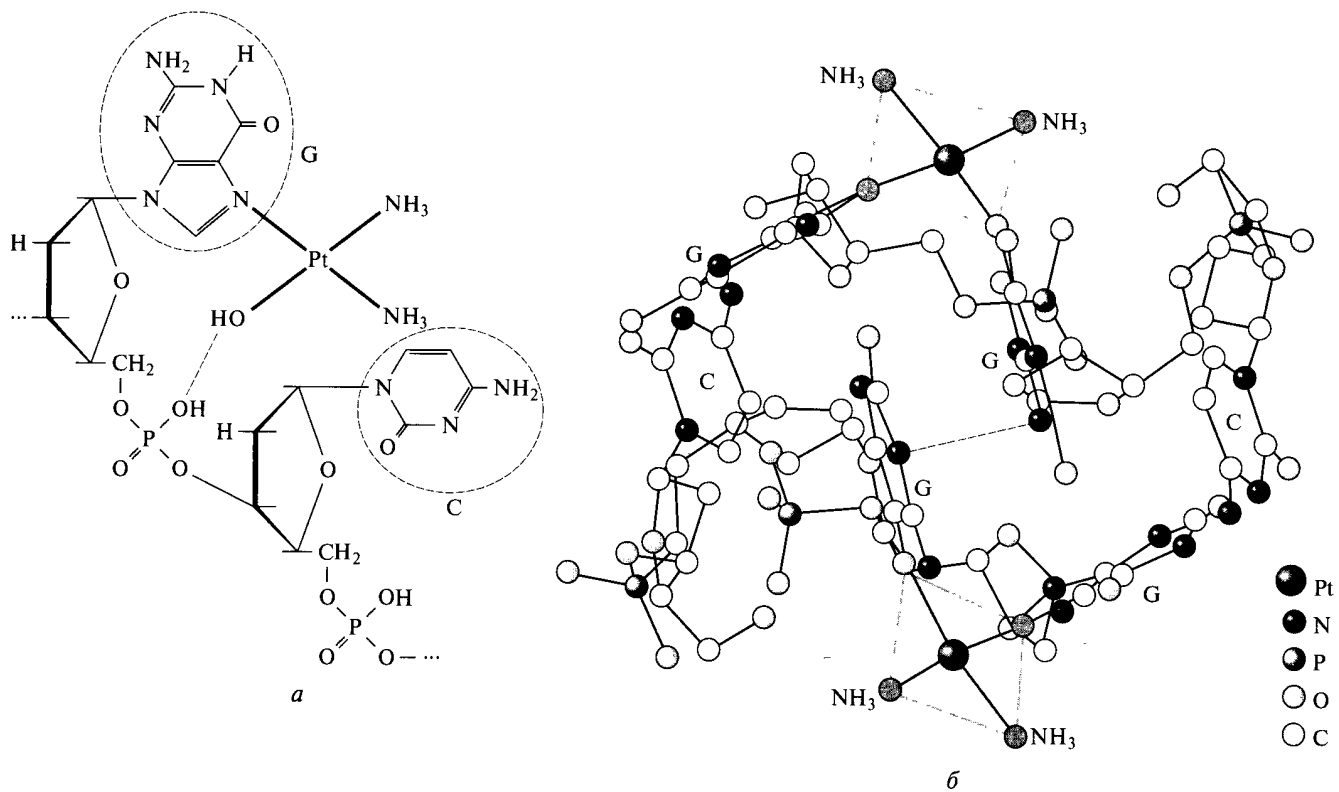


Рис. 2.75. Будова комплексу гуаніну з цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ : а - координація цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  з фрагментом GC (G – гуанін, C – цитозин), б – фрагмент подвійної спіралі ДНК (виділено плоскоквдратний комплекс платини )

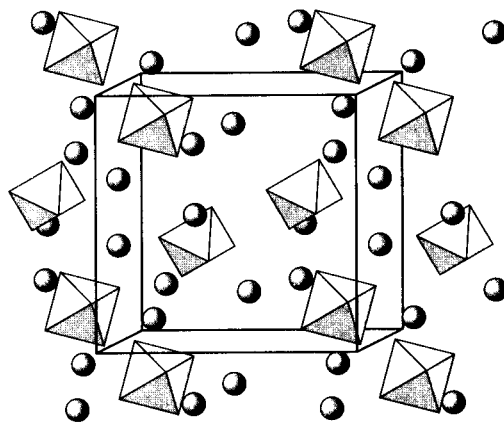


Рис. 2.76. Будова комплексного гідриду  $\text{Li}_3[\text{RhH}_6]$

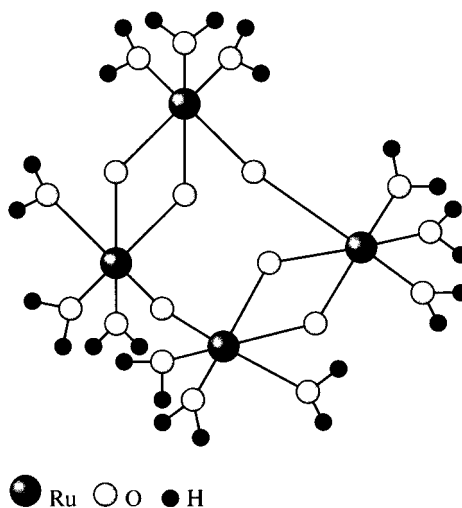


Рис. 2.77. Передбачувана будова  $[\text{Ru}_4\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$

Методом РСА встановлено будову хлоридного комплексу рутенію (IV), який є димером з містковим атомом кисню:  $\text{K}_4[\text{Cl}_5\text{Ru}-\text{O}-\text{RuCl}_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Діамагнетизм цієї речовини пояснюється утворенням трицентрових молекулярних орбіталей при перекриванні  $d_{xy}$ -орбіталей двох атомів рутенію та  $p_z$ -орбіталей кисню. Аналогічно відбувається взаємодія  $d_{yz}$ -орбіталей рутенію з  $p_y$ -орбітальною кисню (рис. 2.78).

Для іридію(IV) отримані  $\text{K}_{10}[\text{Ir}_3\text{O}(\eta^2\text{-SO}_4)_6(\text{SO}_4)_3]$  та  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ir}_3\text{N}(\eta^2\text{-SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ , що мають структуру оксоацетатів металів(III) з містковими  $\eta^2$ -сульфатними групами. В основі структур лежить рівносторонній трикутник із атомів іридію, в центрі якого знаходиться атом кисню або азоту. В оксокомплексі три додаткові сульфатні групи є монодентатними, вони займають місця, які в оксоацетатах належать молекулам води. В оксокомплексі два атоми іридію мають ступінь окиснення +3, а один атом +4, а в нітридному комплексі – два атоми іридію(IV) та один атом іридію(III).

Для паладію(IV) та платини(IV) електронна конфігурація  $d^6$  обумовлює утворення низькоспінових октаедричних комплексів.

У структурі  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  октаедри  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  утворюють тришарову щільну упаковку, а катіони  $\text{K}^+$  займають тетраедричні порожнечі (рис. 2.79 а). Структура  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  складається з октаедрів  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ , зв'язаних між собою водневими зв'язками (рис. 2.79 б).

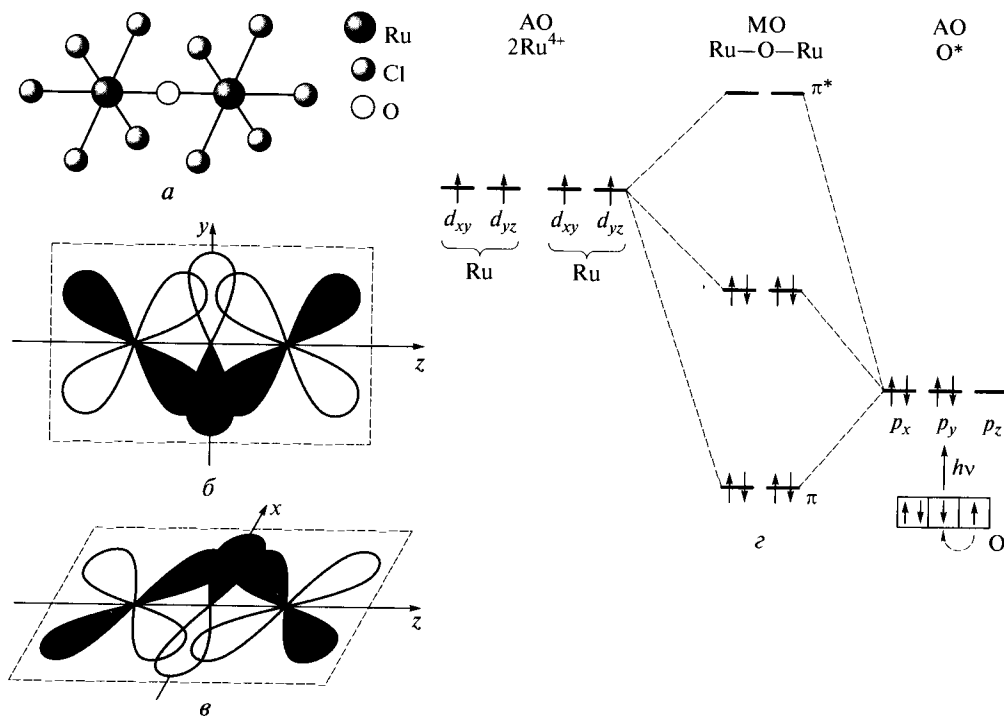


Рис. 2.78. Будова іона  $[\text{Cl}_5\text{Ru}-\text{O}-\text{RuCl}_5]^{4-}$  (а), перекривання орбіталей у  $yz$  (б) та  $xz$  (в), діаграма МО, що пояснює утворення трицентрового зв'язку  $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}$  (г) (показані лише  $d$ -орбіталі атомів рутенію, що беруть участь в утворенні трицентрових зв'язків)

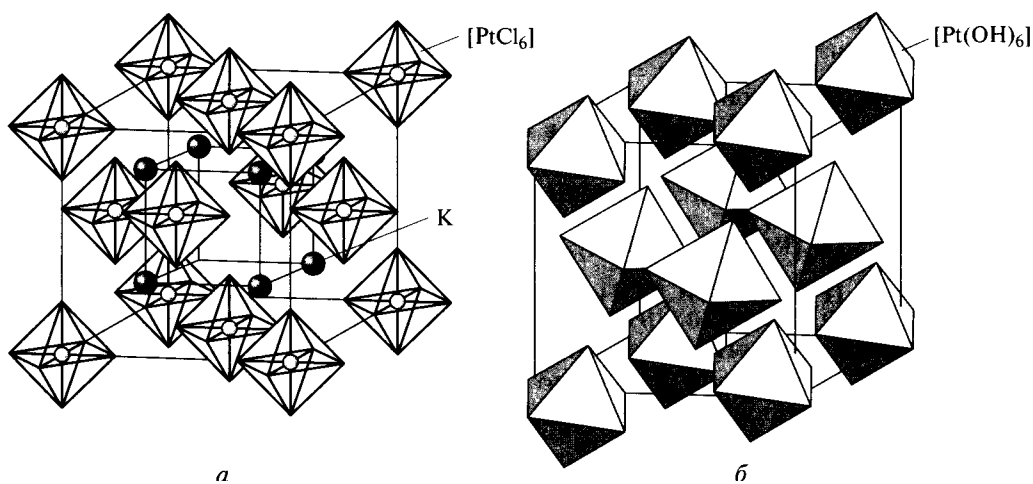


Рис. 2.79. Будова сполук платини(IV): а -  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ , б -  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  (атоми водню не показані)

Більшість комплексів паладію та платини у формальному ступені окиснення +3 містять іони металів у двох ступенях окиснення: +2 та +4. Наприклад, у структурі  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3$  чергуються шари з октаедрів  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  та квадратів  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ . Атоми хлору, що знаходяться в транс-положенні у вершинах октаедрів, зв'язують їх у лінійний ланцюг (рис. 2.80).

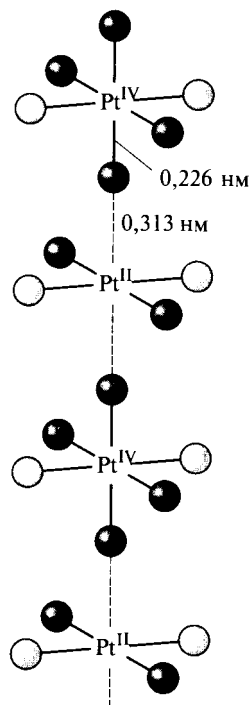
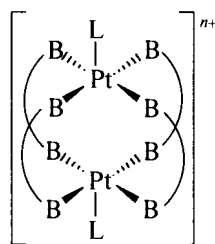


Рис. 2.80. Ланцюги з октаедрів  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  та квадратів  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  у комплексі  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3$

Більшість істинних комплексів платини(III) є димерами з одинарним зв'язком метал-метал і чотирма містковими лігандами:



Як місткові ліганди можуть виступати  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5^{2-}$ . Наприклад, темно-червоні кристали  $\text{Pt}_2(\text{HSO}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  складаються з катіонів  $\text{Pt}_2^{6+}$  (Pt-Pt 0,247 нм), координованих  $\eta^2$ -містковими сульфатними та гідросульфатними групами (рис.2.81).

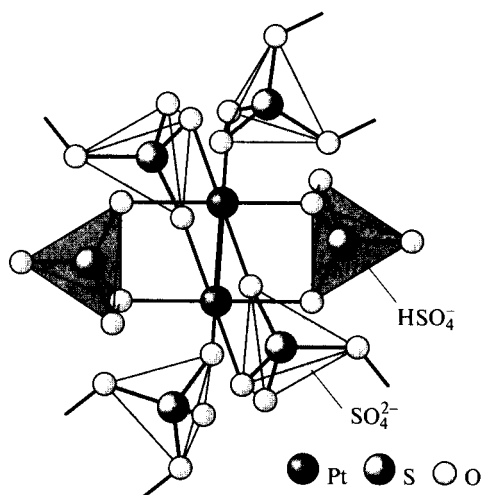


Рис. 2.81. Будова комплексу  $\text{Pt}_2(\text{HSO}_4)_2(\text{SO}_4)_2$

**Ступінь окиснення +5.** Всі платинові метали в цьому ступені окиснення утворюють октаедричні комплекси  $[\text{MF}_6]^-$  (рис. 2.82).

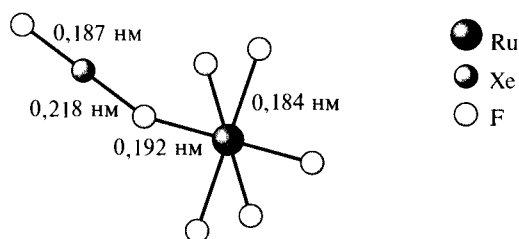


Рис. 2.82. Будова  $[\text{XeF}]^+[\text{RuF}_6]^-$

Фосфінові гідридні комплекси  $[\text{IrH}_5(\text{PR}_3)_2]$  мають форму пентагональної біпіраміди (рис. 2.83).

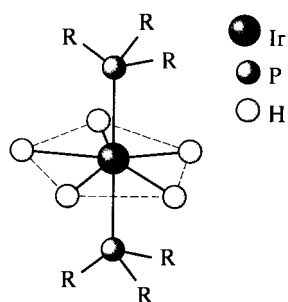
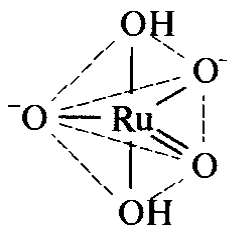
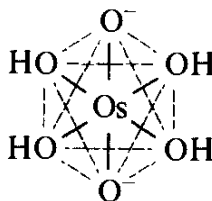


Рис. 2.83. Будова  $[\text{IrH}_5(\text{PR}_3)_2]$

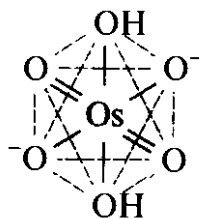
**Ступінь окиснення +6.** Для рутенію (VI) відомі рутенати, що являють собою гідроксокомплекси  $K_2[Ru(OH)_2O_3]$  з тригонально-біпірамідальною геометрією:



Пурпурно-червоні розчини осматів(VI) містять аніони  $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ , в яких дві оксогрупи знаходяться в транс-положенні одна до одної:



**Ступінь окиснення +8.** Червоні перосмати(VIII) містять діамангнітні іони  $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$ :



### Контрольні запитання та завдання

1. Наведіть приклади комплексів міді(I), (II), (III) з координаційним числом 6.
2. Наведіть приклади ацидокомплексів елементів ІВ групи.
3. Наведіть приклади амінокомплексів елементів VІІВ групи.
4. Наведіть приклади внутрішньокмплесних сполук скандію, ітрію та лантану.
5. До якого класу належать кобаламіни?
6. Які продукти гідролізу мають поліядерну будову?
7. Що являє собою геометрична форма «китайського ліхтарика»? Наведіть приклади.

8. Наведіть приклади полімерних сполук з містковими атомами галогену.
9. Наведіть приклади комплексів з містковими атомами кисню.
10. Наведіть приклади комплексів з містковими гідроксогрупами.
11. Яку будову мають комплекси з молекулярним азотом?
12. Які аніони можуть відігравати роль містків у комплексах молібдену?
13. Яку будову мають карбоніли елементів VIIВ та VIIIВ груп?
14. Яку будову можуть мати ціанідні комплекси?
15. Які аніони можуть бути містковими у комплексах платини?
16. Наведіть приклади координаційних сполук з нульовим ступенем окиснення елементів IVВ групи.
17. Для яких центральних атомів є характерними координаційні числа 2 і 3? Які координаційні поліедри для них характерні? Наведіть приклади сполук.
18. Які координаційні числа та координаційні поліедри характерні для ванадію(III)?
19. Наведіть приклади кластерних сполук елементів VIIВ групи.



## Розділ 3

### ВПЛИВ НА СТЕРЕОХІМІЮ КОМПЛЕКСІВ ПРИРОДИ АНІОНА

Вплив на стереохімію комплексів природи аніона розглянемо на прикладах нікотинаміду і тіосемікарбазиду.

#### 3.1. Нікотинамідні комплекси

Координаційні сполуки d-металів з нікотинамідом становлять великий інтерес у стереохімічному плані, як комплекси з амбідентатними лігандами. Молекула нікотинаміду має три потенційні донорні центри: азот піридинового кільця, азот аміногрупи та кисень карбонільної групи. Нікотинамід може взаємодіяти з металом як через піридиновий азот, так і через атом кисню амідогрупи. Такий ліганд може грати роль і монодентатного, і бидентатного (місткового або хелатного), а отже, кристал загалом може мати як молекулярну, так і полімерну будову. Переважно нікотинамід координується монодентатно через гетероатом азоту, а його амідна група бере участь в утворенні водневих зв'язків. Спосіб координації нікотинаміду, природно, залежить від присутності конкуруючих лігандів та їхнього стехіометричного співвідношення. Крім того, наприклад, у сполуках двовалентної міді може здійснюватися конкуренція між лігандами за позицію в основному квадраті поліедра: в екваторіальній площині біпіраміди 4 + 2 або в основі піраміди 4 + 1.

#### Мідь – нікотинамід

У комплексі сульфату міді з нікотинамідом  $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  сульфат-аніон є містковим лігандом між іонами  $\text{Cu}(\text{II})$  у лінійному полімерному ланцюзі. Викривлена октаедрична координація навколо іона  $\text{Cu}(\text{II})$  досягається за рахунок двох атомів азоту піридинових кілець нікотинаміду в цис-конформації, двох молекул води та двох атомів кисню двох сульфатних лігандів (рис. 3.1).

У комплексі формиату міді з нікотинамідом  $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{HCOO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$  координаційний поліедр атома міді являє собою тетрагональну піраміду: два атоми азоту піридинових кілець нікотинаміду, два кисні від двох монодентатних формиат-аніонів та кисень води.

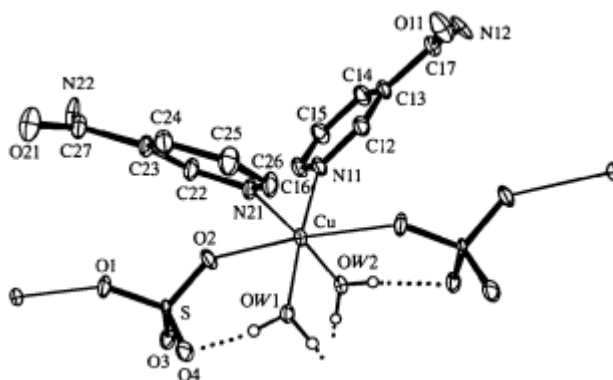


Рис. 3.1. Частина ланцюжка сполуки  $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

РСА комплексів  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})]$  та  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})_2]$  показав, що обидва складаються з біядерних структурних одиниць з мітками тетракарбоксилатного типу («китайський ліхтарик»), однак вони відрізняються способом зв'язування нікотинамідних молекул. Вони зв'язані в апікальних положеннях димерів і зв'язують їх у нескінченний ланцюг у  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})]$  (рис. 3.2). А у структурі  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})_2]$  димери залишаються ізольованими (рис. 3.3). У сполуці  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})]$  молекула нікотинамідну діє як бідентатний містковий ліганд.

У комплексі  $[\text{Cu}(\text{NA})(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]_2$  два атоми міді зв'язані, утворюючи димерну молекулу. Чотири бідентатні ацетатні групи своїми атомами кисню створюють навколо атома міді оточення типу «ліхтарик». Координація міді доповнюється до 6 атомами азоту гетероциклу молекули нікотинамідну. Молекули кристалізаційної води, амідні групи нікотинамідну і два координованих атоми кисню ацетатних груп утворюють водневі зв'язки, що поєднують комплекси в димер.

Будову комплексу  $[\text{Cu}(\text{NA})(\text{Val})_2]_2$  було описано раніше (рис. 2.11).

Структурні одиниці кристала  $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{Val})_2]$  – тетрагонально-біпірамідальні (4+2) комплексні молекули (рис. 3.4). В екваторіальній площині біпіраміди знаходяться два атоми кисню двох валератних аніонів і два піридинові атоми N двох нікотинамідних лігандів, апікальні вершини зайняті іншими атомами кисню карбоксилатних фрагментів валератних груп на збільшеній відстані. Таким чином, валератні аніони виконують бідентатну псевдо-біс-хелатну функцію.

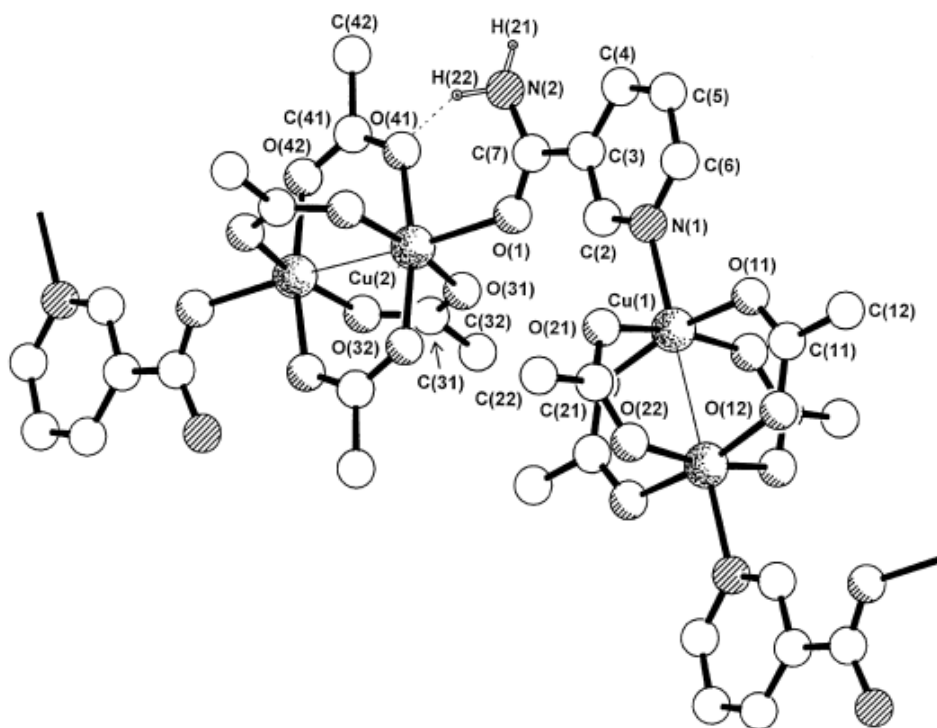


Рис. 3.2.  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})]$  - полімерна сполука з біидентатно-містковою молекулою нікотинаміду та внутрішньомолекулярним водневим зв'язком

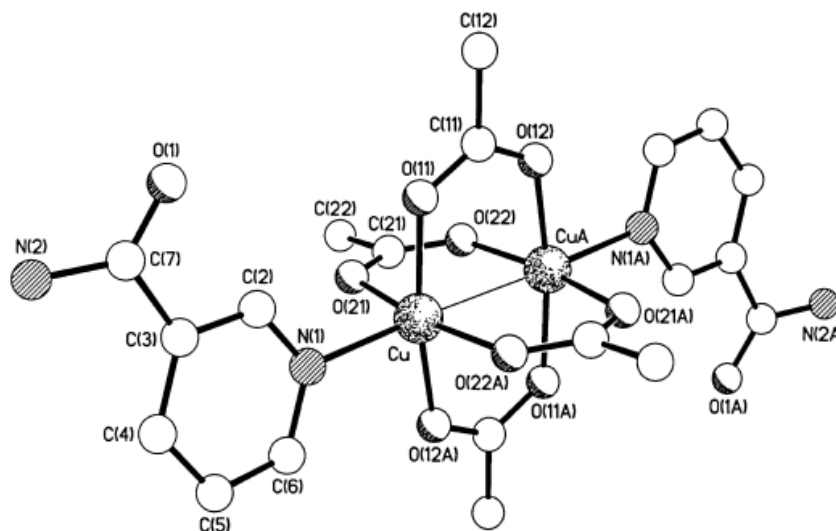


Рис. 3.3. Молекулярна структура ізолюваного димеру  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})_2]$

Кристал  $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\mu\text{-Pht})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  побудований з нескінченних лінійних ланцюжків (фрагмент ланцюжка показаний на рис. 3.5), в яких аніони орто-фталевої кислоти виконують роль містків. Два карбоксильні групи аніону  $\text{Pht}^{2-}$  координують два різні атоми міді. У координаційну сферу атома  $\text{Cu}$  входять два піридинові атоми

азоту двох нікотинамідних лігандів, що займають цис-позиції, атом кисню молекули води і три атоми кисню двох фталатних аніонів в транс-меридіональній орієнтації. Атом Cu координований атомами кисню однієї карбоксильної гілки ліганду Pht<sup>2-</sup> на короткій та довгій відстанях, а також атомом кисню другої карбоксильної гілки іншого ліганду Pht<sup>2-</sup> на проміжній по довжині відстані. Таким чином, ліганд Pht<sup>2-</sup> виконує тридентатну псевдохелатно-місткову функцію. Координаційний поліедр атома Cu в кристалі [Cu(NA)<sub>2</sub>(μ-Pht)(H<sub>2</sub>O)]·0,5H<sub>2</sub>O можна описати як асиметричну витягнуту тетрагональну біпіраміду (4 + 1 + 1), в якій в аксіальних позиціях два атоми кисню, а в основі два атоми азоту та два атоми кисню.

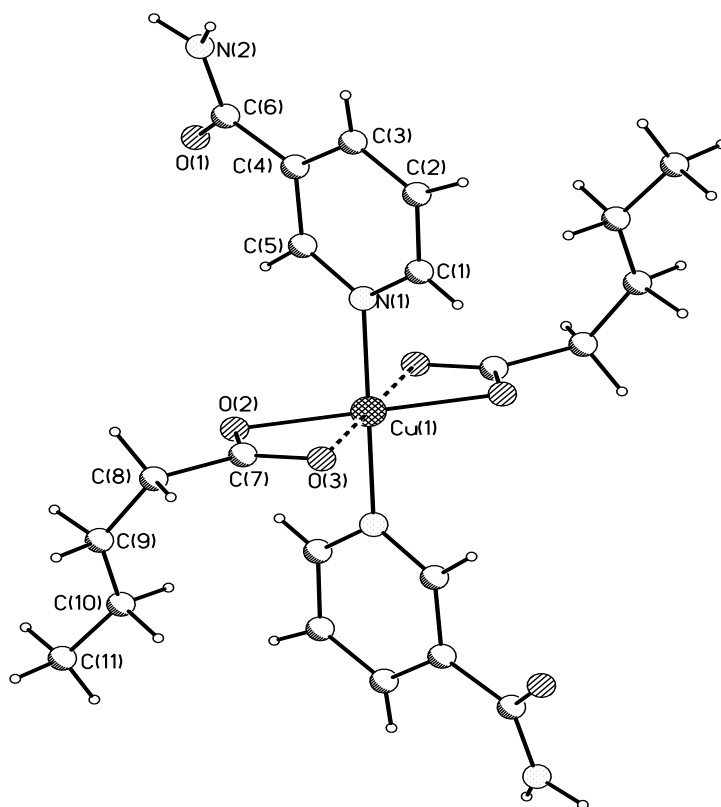


Рис. 3.4. Будова комплексу [Cu(NA)<sub>2</sub>(Val)<sub>2</sub>]

У структурі [Cu(NA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](1,5-Nds) (рис. 3.6) атом міді координований двома атомами азоту монодентатного нікотинамідну та чотирма атомами кисню молекул води. Координаційний поліедр міді – тетрагональна (4+2) біпіраміда, витягнута

завдяки ефекту Яна-Теллера з атомами кисню води в аксіальних позиціях.

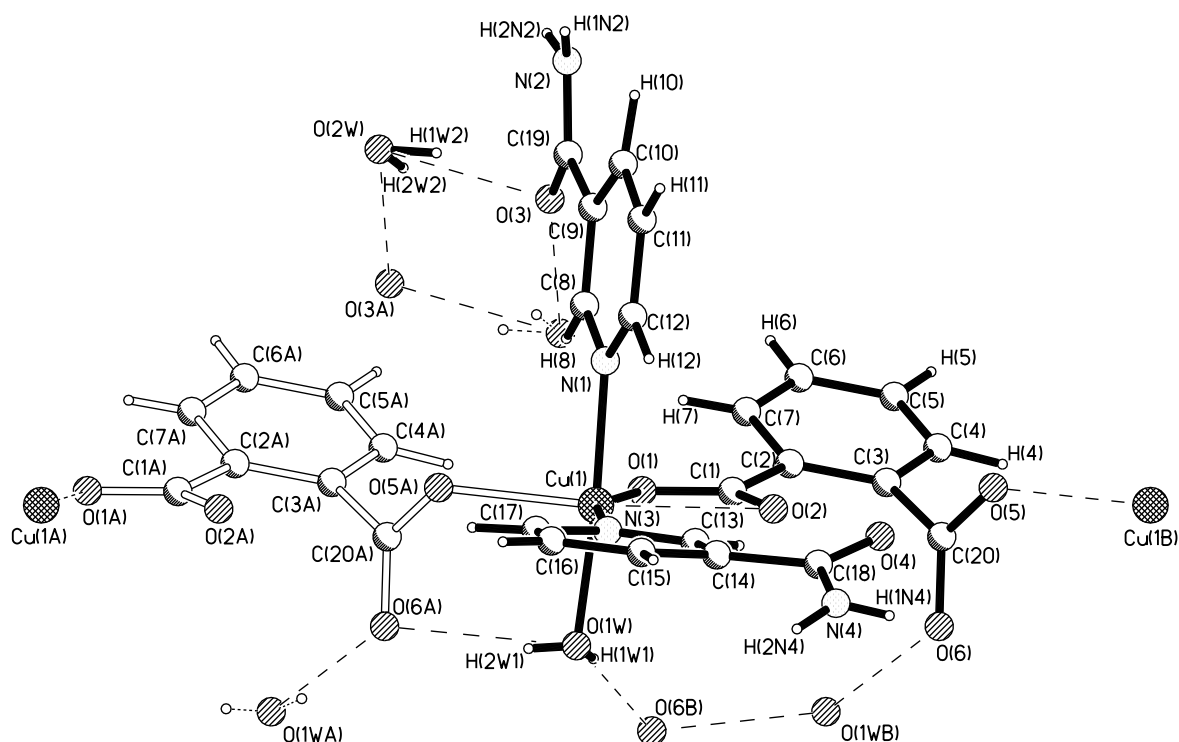


Рис. 3.5. Структура комплексу  $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\mu\text{-Pht})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  – фрагмент ланцюжкової молекули з позначеннями атомів (жирними лініями виділено валентні зв'язки у незалежній частині комплексу)

У комплексі сахаринату міді  $[\text{Cu}(\text{saccharinato})_2(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$  (сахарин – о-сульфобензімід, рис. 3.7) іон  $\text{Cu}^{2+}$  в октаедричній конфігурації координований двома монодентатними сахаринато-лігандами в транс-оточенні через депротоновані атоми азоту кільця, двома бідентатними нікотинамідними лігандами (один через азот піридинового кільця, а інший через амідний кисень) і молекулою води, таким чином формуючи витягнуту нікотинамід-місткову структуру (рис. 3.8).

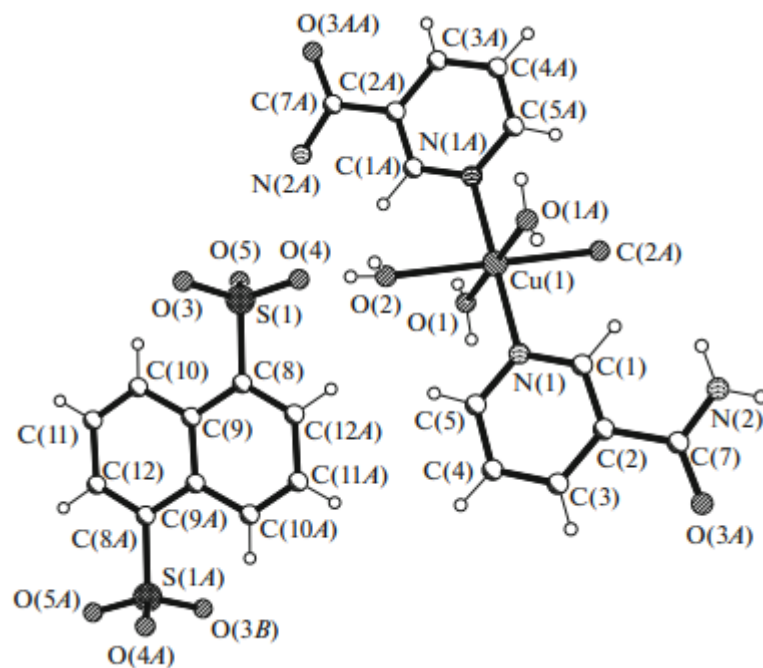


Рис. 3.6. Структурна одиниця комплексу  $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](1,5\text{-Nds})$

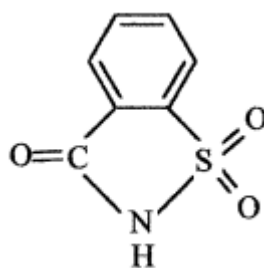


Рис. 3.7. Хімічна структура сахарину

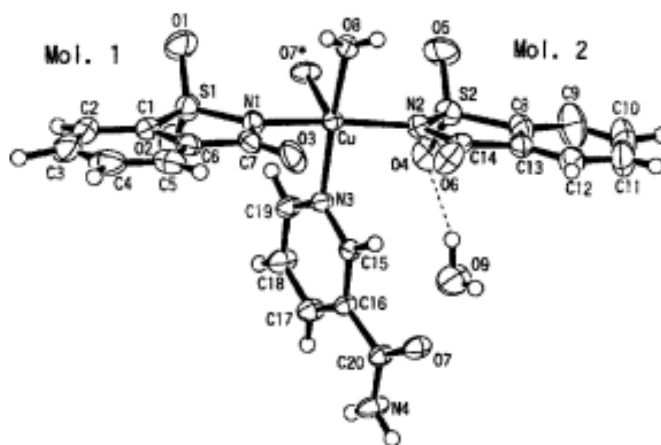


Рис. 3.8. Молекулярна структура  $[\text{Cu}(\text{saccharinato})_2(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$

У саліцилатному комплексі нікотинаміду  $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{HSal})_2]$  викривлена октаедрична координація  $\text{Cu}(\text{II})$  утворюється чотирма карбоксильними атомами кисню двох саліцилатних лігандів та двома атомами азоту двох молекул нікотинаміду (рис. 3.9).

У табл. 3.1 представлені координаційні поліедри та довжини зв'язків з донорними атомами у комплексах міді з нікотинамідом.

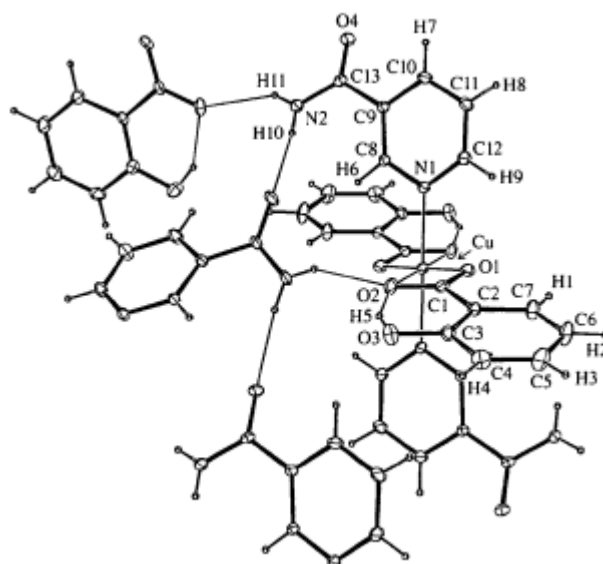


Рис. 3.9. Структура  $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{HSal})_2]$

Таблиця 3.1. Стереохімія комплексів міді з нікотинамідом

Комплекс	Поліедр	Cu–N, нм	Cu–O, нм
$[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	Викривлений октаедр (цис)	0,2016; 0,2018	0,2418; 0,2421 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ); 0,1986; 0,1989 ( $\text{H}_2\text{O}$ )
$[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	Тетрагональна піраміда	0,2031	0,1956( $\text{HCOO}^-$ ), 0,2154 ( $\text{H}_2\text{O}$ )
$[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})]$	Октаедр («ліхтарик»)	0,2158	0,2146 (NA), 0,1967-0,1999 ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )
$[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})_2]$	Викривлений октаедр	0,2172	0,1958-0,1993
$[\text{Cu}(\text{NA})(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$	Викривлений октаедр («ліхтарик»)	0,2168	0,1979 (ср.)
$[\text{Cu}(\text{NA})(\text{Val})_2]_2$	Тетрагональна піраміда	0,2190	0,1969
$[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{Val})_2]$	Тетрагональна біпіраміда (4+2)	0,2006	0,1973; 0,2506
$[\text{Cu}(\text{NA})_2(\mu\text{-Pht})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Тетрагональна біпіраміда (4+1+1)	0,2001; 0,2045	0,1964; 0,2235; 0,2587(Pht); 0,2014 ( $\text{H}_2\text{O}$ )
$[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](1,5\text{-Nds})$	Тетрагональна біпіраміда (4+2)	0,2007	0,1966; 0,2405
$[\text{Cu}(\text{saccharinato})_2(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$	Октаедр	0,2026; 0,2019 (sach); 0,1999 (NA)	0,1978; 0,2316
$[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{HSal})_2]$	Викривлений октаедр	0,2022	0,1928; 0,2766



### Цинк – нікотинамід

У комплексах  $[\text{Zn}(\text{NA})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{NA})_2\text{Br}_2]$  та  $[\text{Zn}(\text{NA})_2\text{I}_2]$  атоми цинку координовані двома галогенідними (Cl, Br, I відповідно) лігандами та двома атомами азоту нікотинамідних лігандів у викривлено-тетраедричному оточенні (рис. 3.10).

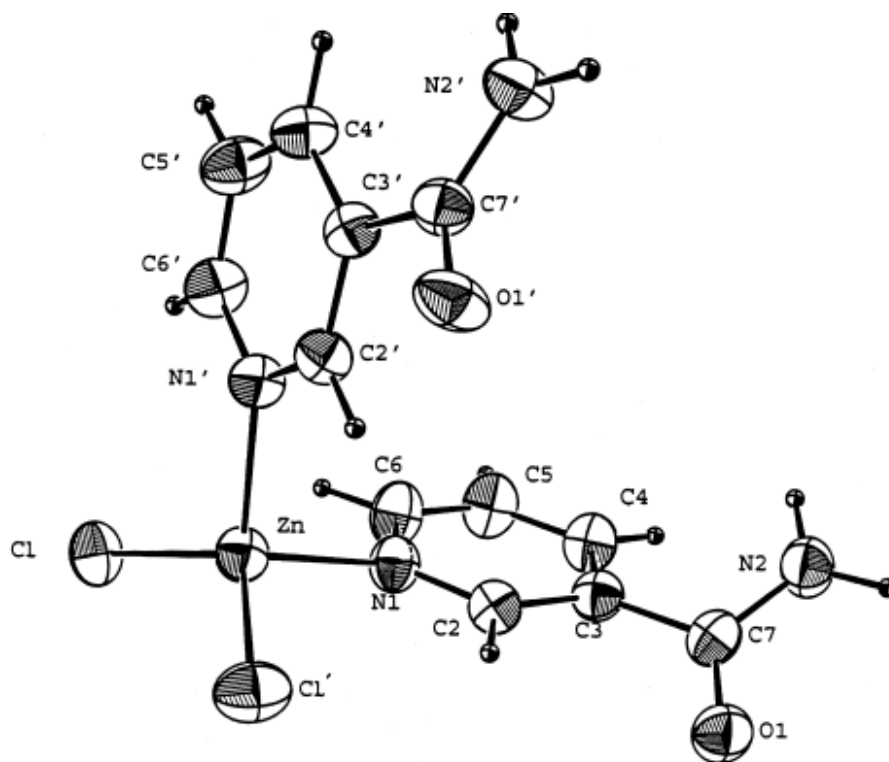


Рис. 3.10. Структура  $[\text{Zn}(\text{NA})_2\text{Cl}_2]$

У мономерному комплексі  $[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  іон цинку шестикоординаційний за рахунок двох атомів азоту піридинового кільця та чотирьох атомів кисню води зі злегка викривленим октаедричним оточенням (рис. 3.11).

У комплексі  $[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{NCS})_2]$  центральний атом знаходиться в викривлено-тетраедричному оточенні з чотирьох атомів азоту (по два від нікотинаміду та по два від тіоціанат-аніону) (рис. 3.12).

У комплексі пропіонату цинку  $[\text{Zn}_2(\text{NA})_4(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_4]$  бідентатно-місткові пропіонатні ліганди зв'язують два атоми цинку, утворюючи димерний комплекс.

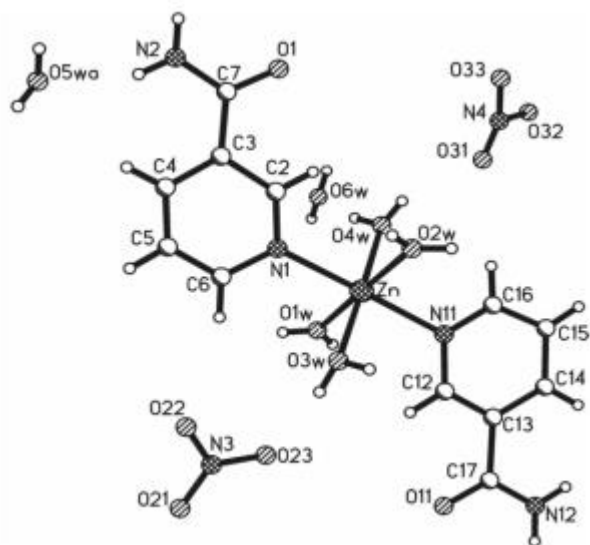


Рис. 3.11. Структура  $[Zn(NA)_2(H_2O)_4](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

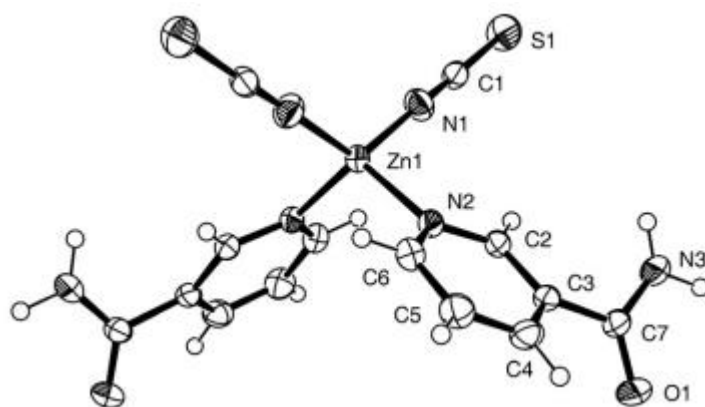


Рис. 3.12. Структурна одиниця комплексу  $[Zn(NA)_2(NCS)_2]$

Координаційне оточення кожного атома цинку тригонально-біпірамідальне. Монодентатний пропіонат-аніон доповнює тригональну площину в основі, а два монодентатні нікотинамідні ліганди займають апікальні позиції координаційної сфери кожного атома цинку (рис. 3.13).

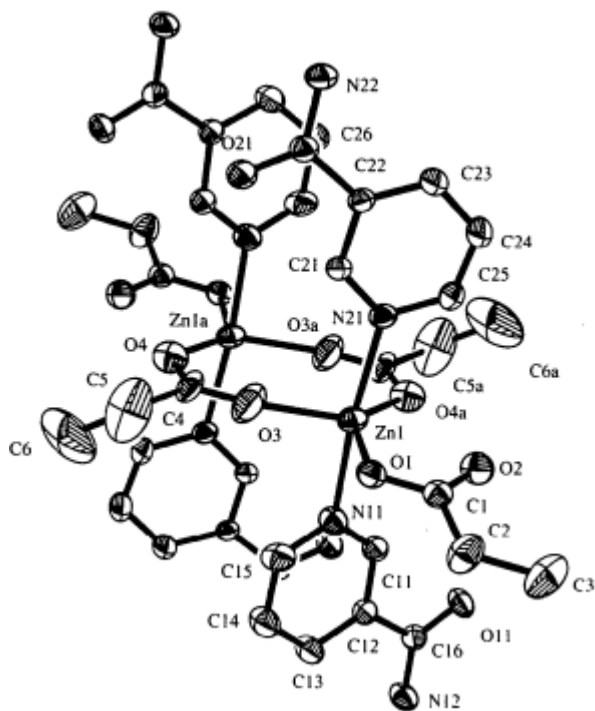


Рис. 3.13. Структура комплексу  $[Zn_2(NA)_4(C_3H_5O_2)_4]$

Структура комплексу бензоату цинку з нікотинамідом утворена лінійним масивом з трьох атомів цинку. Центральний атом цинку показує октаедричну координацію і зв'язаний містками з кожним із термінальних атомів цинку трьома бензоат-аніонами. Два з них діють як бідентатні, а один як монодентатний ліганд. В результаті додаткової координації нікотинамідного ліганду термінальні атоми цинку набувають тетраедричного оточення (рис. 3.14).

Комплекс сукцинату цинку з нікотинамідом є 1-D-координаційним полімером, в якому іон металу виявляє октаедричну геометрію з двома сукцинатними, двома нікотинамідними та двома аква-лігандами. Нікотинамід зв'язаний через азот, сукцинатний ліганд зв'язує містками атоми металу через карбоксилатні групи (рис. 3.15). Ланцюжки 1-D зв'язуються в ансамблі з утворенням 3D-сіток сильними водневими зв'язками  $N-H \cdots O$  та  $OW-H \cdots O$ .

У комплексі п-гідроксициннамату цинку координаційна сфера атома цинку складена двома атомами кисню двох молекул води, атомом азоту нікотинамїду та трьома атомами кисню двох п-гідроксициннаматних лігандів. Перший п-

гідроксициннаматний монодентатний ліганд (Zn-O 0,2009 нм) з другим некоординованим карбоксилатним киснем на набагато більшій відстані (Zn-O 0,3362 нм). У другому п-гідроксициннаматному ліганді один карбоксилатний кисень координований до атома цинку (0,2099 нм), тоді як інший карбоксилатний кисень напівкоординований ( $Zn \cdots O = 0,2549$  нм). Ця напівкоординація доповнює координаційний поліедр до октаедра, хоча октаедр досить викривлений (рис. 3.16).

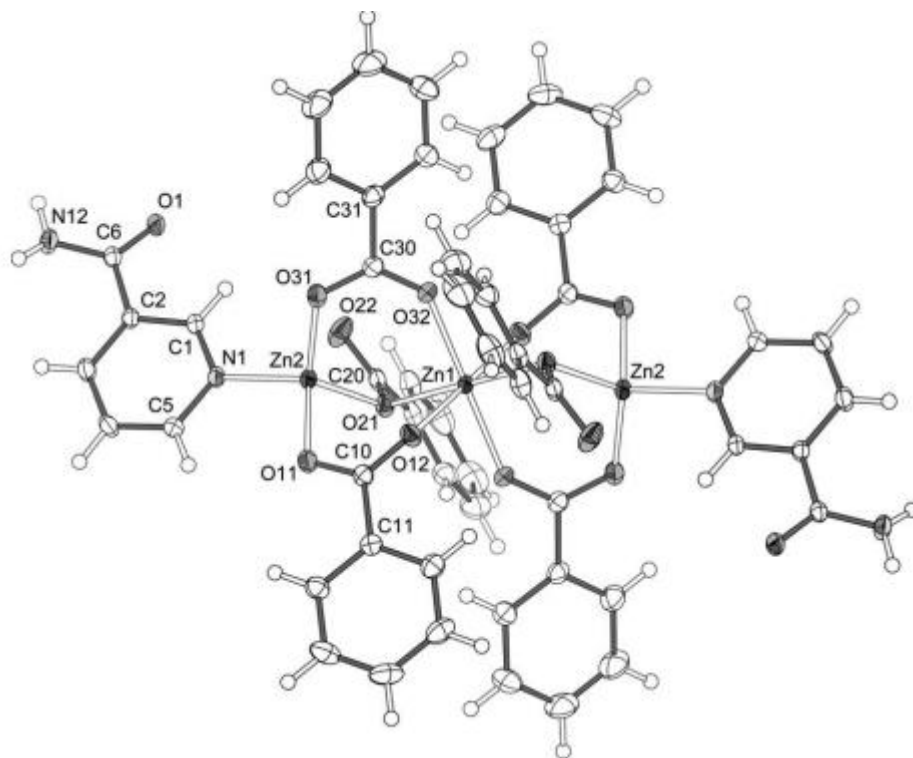


Рис. 3.14. Структура комплексу  $[Zn_3(NA)_2(Benz)_6]$

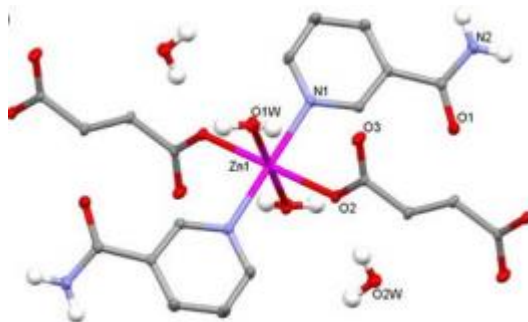


Рис. 3.15. Структурна одиниця комплексу  $\{[Zn(\mu\text{-Suc})(H_2O)_2(NA)_2] \cdot 2H_2O\}_n$

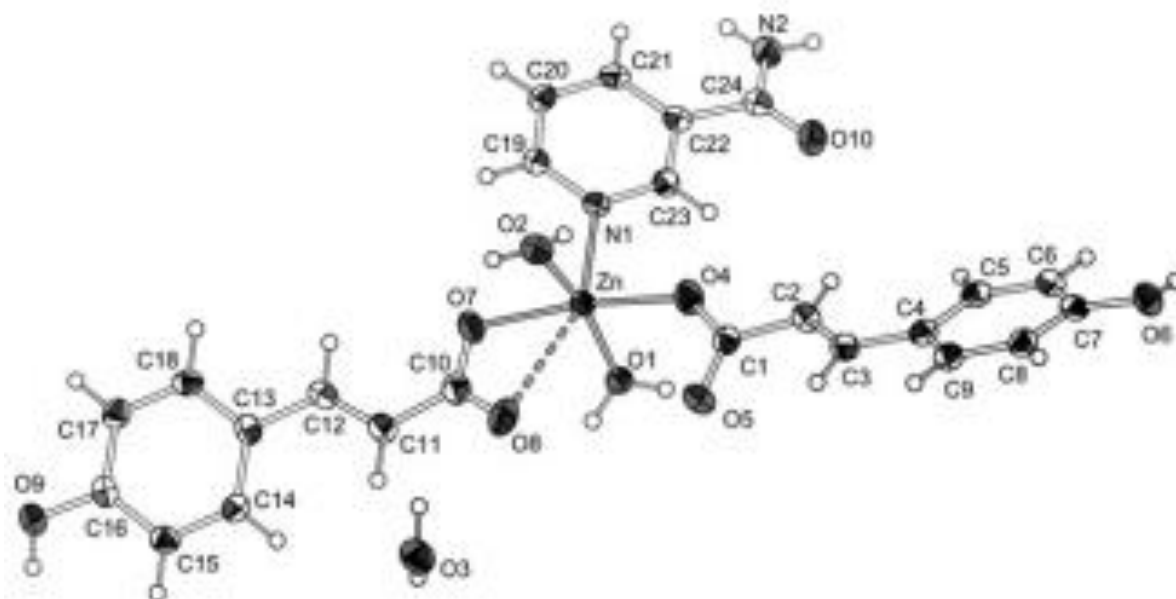


Рис. 3.16. Структура комплексу  $[Zn(NA)(p\text{-HO-cinn})_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$

В ізоструктурних комплексах солей цинку та нікелю з аніоном дифенової кислоти (рис. 3.17) кожен іон  $M(II)$  координований двома атомами азоту двох різних піридинових кілець в аксіальних позиціях та чотирма атомами кисню від аквалігандів в екваторіальних. Координаційна геометрія навколо іона  $M(II)$  може бути описана як викривлено-октаедрична (рис. 3.18).

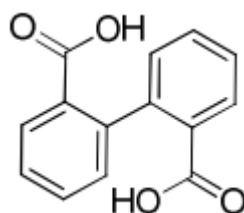


Рис. 3.17. Структура дифенової кислоти ([1,1'-біфеніл]-2,2'-дикарбонова кислота)

У табл. 3.2 представлені координаційні поліедри та довжини зв'язків з донорними атомами у комплексах цинку з нікотинамідом.

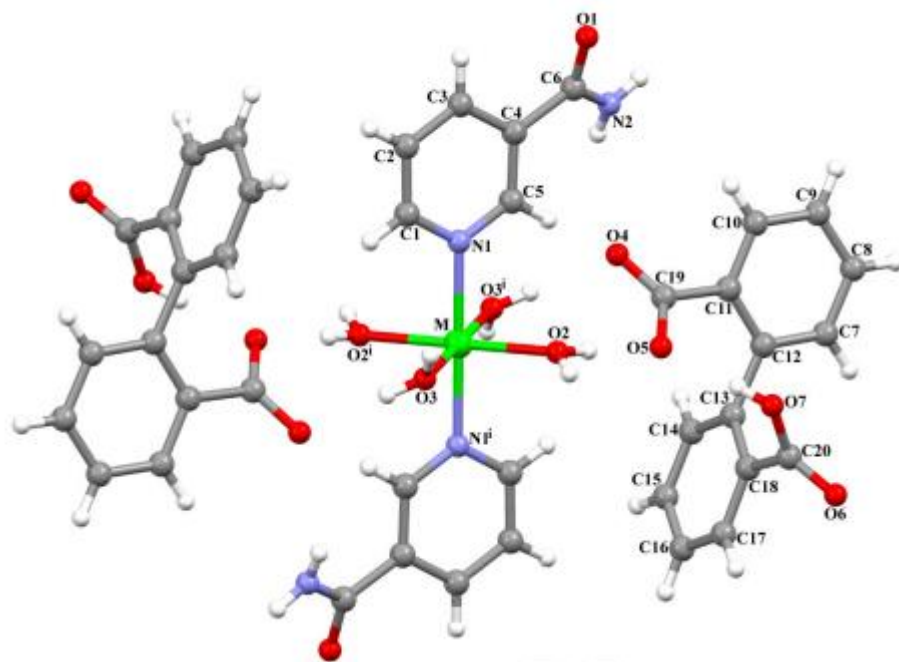


Рис. 3.18. Молекулярна структура комплексів  $[M(NA)_2(H_2O)_4](diphen)$  ( $M = Co, Zn$ )

Таблиця 3.2. Стереохімія комплексів цинку з нікотинамідом

Комплекс	Поліедр	Zn–N, нм	Zn–X, нм
[Zn(NA) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	Викривлений тетраедр	0,2058; 0,2057	0,2221; 0,2209 (X = Cl)
[Zn(NA) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	Викривлений тетраедр	0,2065	0,23592 (X = Br)
[Zn(NA) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]	Викривлений тетраедр	0,2059	0,25515 (X = I)
[Zn(NA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Викривлений октаедр	0,2122; 0,2157	0,2083-0,2108 (X = O)
[Zn(NA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	Викривлений тетраедр	0,2033 (NA); 0,1928 (NCS <sup>-</sup> )	
[Zn <sub>2</sub> (NA) <sub>4</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]	Тригональна біпіраміда	0,2192; 0,2174	0,2072 (X = O)
[Zn <sub>3</sub> (NA) <sub>2</sub> (Benz) <sub>6</sub> ]	Zn1 - октаедр		0,2050-0,2201 (X = O)
	Zn2 - тетраедр	0,2023	0,1933-0,1996
{[Zn(μ-Suc)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NA) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>	Октаедр	0,21802	0,2091 (X = O Suc); 0,21353 (X = Ow)
[Zn(NA)(p-НО-cinn) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	Викривлений октаедр	0,2083	0,2009; 0,2099; 0,2549 (X = O cinn); 0,2091; 0,2064 (X = Ow)
[Zn(NA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](diphen)	Викривлений октаедр	0,21032	0,20490; 0,20688 (X = O)

## Кобальт - нікотинамід

Структура сполуки  $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  складається з катіонів транс-тетрааквабіс(нікотинамід)кобальт(II), хлорид-аніонів та молекул води, що утворюють тривимірну сітку (рис. 3.19). Водневі зв'язки зумовлюють будову структури. Атом кобальту знаходиться у центрі викривленого октаедра з чотирма молекулами води в екваторіальних позиціях. Нікотинамідні молекули координовані до кобальту через атоми азоту піридинових кілець, що приймають заслінну конфігурацію.

В елементарній комірці структури  $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{Val})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  містяться димерні комплекси, в яких атоми Co об'єднані потрійними містками – атомами кисню двох бідентатно-місткових валератних аніонів та молекули  $\text{H}_2\text{O}$ . Крім того, в оточення кожного атома Co входять два піридинові атоми азоту від двох нікотинамідних лігандів і атом кисню монодентатно координованого валератного ліганду. Координовані атоми створюють навколо кожного із центральних атомів октаедричне оточення (рис. 3.20).

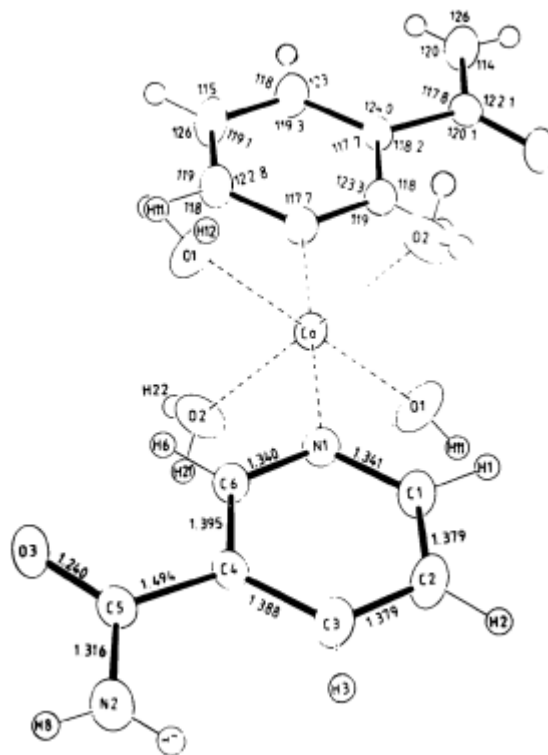
Комплекс сукцинату кобальту з нікотинамідом  $\{[\text{Co}(\mu\text{-Suc})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  ізоструктурний аналогічному комплексу цинку.

Сполука  $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Pht}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  побудована за катіон-аніонним типом (рис. 3.21). В елементарній комірці містяться катіони  $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , аніони  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]^{2-}$  та молекули кристалізаційної води, об'єднані водневими зв'язками. Атом Co знаходиться в злегка викривленому трансоктаедричному оточенні з двох атомів азоту нікотинамиду і чотирьох атомів кисню молекул води. Координація нікотинамідних лігандів, як завжди, монодентатна через піридиновий атом азоту.

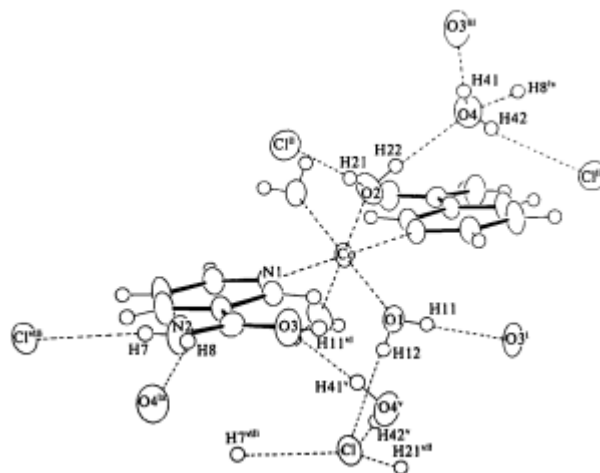
У комплексі  $[\text{Co}(\text{NA})(\text{Dpc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Dpc – дипіколінат, або піридин-2,6-дикарбоксилат) іон кобальту(II) зв'язаний з дипіколінат-аніоном через піридиновий азот і один атом кисню кожної карбоксильної групи, два акваліганди та піридиновий азот нікотинамиду, утворюючи викривлену октаедричну геометрію (рис. 3.22).

Будова  $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{saccharinate})_2$  розглянута у розділі про нікель.





а)



б)

Рис. 3.19. Структура  $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : а – комплексний катіон, б – молекула

У табл. 3.3 представлені координаційні поліедри та довжини зв'язків з донорними атомами у комплексах кобальту з нікотинамідом.

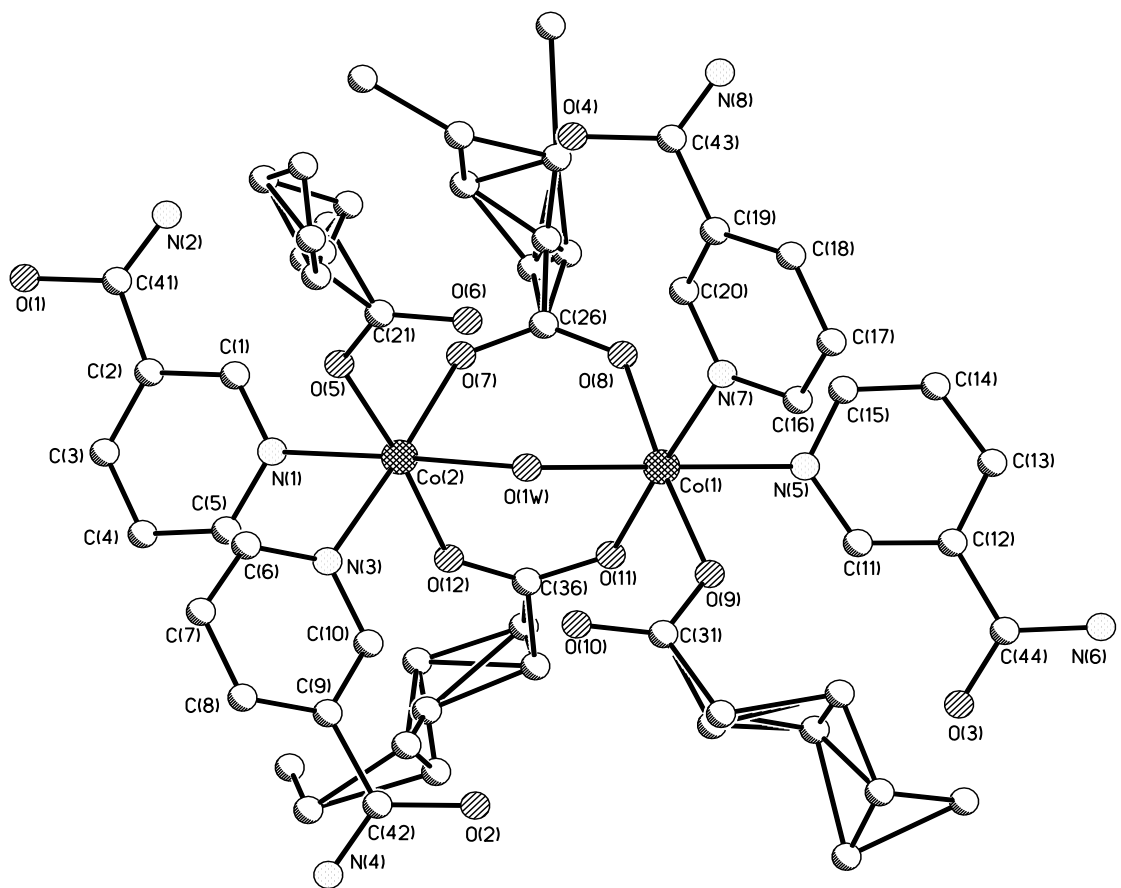


Рис. 3.20. Будова димерного комплексу  $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{Val})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

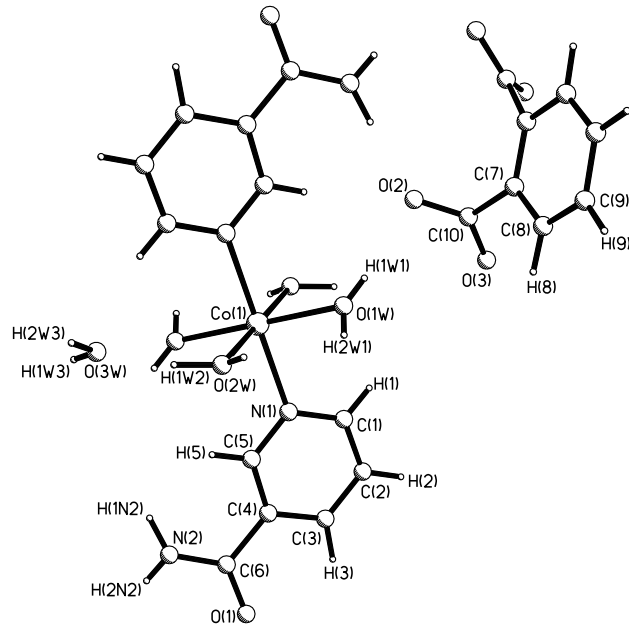


Рис. 3.21. Структурні компоненти кристалу  $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{PhT}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

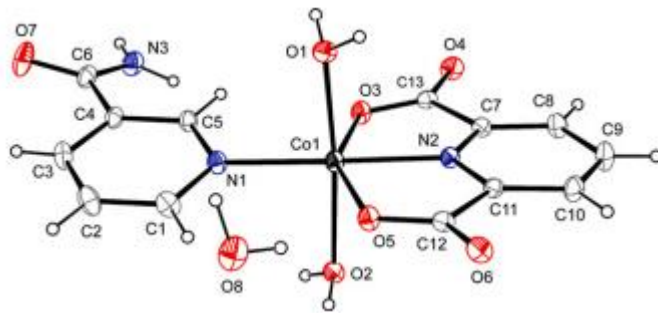


Рис. 3.22. Молекулярна структура  $[\text{Co}(\text{NA})(\text{Dpc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Таблиця 3.3. Стереохімія комплексів кобальту з нікотинамідом

Комплекс	Поліедр	Co–N, нм	Co–O, нм
$[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Викривлений октаедр (транс)	0,2156	0,2087; 0,2088
$[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{Val})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Викривлений октаедр (транс)	0,2137-0,2200	0,2002-0,2176
$\{[\text{Co}(\mu\text{-Suc})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Октаедр	0,21674	0,20864 (X = O Suc); 0,21157 (X = Ow)
$[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Pht}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Викривлений октаедр (транс)	0,2159	0,2115; 0,2090
$[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{diphen})$	Викривлений октаедр	0,21556	0,20722; 0,21004
$[\text{Co}(\text{NA})(\text{Dpc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Викривлений октаедр	0,2087 (NA); 0,2026 (Dpc)	0,2092-0,2208
$[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{saccharinate})_2$	Октаедр	0,2160	0,2066; 0,2141

## Нікель – нікотинамід

Кристали  $[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{Benz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  побудовані з октаедричних молекулярних комплексів (рис. 3.23). Атом Ni координований двома атомами O бензоат-аніонів, двома атомами N молекул нікотинаміду, координованих монодентатно, і двома атомами O молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Молекула води утворює внутрішньомолекулярний зв'язок з некоординованим атомом O(3) бензоат-аніону, який замикає шестичленний H-гетероцикл.

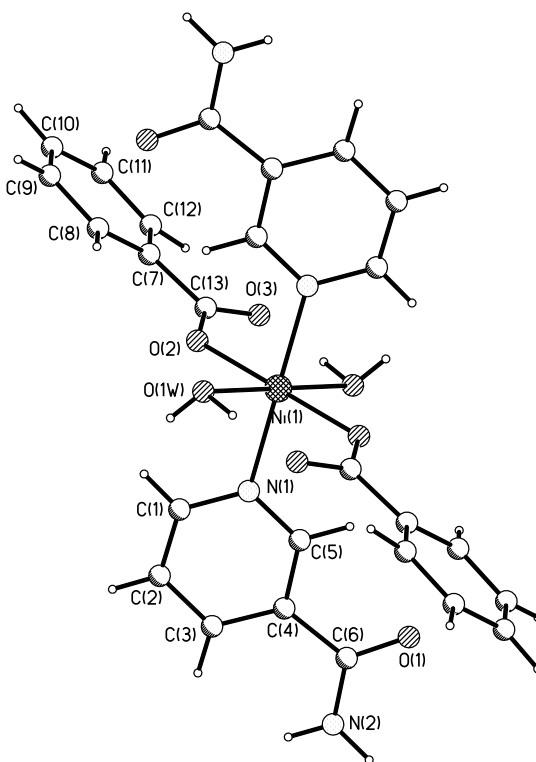


Рис. 3.23. Будова комплексу  $[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{Benz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Комплекс сукцинату нікелю  $\{[\text{Ni}(\text{NA})_2(\mu\text{-Suc})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{O}\}_n$  є 1D-координаційним полімером, в якому іон  $\text{Ni}(\text{II})$  знаходиться в октаедричній геометрії з двома сукцинатними, двома нікотинамідними та двома аквалігандами. Нікотинамід зв'язаний через азот, тоді як сукцинатний ліганд зв'язує мітками металеві центри через карбоксилатні групи (рис. 3.24).

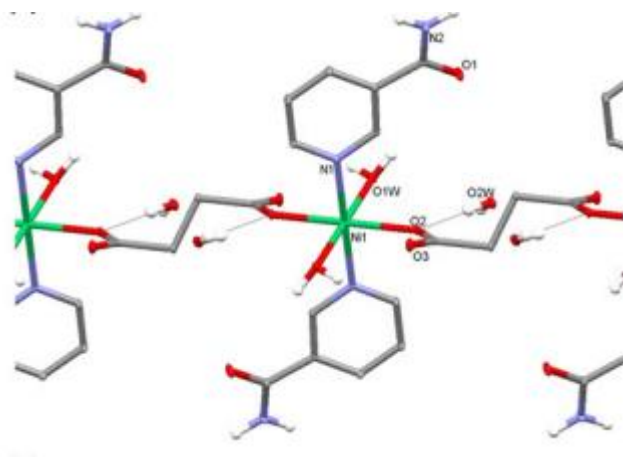


Рис. 3.24. Фрагмент одновимірного ланцюга  $\{[\text{Ni}(\text{NA})_2(\mu\text{-Suc})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{O}\}_n$

У комплексі  $[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](1,5\text{-Nds}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  атом нікелю координований двома атомами азоту двох монодентатних молекул нікотинаміду та чотирма атомами кисню молекул води. Координаційний поліедр нікелю – трохи викривлений октаедр (рис. 3.25).

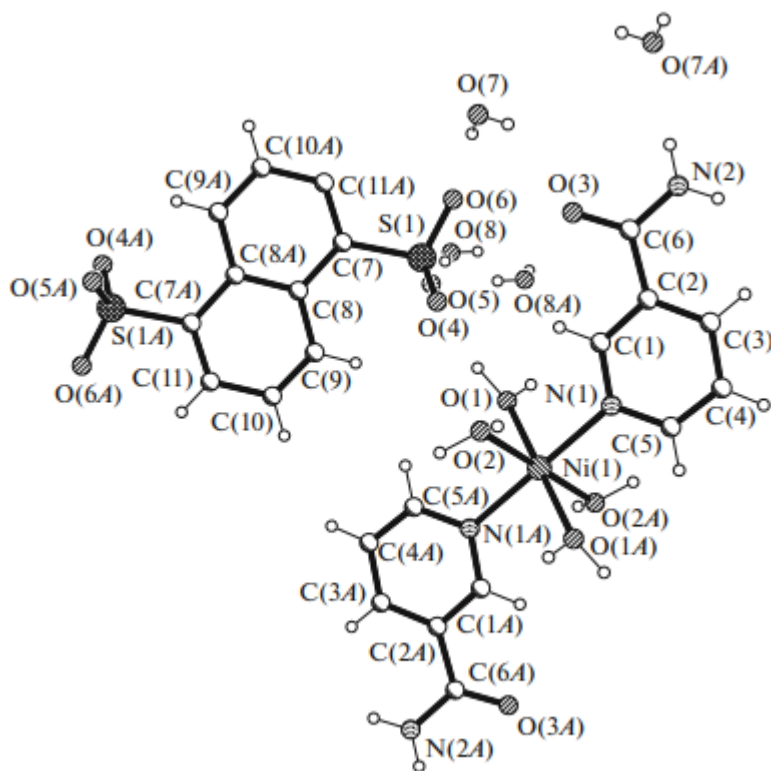


Рис. 3.25. Структурна одиниця комплексу  $[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](1,5\text{-Nds}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

У комплексі  $[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{saccharinate})_2$ , ізоструктурному відповідному комплексу кобальту, октаедрично оточений атом металу координується двома монодентатними нікотинамідними лігандами через азот кільця і чотирма молекулами води з утворенням дискретних структурних одиниць  $[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , який захоплює зверху та знизу два сахаринатних іони, кожен через три водневі зв'язки: два водневі зв'язки між двома аквалігандами та азотом кільця та карбонільним атомом кисню та одна між амідним азотом нікотинамідного ліганду та карбонільним киснем (рис. 3.26).

У табл. 3.4 представлені координаційні поліедри та довжини зв'язків з донорними атомами у комплексах нікелю з нікотинамідом.

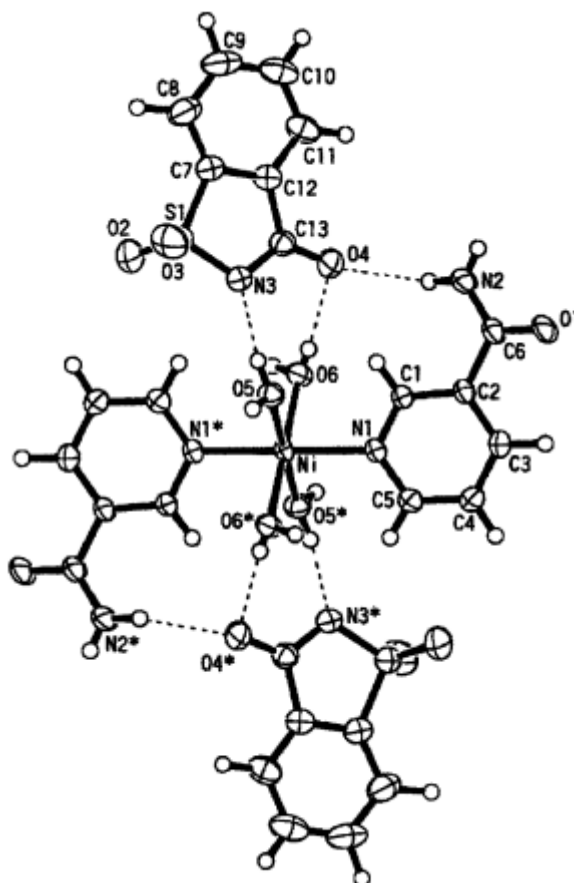


Рис. 3.26. Молекулярна структура  $[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{saccharinate})_2$

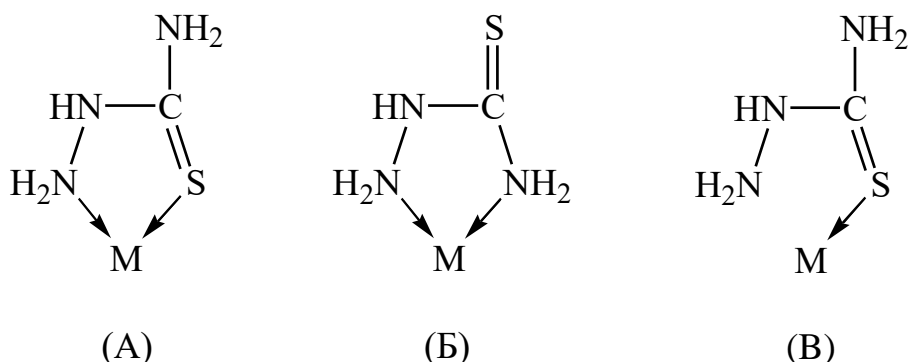
Таблиця 3.4. Стереохімія комплексів нікелю з нікотинамідом

Комплекс	Поліедр	Ni–N, нм	Ni–O, нм
$[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{Benz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Октаедр	0,2091	0,2066(Benz <sup>-</sup> ); 0,2110(H <sub>2</sub> O)
$\{[\text{Ni}(\text{NA})_2(\mu\text{-Suc})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Октаедр	0,21128	0,20645(Suc <sup>2-</sup> ); 0,20862(H <sub>2</sub> O)
$[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](1,5\text{-Nds}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Викривлений октаедр	0,2123	0,2060; 0,2054
$[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{saccharinate})_2$	Октаедр	0,2107	0,2046



### 3.2. Тіосемікарбазидні комплекси

Тіосемікарбазид є амбідентатним лігандом, здатним при координації утворювати п'ятичленні металоцикли або зв'язуватися монодентатно через сірку:



Завдяки великій стійкості п'ятичленних циклів, а також відносно високій міцності зв'язку 3d-метал - сірка, тіосемікарбазид може вступати в комплексоутворення з широким колом солей. Різні можливі способи координації тіосемікарбазиду до центрального атома призводять до широкого спектру сполук з індивідуальними структурами.

#### Нікель – тіосемікарбазид

Найбільша різноманітність тіосемікарбазидних комплексів спостерігається для нікелю(II): різні співвідношення метал: ліганд, неоднаковий вміст зв'язаної води, ізомерія. Для нікелю(II) відомі сполуки з однією, двома та трьома молекулами тіосемікарбазиду. У комплексах з двома молекулами тіосемікарбазиду переважна плоско-квадратна координація центрального атома нікелю, тоді як три молекули тіосемікарбазиду зазвичай утворюють по-різному викривлені октаедричні координації.

Для комплексу  $[\text{Ni}(\text{TSC})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  у координаційному октаедрі атома Ni трійки координованих атомів азоту та сірки знаходяться у взаємно перпендикулярних площинах, визначаючи транс-меридіональний ізомер (рис. 3.27).

Комплекс нітрату нікелю з тіосемікарбазидом  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2](\text{NO}_3)_2$  існує у двох формах, цис-і транс-плоскоквадратні (рис. 3.28). Для аналогічного дигідрату  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  нікель координований транс-октаедрично двома атомами сірки, двома атомами гідразинового азоту та двома молекулами води (рис.3.29).

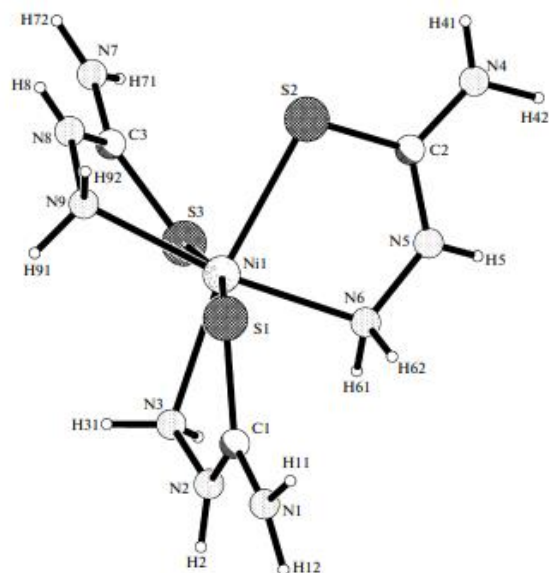


Рис. 3.27. Октаедричний комплекс у структурі  $[\text{Ni}(\text{TSC})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

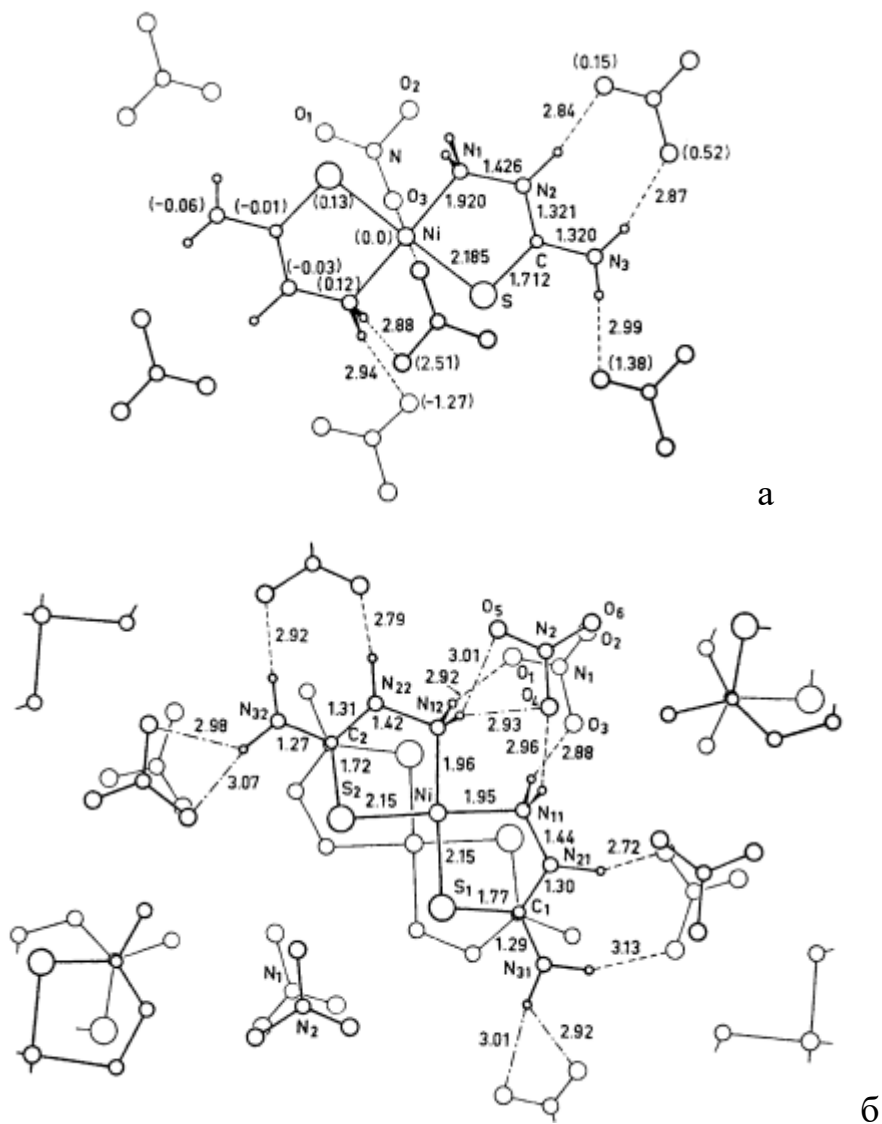


Рис. 3.28. Структура комплексів  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2](\text{NO}_3)_2$ : а - транс, б – цис

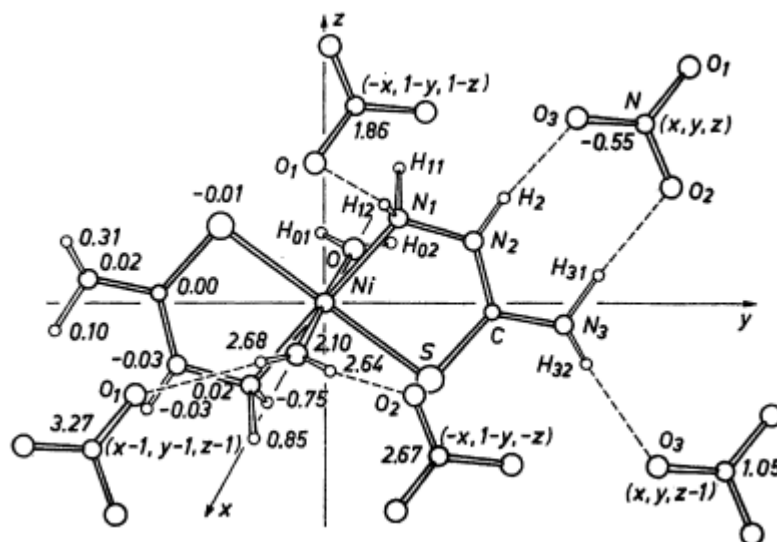


Рис. 3.29. Структура комплексу  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$

Цис- та транс-плоскоквадратні комплекси реалізуються і для сульфатної сполуки  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2]\text{SO}_4$  (рис.3.30).

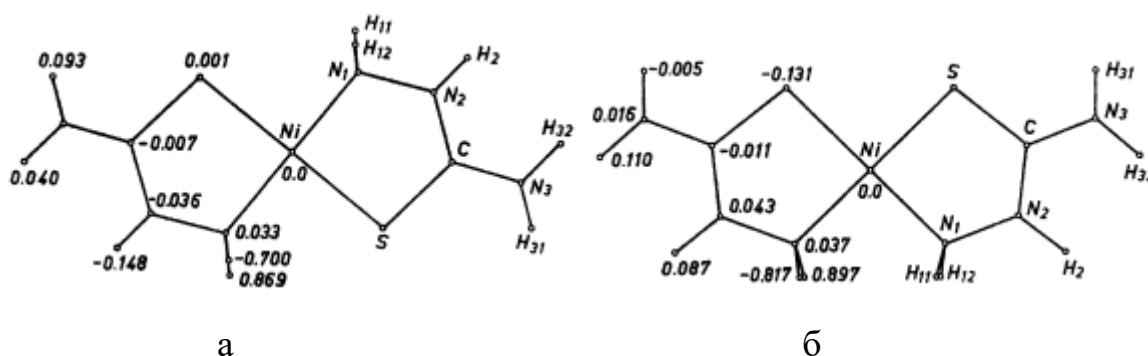


Рис.3.30. Структура комплексів  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2]\text{SO}_4$ : а - транс, б – цис

У сполуці  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2](\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  взаємодія між п'ятичленими металоциклами комплексів призводить до утворення супрамолекулярних ансамблів. Супрамолекулярні ланцюжкові ансамблі разом з аніонами  $\text{SO}_4^{2-}$  об'єднані водневими зв'язками з координованими тіосемікарбазидними лігандами, утворюючи плоскі шари (рис. 3.31).

У тригідраті також комплексний іон має транс-плоскоквадратну структуру, а молекули води не координовані з іоном нікелю (рис. 3.32).

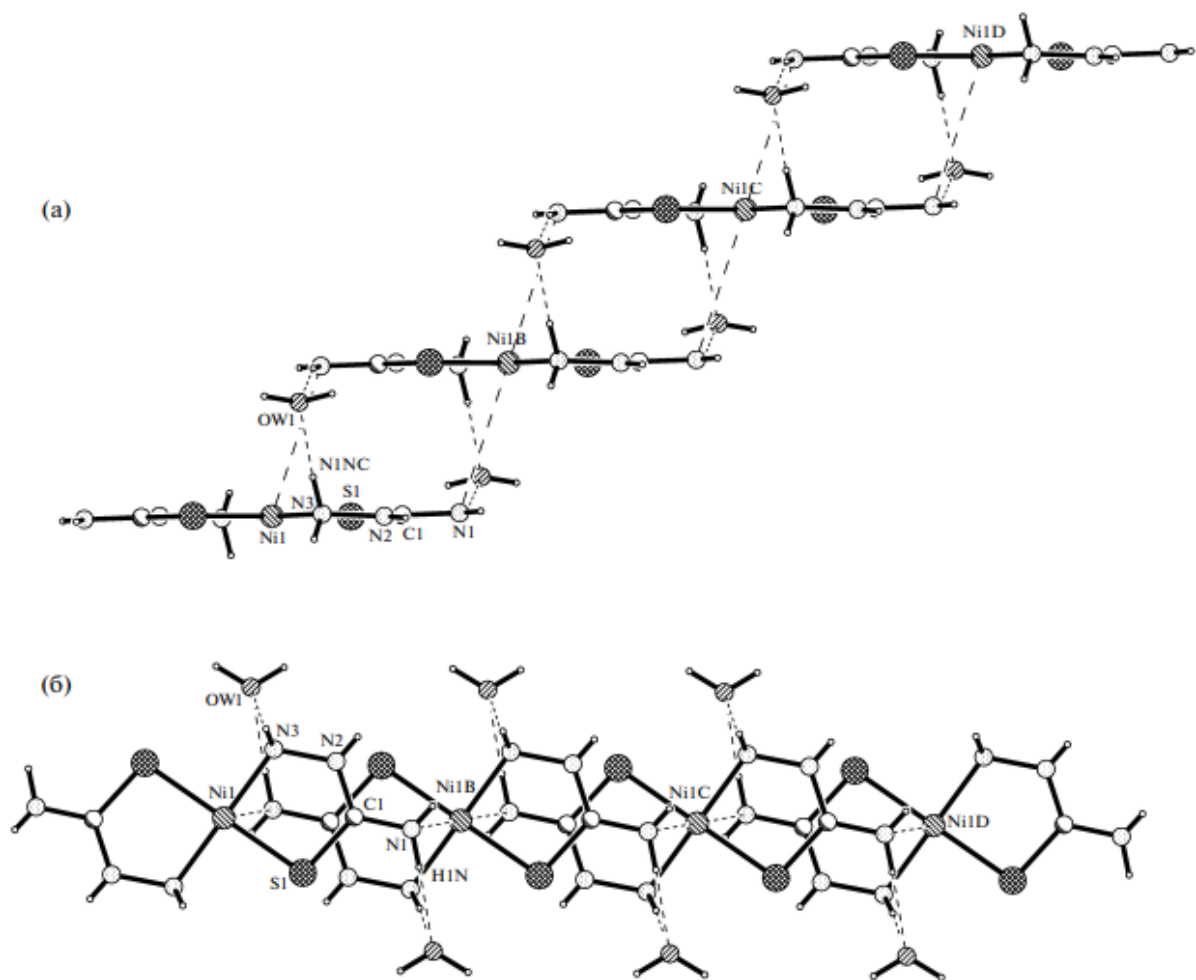


Рис. 3.31. Будова ланцюжка катіонних комплексів у кристалі  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2](\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : дві взаємно перпендикулярні проекції (а, б).

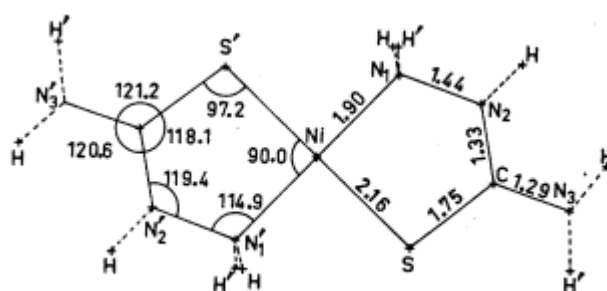


Рис. 3.32. Довжини зв'язків (Å) та валентні кути (град) у комплексному катіоні комплексу  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2](\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ціанідний комплекс  $[\text{Ni}(\text{TSC})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  має склад 1 : 1 і плоскочватратну геометрію (рис. 3.33). Найближче оточення утворюють атоми сірки та азоту тіосемікарбазиду та два атоми вуглецю ( $\text{Ni}-\text{C}$  0,1838 нм) ціанідних груп.

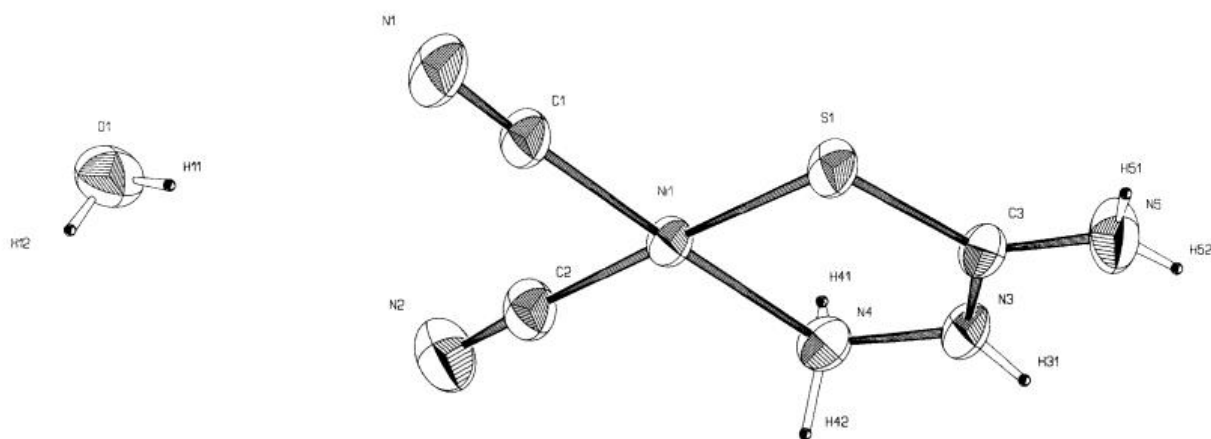


Рис. 3.33. Структурна одиниця комплексу  $[\text{Ni}(\text{TSC})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

У тіоціанатному комплексі  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2(\text{NCS})_2]$  атом нікелю октаедрично координований двома молекулами тіосемікарбазиду (через атоми гідразинового азоту та сірки) та двома тіоціанат-іонами (через атоми азоту) (рис. 3.34).

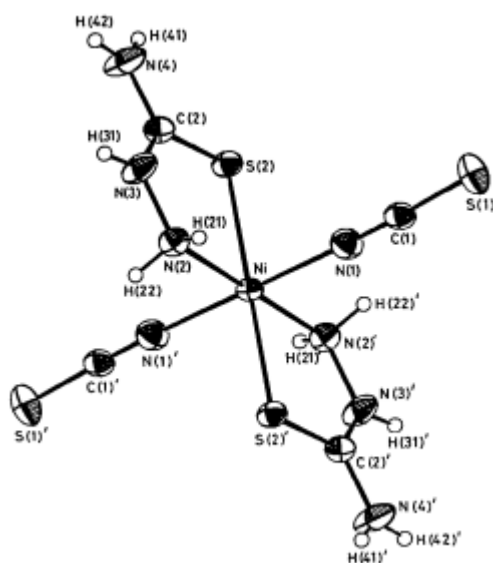


Рис. 3.34. Структура комплексу  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2(\text{NCS})_2]$

Комплекс малонату нікелю складається з трохи викривлених цис-квадратних катіонів  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2]^{2+}$  та комплексних аніонів  $[\text{Ni}(\text{Malon})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ . В аніонах малонатні групи бідентатно-хелатно координовані з утворенням шестичленних неплоских хелатних кілець. Координація центрального атома в аніон доповнюється до октаедра двома молекулами води (рис. 3.35).

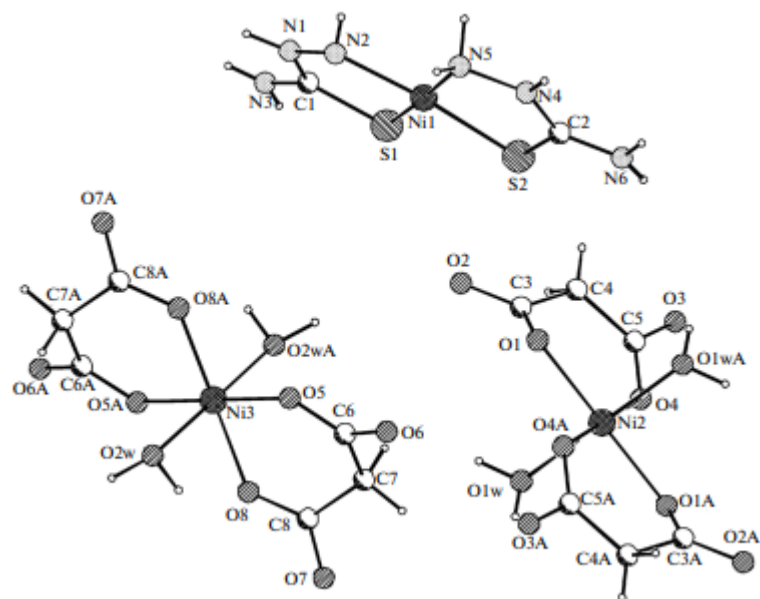


Рис. 3.35. Конфігурація комплексного катіону  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2]^{2+}$  та комплексного аніону  $[\text{Ni}(\text{Malon})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  у структурі комплексу малонату нікелю

У комплексі малеату нікелю з тіосемікарбазидом атом нікелю координований атомами N і S двох тіосемікарбазидних лігандів та атомами кисню двох молекул води у формі викривленого октаедра (рис. 3.36).

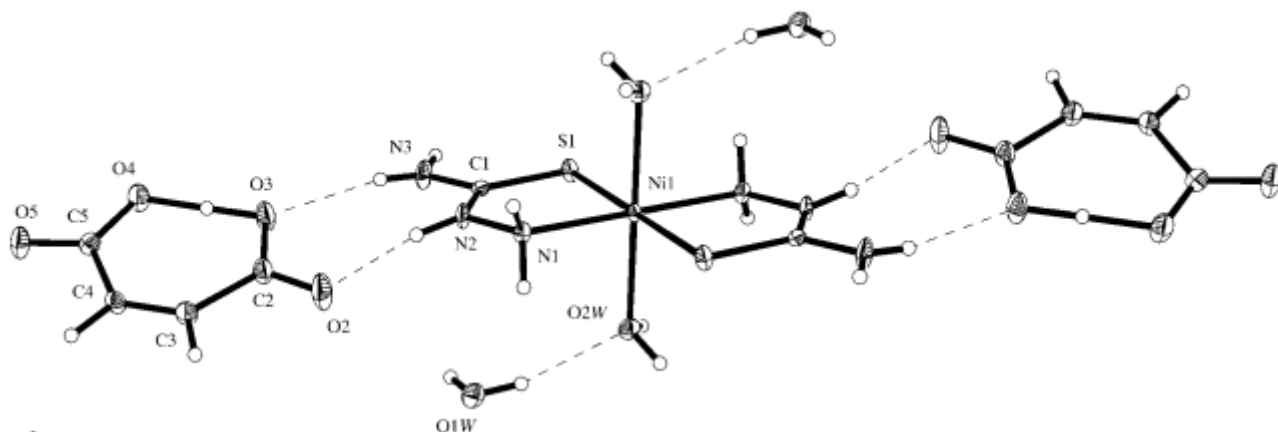


Рис. 3.36. Структура комплексу малеату нікелю  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Для ізомерного малеату фумарату структура аналогічна, але відсутні молекули кристалізаційної води (рис. 3.37).

Для терефталату нікелю (сіль 1,4-бензолдикарбонової кислоти)  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2][\text{tere}]$  структура плоско-квадратна, внутрішньохелатний кут  $88.1^\circ$  (рис. 3.38).

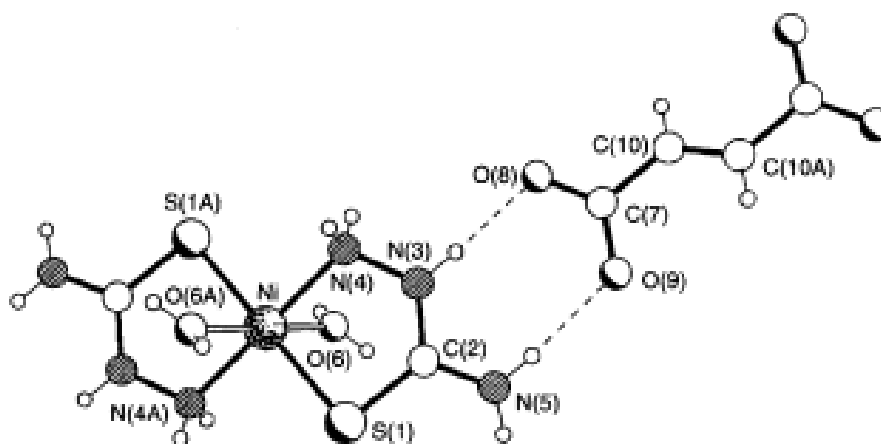


Рис. 3.37. Структура комплексу фумарату нікелю  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2$

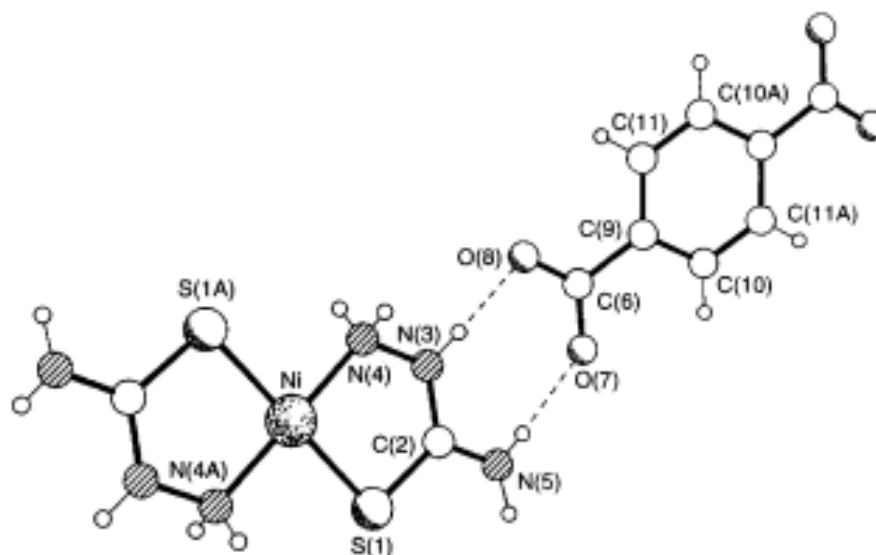


Рис. 3.38. Структура комплексу терефталату нікелю  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2][\text{tere}]$

У плоскому двозрядному катіонному комплексі  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2](\text{HSal})_2$  атом металу координований бідентатно-хелатно (N, S) двома тіосемікарбазидними лігандами з утворенням плоских п'ятичленних металоциклів і близькою до квадратної конфігурацією атома металу (внутрішньохелатний кут  $88.66^\circ$ ) (рис. 3.39).

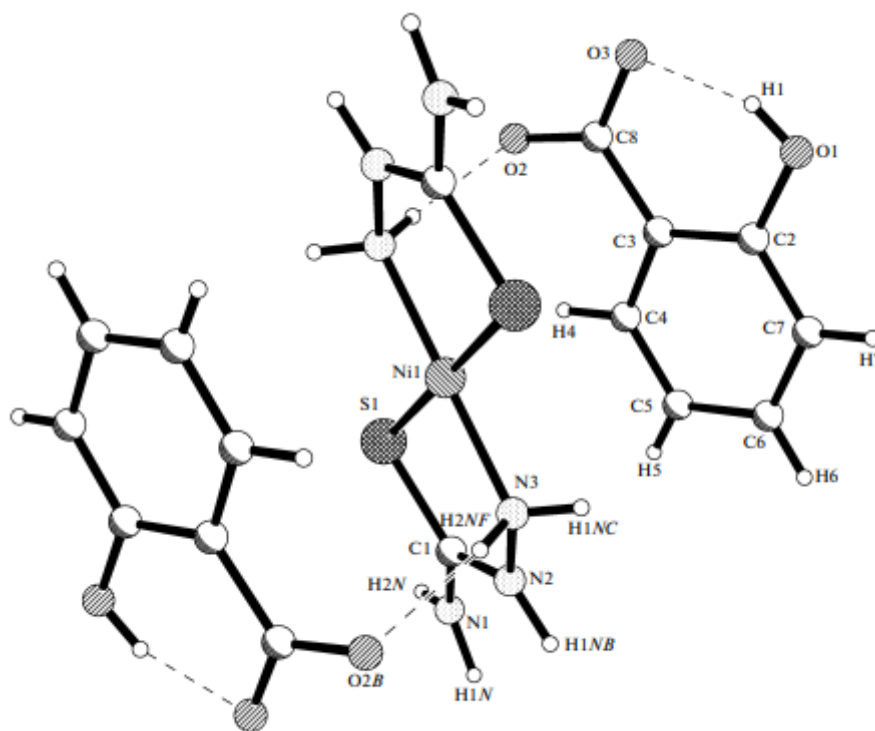


Рис. 3.39. Загальний вигляд супермолекули  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2](\text{HSal})_2$

У сполуці  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2](1,5\text{-Nds}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $1,5\text{-Nds}^{2-}$  - аніон двічі депротонованої 1,5-нафталіндисульфокислоти) атом нікелю координований у плоскій транс-конфігурації (рис. 3.40).

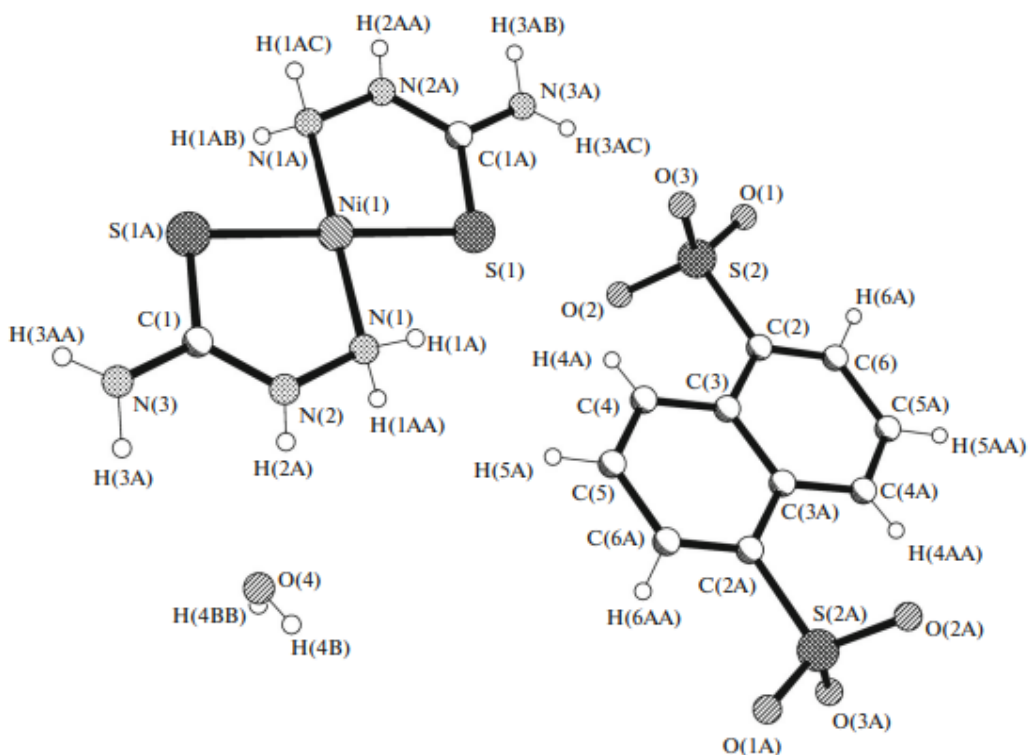
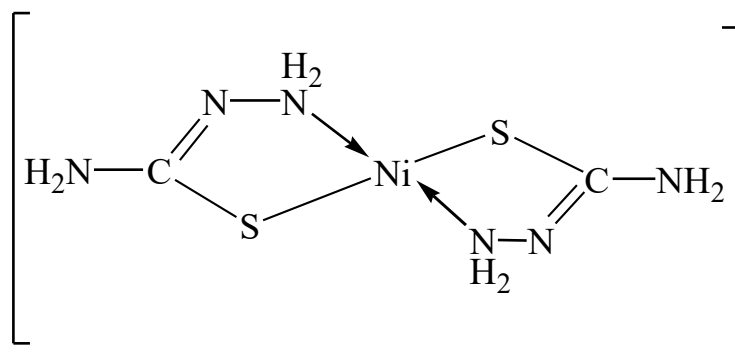


Рис. 3.40. Структура комплексу  $[\text{Ni}(\text{TSC})_2](1,5\text{-Nds}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Для комплексу з депротонованим тіосемікарбазидом  $\text{Ni}(\text{TSC-H})_2$ , де катіон відсутній, структура також плоскочвдратна з внутрішньохелатним кутом  $81,7^\circ$ :



У табл. 3.1 представлені координаційні поліедри та довжини зв'язків з донорними атомами у комплексах нікелю з тіосемікарбазидом.

Таблиця 3.1. Стереохімія комплексів нікелю з тіосемікарбазидом

Комплекс	Поліедр	Ni-S, нм	Ni-N, нм	Ni-O, нм
$[\text{Ni}(\text{TSC})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Октаедр (транс)	0,2411; 0,2408; 0,2440	0,2124; 0,2108; 0,2092	
$[\text{Ni}(\text{TSC})_2](\text{NO}_3)_2$	Плоский квадрат (транс)	0,2185	0,1920	
	Плоский квадрат (цис)	0,2150	0,1945; 0,1964	
$[\text{Ni}(\text{TSC})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$	Октаедр (транс)	0,2411	0,2059	0,2123
$[\text{Ni}(\text{TSC})_2]\text{SO}_4$	Плоский квадрат (транс)	0,2169	0,1926	
	Плоский квадрат (цис)	0,2149	0,1930	
$[\text{Ni}(\text{TSC})_2](\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Плоский квадрат (транс)	0,2157	0,1913	
$[\text{Ni}(\text{TSC})_2](\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Плоский квадрат (транс)	0,216	0,190	

$[\text{Ni}(\text{TSC})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Плоский квадрат	0,2169	0,1923	
$[\text{Ni}(\text{TSC})_2(\text{NCS})_2]$	Октаедр (транс)	0,2429	0,2093(TSC), 0,2071(NCS)	
$[\text{Ni}(\text{TSC})_2][\text{Ni}(\text{Malon})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Катион – плоский квадрат (цис)	0,2144; 0,2150	0,1924; 0,1912	
	Анион – октаедр			0,2003- 0,2046 (малонат); 0,2113; 0,2122 (H <sub>2</sub> O)
$[\text{Ni}(\text{TSC})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{maleat})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Викривлений октаедр (транс)	0,23627	0,20747	0,21666
$[\text{Ni}(\text{TSC})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{fumarat})_2$	Октаедр (транс)	0,22401	0,2093	0,2064
$[\text{Ni}(\text{TSC})_2][\text{tere}]$	Плоский квадрат (транс)	0,2170	0,1901	
$[\text{Ni}(\text{TSC})_2](\text{HSal})_2$	Плоский квадрат (транс)	0,2183	0,1905	
$[\text{Ni}(\text{TSC})_2](1,5\text{-Nds}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Плоский квадрат (транс)	0,21770	0,1911	
$\text{Ni}(\text{TSC-H})_2$	Плоский квадрат (транс)	0,2155	0,1911	

## Мідь – тіосемікарбазид

У сполуці  $[\text{Cu}(\text{TSC})\text{Cl}_2]$  (рис. 3.41) молекула тіосемікарбазиду виступає як бідентатний ліганд, координований через тійний атом сірки та термінальний атом азоту гідразинової групи до одного і того ж самого акцепторного центру  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Обидва атоми хлору також координовані. Чотири координовані атоми суттєво відхиляються від плоского квадрата, п'ятичленне хелатне кільце також неплоске. Кожен атом міді також дуже слабо зв'язаний із двома сусідніми атомами сірки. Таким чином, атом сірки знаходиться у викривлено-октаедричному оточенні, в якому атоми сірки є містками між хелатними одиницями і кожен координований із трьома іонами  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

У комплексі  $[\text{Cu}(\text{TSC})_2\text{SO}_4]$  атом міді має КЧ 5 і молекули тіосемікарбазиду зв'язані в цис-конфігурації, два атоми сірки і два гідразинові атоми азоту утворюють вершини квадратної піраміди (рис. 3.42). Вершину піраміди займає атом кисню сульфатної групи, яка поводить себе як монодентатний ліганд. У комплексі  $[\text{Cu}(\text{TSC})_2(\text{NO}_3)_2]$  атом міді знаходиться в тетрагональному оточенні. Дві молекули тіосемікарбазиду хелатовані в транс-конфігурації з утворенням близького до квадратного угруповання, до КЧ 6 її доповнюють два атоми кисню двох транс-нітратних груп, які відносно слабо пов'язані з міддю. У сульфатному комплексі зв'язок Cu-S коротший, а Cu-N довший, ніж у нітратному.

У комплексі  $[\text{Cu}(\text{TSC})_2(\text{SCN})_2]$ , отриманому при взаємодії тіосемікарбазиду з цистеїнатом міді, координаційний поліедр є плоским квадратом, доповненим до біпіраміди (рис. 3.43). Структурними одиницями комплексу є катіони  $[\text{Cu}(\text{TSC})_2]^{2+}$  та аніони  $\text{SCN}^-$ , зв'язані водневими зв'язками, електростатичними та  $\pi$ - $\pi$ -стекинговими взаємодіями.

Комплекс  $[\text{Cu}(\text{TSC})_2](\text{HSal})_2$  ізоструктурний аналогічній сполуці нікелю (рис. 3.39).

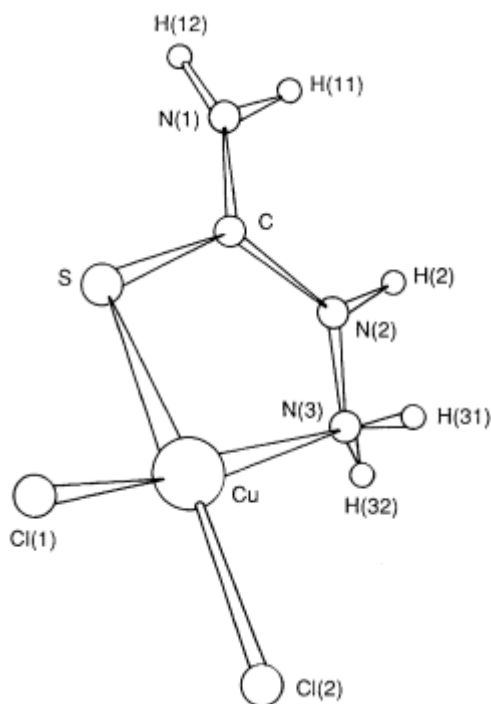


Рис. 3.41. Структура  $[\text{Cu}(\text{TSC})\text{Cl}_2]$

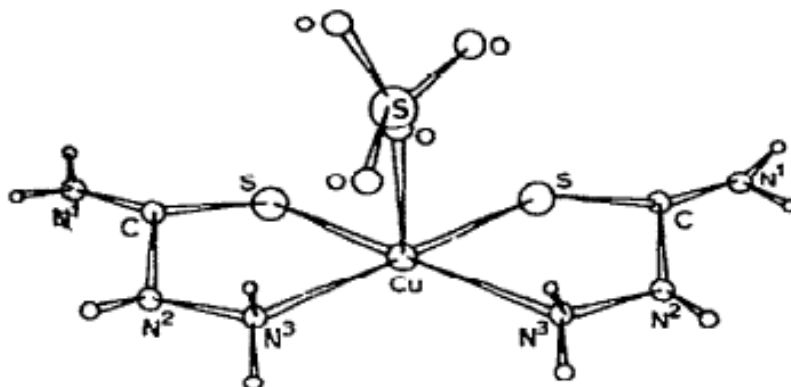


Рис. 3.42. Структура  $[\text{Cu}(\text{TSC})_2\text{SO}_4]$

Кристали  $[\text{Cu}(\text{TSC})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$  побудовані з двозарядних катіонів  $[\text{Cu}(\text{TSC})_2]^{2+}$  та аніонів  $(\text{H}_2\text{SSal})^-$  монодепротонованих по сульфатному фрагменту 5-сульфосаліцилової кислоти. Координаційний квадрат атома Cu доповнюється до витягнутої тетрагональної біпіраміди (4+2) зв'язками Cu-O сульфосаліцилат-аніону. За додаткової участі водневих зв'язків формується нейтральна супермолекула  $[\text{Cu}(\text{TSC})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$ , яка є основною будівельною одиницею кристалу (рис. 3.44).

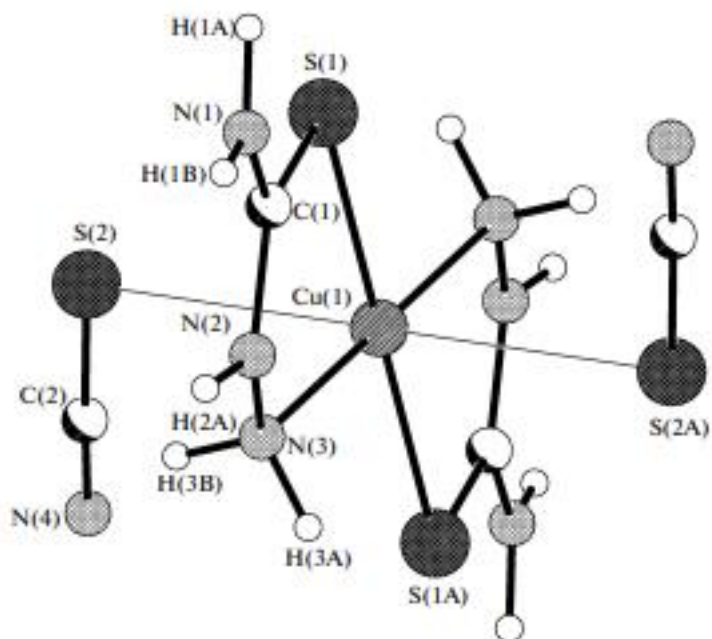


Рис. 3.43. Супрамолекулярний комплекс тіоціанату міді(II) з тіосемікарбазидом

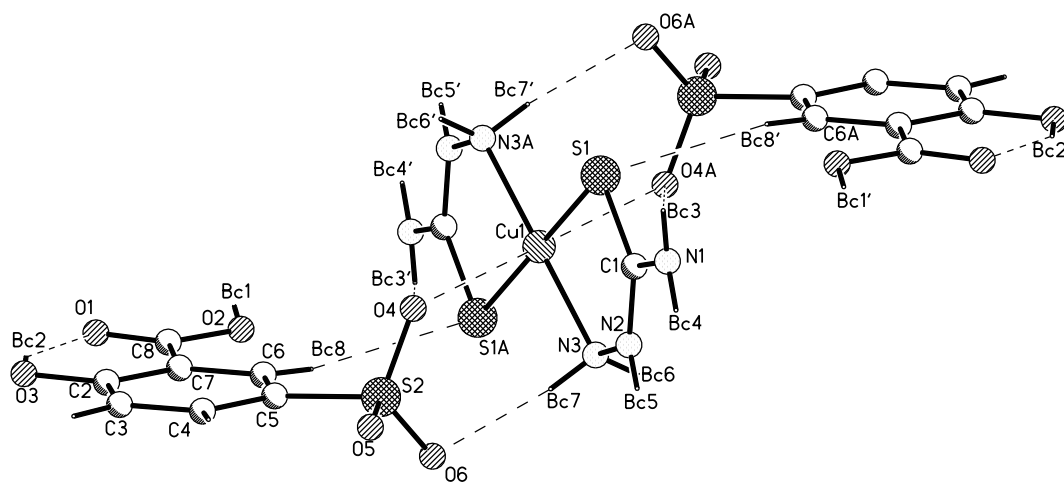


Рис. 3.44. Будова супермолекули в  $[\text{Cu}(\text{TSC})_2(\text{H}_2\text{SSal})_2]$

У сполучі  $[\text{Cu}(\text{TSC})_2](1,5\text{-Nds})$  атом міді координований по вершинах квадрату двома атомами сірки та двома атомами азоту двох бідентатно-хелатних молекул тіосемікарбазиду (рис. 3.45).

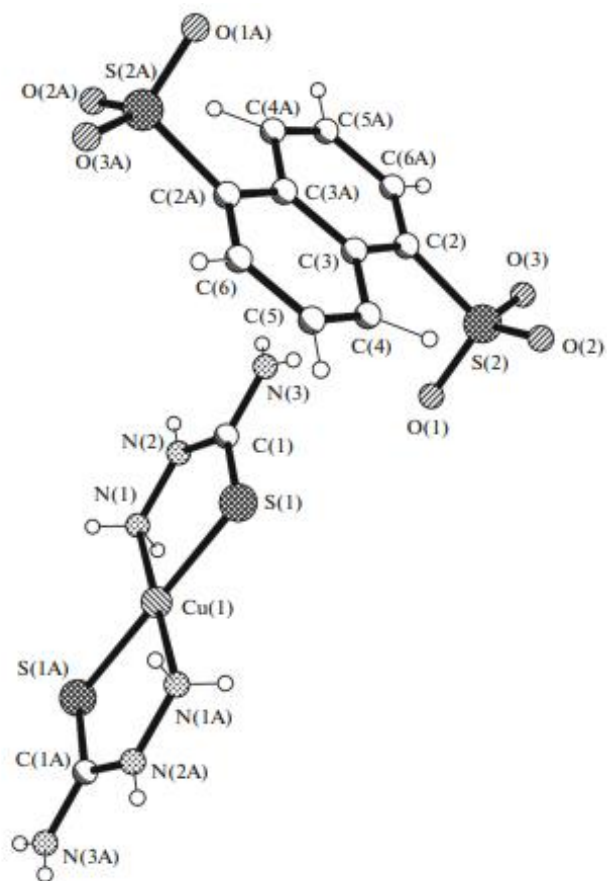


Рис. 3.45. Структура комплексу  $[\text{Cu}(\text{TSC})_2](1,5\text{-Nds})$

У табл. 3.2 представлені координаційні поліедри та довжини зв'язків з донорними атомами у комплексах міді з тіосемікарбазидом.

Таблиця 3.2. Стереохімія комплексів міді з тіосемікарбазидом

Комплекс	Поліедр	Cu–S, нм	Cu–N, нм	Cu–X, нм
[Cu(TSC)Cl <sub>2</sub> ]	Викривлений октаедр	0,2266	0,2002	0,2242; 0,2272 (X = Cl)
[Cu(TSC) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Тетрагонально викривлений октаедр	0,2286	0,2001	0,2773 (X = O)
[Cu(TSC) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	Квадратна піраміда	0,2259; 0,2266	0,2031	0,234 (X = O)
[Cu(TSC) <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub> ]	Біпіраміда (транс)	0,2303	0,2002	0,3015 (X = S)
[Cu(TSC) <sub>2</sub> ](HSal) <sub>2</sub>	Плоский квадрат (транс)	0,2271	0,2003	
[Cu(TSC) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> SSal) <sub>2</sub>	Витягнута тетрагональна піраміда (4+2)	0,2275	0,2013	0,2810 (X = O)
[Cu(TSC) <sub>2</sub> ](1,5-Nds)	Плоский квадрат (транс)	0,22663	0,2001	

### Контрольні запитання та завдання

1. Які потенційні донорні центри має молекула нікотинаміду?
2. Наведіть приклади комплексів, де нікотинамід а) є монодентатним, б) діє як бідентатний містковий ліганд.
3. Наведіть приклади нікотинамідних комплексів міді та цинку, де аніони знаходяться а) у внутрішній сфері, б) у зовнішній сфері. Спробуйте пояснити причини такої різниці.
4. Наведіть приклади нікотинамідних комплексів з бідентатно-містковими карбоксилатними групами.
5. Чим відрізняються функції фталат-аніона у нікотинамідних комплексах міді та кобальту?

6. Які типи координації можливі для тіосемікарбазиду?
7. Назвіть можливі координаційні поліедри для тіосемікарбазидних комплексів нікелю з КЧ 4 та КЧ 6.
8. Які координаційні поліедри можливі для тіосемікарбазидних комплексів міді залежно від аніона?
9. Наведіть приклади тіосемікарбазидних комплексів міді та нікелю із сульфат-аніонами.
10. Чим відрізняються функції нітрат-аніону в тіосемікарбазидних комплексах міді та нікелю? Як це впливає на координаційний поліедр?



## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Скопенко В.В., Савранський Л.І. Координаційна хімія. Київ : Либідь, 1997. 336 с.
2. Голуб А.М., Скопенко В.В. Основи координаційної хімії. Київ : Вища школа, 1977. 304 с.
3. Скопенко В.В., Зуб В.Я. Координаційна хімія (практикум). К.: Київський університет, 2002.
4. Скопенко В.В., Григорьева В.В. Координационная химия. Киев : Вища школа, 1984. 232 с.
5. Стародуб В.О., Берзеніна О.В., Стародуб Т.М., Штеменко О.В. Хімія координаційних сполук. Дніпропетровськ : ДВНЗ УДХТУ, 2016. 286 с.
6. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. 2nd edition. Butterworth-Heinemann, 1997. 1340 p. URL : <https://www.sciencedirect.com/book/9780750633659/chemistry-of-the-elements?via=ihub=>
7. Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 3: Химия переходных элементов. кн. 1. М.: Издательский центр «Академия», 2007. 252 с.
8. Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 3: Химия переходных элементов. кн. 2. М.: Издательский центр «Академия», 2007. 400 с.

Навчальне видання

КОКШАРОВА Тетяна Володимирівна

Стереохімія координаційних сполук d-елементів

Навчально-методичний посібник для студентів спеціальності 102 «Хімія»  
денної та заочної форм навчання

Рівень освіти магістерський

Надруковано в авторській редакції з готового оригінал-макета

Формат 60 x 84/16 Ум. Друк. Арк. 8,14. Тираж 20 прим.

Зам. № 670 (74).

Видавництво і друкарня «Астропринт»

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 373 від 28.05.2003 р.

65091, м. Одеса, вул. Розумівська, 21

Телефон (048)7-855-855; (0482)37-14-25

email: [astro\\_print@ukr.net](mailto:astro_print@ukr.net)

[www.astroprint.ua](http://www.astroprint.ua); [www.stranichka.in.ua](http://www.stranichka.in.ua)

