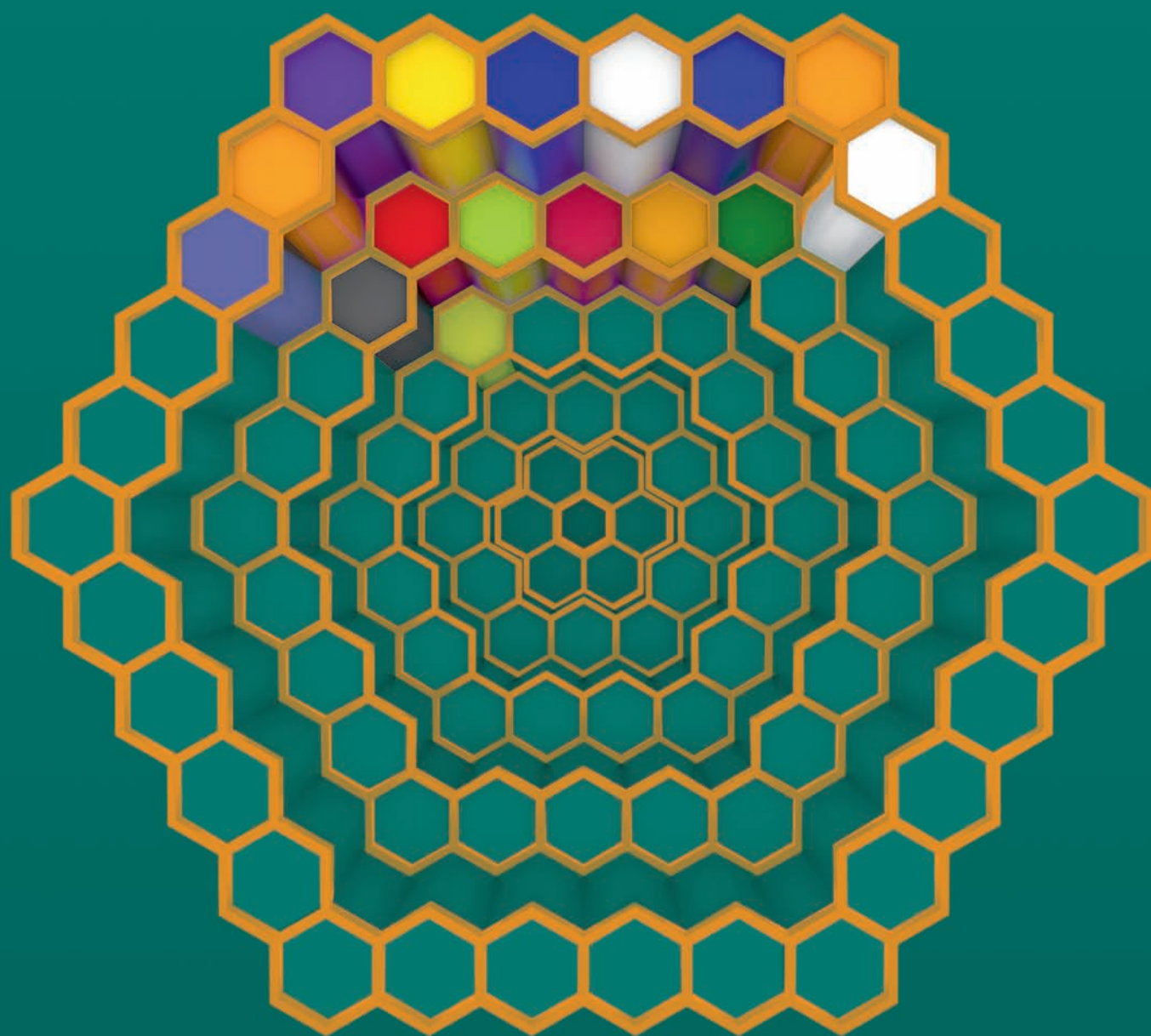




Образовательный центр «Сириус»

XVI Химическая образовательная программа

Тема номера:

Комплексные соединения

Образовательный центр «Сириус»

XVI Химическая образовательная программа

1 – 22 апреля 2025

Издание подготовлено при поддержке Образовательного центра «Сириус»

Научные редакторы:

Андрей Дроздов
Вадим Ерёмин

Редактор:

Максим Андреев

Дизайн-макет и вёрстка:

Денис Ратников

Иллюстрации:

Вероника Ратникова
Вероника Михайлова
Денис Ратников

Фотографии:

Вадим Ерёмин
Варвара Слива
Денис Ратников
Елена Власова
Ярослав Яровой

Авторы статей:

Александр Евсюков
Александр Жиров
Александр Качмаржик
Андрей Дроздов
Буллат Курамшин
Вадим Ерёмин
Виктор Кошлань
Владимир Долженко
Илья Дубинин
Максим Лиханов
Расул Эфендиев

A0 Содержание

6 Химики в Сириусе

7 A1 Вступительное слово

9 A1 Наш почётный гость

11 A2 Конкурс фотографий

14 Олимпиады

15 B1 «Холодный край – горячие сердца!» Финальный этап всероссийской олимпиады по химии 2025 года вблизи Полярного круга

21 B2 Задачи преподавателей

23 B3 Задачи победителей конкурса

27 B4 Задачи учителей КПК

30 Теория

31 C1 Химия комплексных соединений

37 C2 Теории кристаллического поля

47 C3 Инфракрасная спектроскопия

63 C4 Электронные переходы в комплексах

72 Практикум

73 D1 Комплексы, доступные всем

80 Не только о химии

81 E1 Комплексные соединения в филателии

84 Ответы и решения



Вступительное слово

Дорогие друзья!

Шестнадцатая химическая образовательная программа подошла к концу. Незаметно пролетели три апрельские недели, и, хотя природа лишила нас возможности насладиться апрельским теплом, нас согревало общение с вами. Мы всегда старались найти что-то новое и неожиданное даже в самых простых химических экспериментах, разработать нестандартные подходы к решению обычных, на первый взгляд, задач. С вами работали преподаватели, аспиранты и студенты Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Казанского федерального университета, а также педагоги из Санкт-Петербурга. Практико-ориентированные задачи по керамике мы реализовывали вместе с кафедрой художественной керамики РГХПУ имени С. Г. Строганова. Почётным гостем нашей программы стал известный российский химик, академик В. Ю. Кукушкин, выступивший с лекцией о нековалентных взаимодействиях в химии. Наша программа проходила сразу после окончания заключительного этапа всероссийской олимпиады школьников по химии, который в этом году состоялся в Новом Уренгое. И некоторые педагоги нашей программы прилетели в Сириус сразу после окончания олимпиады. И, хотя участники программы в этом году не добрались до заключительного этапа, мы надеемся, что на следующий год это обязательно произойдет. В подготовке к новому олимпиадному сезону вам поможет и свежий выпуск журнала, который вы держите в руках.

Он посвящён химии комплексных соединений. Каждый из вас наверняка легко приведёт примеры комплексных соединений, но вот объяснить, что такое комплекс, уже гораздо сложнее. На лекциях в Московском университете этому понятию дают сразу несколько определений, что свидетельствует о его сложности и в какой-то степени неоднозначности. Действительно, даже кристаллогидраты солей, такие как медный купорос, представляют собой аква-комплексы. Комплексы образованы металлом-комплексобразователем и лигандами, но можем ли мы в качестве центрального атома рассматривать элемент-неметалл, а в роли лигандов гидрид, оксид, сульфид и фосфид-ионы? С современных позиций образование комплексов рассматривают не в рамках метода валентных связей, а с использованием теории кристаллического поля. О том, что представляет собой эта теория, как с её помощью трактуют окраску комплексов переходных металлов, вы узнаете сразу из двух статей, вошедших в этот номер журнала. Среди них особенно хочется отметить статью секретаря всероссийской олимпиады В. Д. Долженко, рассматривающую сложные, выходящие за рамки школьной программы вопросы.

В журнале мы продолжаем знакомить вас и с физико-химическими методами анализа веществ. В этом номере речь идёт об инфракрасной спектроскопии — методе, который активно используется как в органической,

так и в неорганической химии. С его помощью, например, удаётся отличить не только противоионы от координированных лигандов ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), но и определить тип координации сложных лигандов (например, нитро $-\text{NO}_2$ и нитрито $-\text{ONO}$). В статье В. В. Ерёмкина представлены результаты всероссийской олимпиады школьников и приведены некоторые наиболее интересные задания по физической химии. Особенностью заключительного этапа 2025 года стало увеличение числа участников, которое впервые достигло внушительной цифры в 500 человек. А это значит, что у всех школьников, в том числе и у вас, растут шансы попасть на заключительный этап в следующем году. Очень важно поставить перед собой эту цель и стремиться к ней уже сейчас. Дополнительный материал для размышлений об органических лигандах даёт статья, написанная членом жюри всероссийской олимпиады А. Д. Качмаржином специально для нашего журнала.

В разделе «Практикум» вы найдёте не только методики синтеза необычных комплексных соединений, но и интересные размышления, позволяющие переосмыслить и даже разрушить некоторые химические стереотипы. Представлены в журнале и наши традиционные рубрики – подборки задач учащихся,

педагогов и школьных учителей – слушателей курсов повышения квалификации, которые были тематически связаны с программой.

В разделе «Не только о химии» вы познакомитесь с историей химии комплексных соединений, представленной через призму филателии.

Желаем вам успехов в изучении химии и новых олимпиадных побед!

И приятного чтения!

Руководители Химической образовательной программы

А. А. Дроздов, В. В. Ерёмин



Наш почётный гость

Академик Вадим Юрьевич Кукушкин

доктор химических наук, почётный профессор СПбГУ и СПбГТИ,
почётный доктор Universidade de Lisboa и National Taiwan University of Science and Technology.

История химии — это путь от изучения заметных явлений к исследованию тончайших взаимодействий. Если древний кузнец был одним из первых химиков, выбивая молотом нужную структуру металла, то современные исследователи научились работать с невидимыми глазу силами, определяющими мир живого.

Нековалентные взаимодействия — это слабые силы притяжения между молекулами, которые в десятки раз слабее ковалентных связей. Однако именно они управляют важнейшими процессами в природе: белки принимают определённую форму благодаря водородным связям, а ДНК сохраняет свою двойную спираль за счёт водородных связей и стэкинга — особого притяжения между плоскими молекулами. Значимость этих сил — нековалентных взаимодействий — оценили сравнительно недавно, открыв новый взгляд на химию.

Помимо ван-дер-ваальсовых сил и водородных связей, учёные распознали целое семейство неклассических взаимодействий: галогенные, халькогенные, пниктогенные и другие

связи. Например, галогенная связь возникает через «сигма-дырку» — область положительного потенциала на атоме галогена. Эти взаимодействия нашли применение даже в обезвреживании зловонных изоцианидов — «Годзиллы в мире запахов».

Природа давно использует нековалентные силы. Геккон бежит по потолку благодаря миллионам микроскопических щетинок, создающих огромное количество ван-дер-ваальсовых контактов. Йод в гормонах щитовидной железы образует галогенные связи с рецепторами, обеспечивая точное воздействие. А двойная спираль ДНК — настоящий шедевр молекулярного искусства, позволяющий хранить генетическую информацию и точно копировать её.

Будущее химии — не только в мощи ковалентных связей, но и в виртуозной игре на тонких струнах нековалентных взаимодействий, где каждая молекула находит своё место в сложной симфонии жизни. От понимания этих тонких сил зависит создание новых материалов, лекарств и технологий, вдохновлённых самой природой.





Конкурс фотографий



Софья Кривобокова, Н11, Сириус



Ульяна Соловьёва, Н14,
Санкт-Петербург



Мария Знобкина, Н11, Самара



Юлия Чернявка, Н15, Москва



Алёна Царёва, Н11, Владивосток



Арианна Кузнецова, Н12, Ижевск



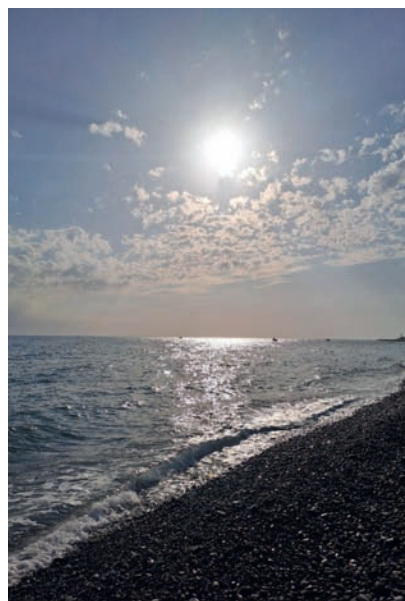
Мария Банникова, Н11, Краснодар



Мария Банникова, Н11, Краснодар



Анна Андреева, Н11, Москва



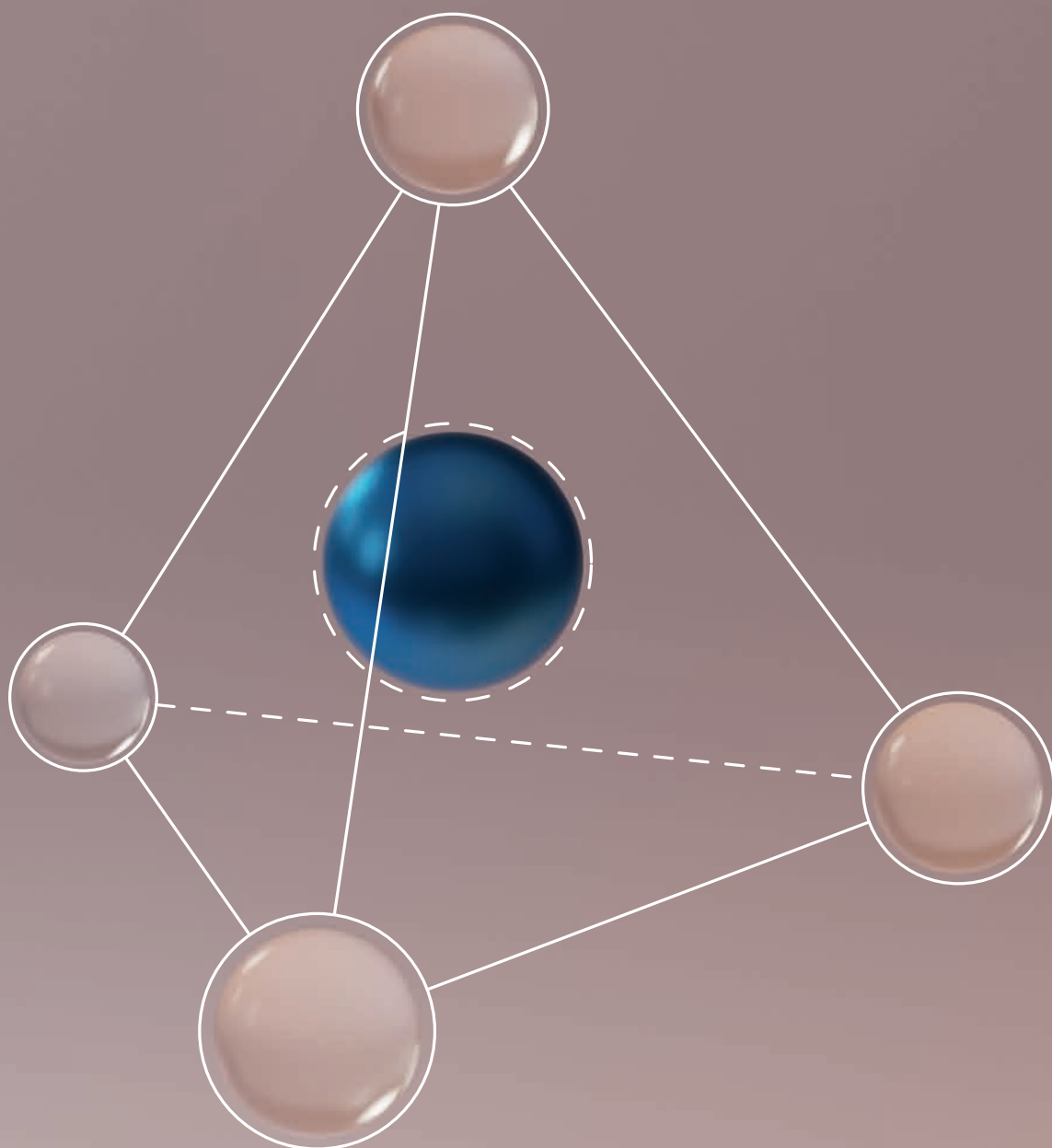
Мария Знобкина, Н11, Самара

**Сириус — это место, где можно
получить новые знания, познакомиться
с интересными людьми и весело
отдохнуть**

Алексей Прокушев, г. Сыктывкар

**Химия кажется очень масштабной
и захватывающей**

Варвара Лаврёнова, Ленинградская область





«Холодный край – горячие сердца!» Финальный этап всероссийской олимпиады по химии 2025 года вблизи Полярного круга

Вадим Владимирович Ерёмин

член жюри финального этапа ВсОШ-2025

Результаты финала

Апрельская химическая программа 2025 года стартовала на следующий день после окончания финального этапа 61-й всероссийской олимпиады школьников по химии (23–31 марта 2025 года).

"Закл"-2025 (<https://всош-нур.рф/chemistry>) проходил в «газовой столице» России – городе Новом Уренгое (Ямало-Ненецкий АО), на базе местного «Арктического лицея» – гигантской школы, рассчитанной на 1800 учащихся. Город расположен вблизи Полярного круга, поэтому в конце марта там ещё очень холодно. Но местные жители очень гостеприимны, они говорят про себя: «Холодный край – горячие сердца». Интересно, что у организаторов до этого не было никакого опыта проведения химиче-

ских олимпиад, а из крупных научных соревнований они провели только финальный этап ВсОШ по истории. Но они справились прекрасно – при полной поддержке губернатора края Д. А. Артюхова и помощи всей методической комиссии.

Дополнительная сложность состояла в том, что уже в процессе подготовки выяснилось, что Министерство просвещения решило резко, до 500 человек, увеличить число участников финальных этапов по всем естественно-научным дисциплинам. В итоге, на финальный этап приехало 477 детей (9 класс – 141, 10 класс – 170, 11 класс – 166). Статистические данные по числу участников, победителей и призёров, а также средние баллы по турам и по классам

Таблица 1. Результаты финального этапа ВсОШ-2025

Класс	Число участников	Число победителей	Число призёров	Средний балл			
				1 теор. тур (100)	2 теор. тур (100)	Эксп. (80)	Сумма (280)
9	141	12	60	40.99	36.07	72.58	149.64
10	170	12	40	34.68	28.93	50.96	114.57
11	166	14	57	28.24	39.22	65.39	132.85
Всего	477	38	157				

Таблица 2. Граничные баллы победителей и призёров (максимум – 280)

Класс	Победитель Высший балл	Победитель Низший балл	Призёр. Высший балл	Призёр. Низший балл
9	259.5	207.0	205.5	147.5
10	243.0	201.3	195.5	140.5
11	256.8	200.5	195.5	140.5

приведены в Таблице 1. Количество победителей и призёров сильно выросло по сравнению с 2024 годом, но не так сильно, как число участников. А вот результаты упали по всем турам и по всем классам. Это логично, поскольку расширение числа участников проводилось путём понижения проходного балла по результатам регионального этапа. Особенно сильно упали результаты 10 класса – почти на 60 баллов по сумме трёх туров. В результате, призёрами стали все школьники 10 и 11 классов, которые набрали больше 50% баллов, т.е. 140. У 9-го класса результаты оказались самыми высокими – средний балл выше 50%, отсюда и наибольшее число призёров среди всех классов. Результаты победителей и граничные баллы приведены в Таблице 2. Интересно, что границы победителя и призёра полностью совпали в 10 и 11 классах.

Абсолютными победителями по параллелям стали:

9 класс – Арсений Гасаненко (Москва);
10 класс – Игорь Устинов (Москва);
11 класс – Фёдор Кузнецов (Москва).

Научное содержание олимпиады было традиционным. В первом, обязательном, туре участникам было предложено 5 задач (по 20 баллов), в туре по выбору надо было решить 4 задачи (по 25 баллов) – 9-классникам из двух разделов химии, 10-классникам из трёх, а 11-классникам засчитывалось по одной задаче из четырёх разделов – неорганической, органической, физической химии, химии и жизни.

О сложности заданий обязательного тура можно судить по средним баллам (Табл. 3). Рекордсменом по лёгкости (средний балл 10.99) стала задача 9-5 по термодинамике, рекордсменом по сложности (средний балл 2.79) – задача 11-2, в которой надо было определить состав и структуры пяти фосфидов лития.

Экспериментальный тур также был традиционным. В 9-м классе было дано 12 неизвестных веществ – 7 твёрдых индивидуальных, растворы серной кислоты и щёлочи, а также три смеси по два вещества среди 7 индивидуальных. Не используя дополнительных реактивов, надо было идентифицировать все эти вещества и написать уравнения реакций.

Таблица 3. Средние баллы за задания обязательного тура (максимум – 20)

№ задачи	1	2	3	4	5
9 класс	9.17	10.71	6.66	5.69	10.99
10 класс	5.83	9.06	6.52	9.15	4.00
11 класс	5.27	2.79	7.59	7.62	5.84

10-й класс решал задачу по аналитической химии. Надо было определить массовую долю воды в кристаллогидрате $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ методом иодометрического титрования, предварительно окислив хром(III) до хрома(VI) пероксодисульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в слабокислой среде в присутствии катализатора (раствора AgNO_3). Эта задача оказалась самой трудной среди трёх экспериментальных, так как многие результаты титрования оказались далеки от эталона.

11-й класс анализировал гидразоны карбонильных соединений методом ТСХ. Сперва надо было провести ТСХ гидразонов пяти известных карбонильных соединений, затем определить с помощью ТСХ состав контрольной смеси двух гидразонов и, наконец, синтезировать гидразон неизвестного карбонильного соединения и идентифицировать его тем же методом ТСХ.

Во всех экспериментальных заданиях, как обычно, значительную роль играли теоретические вопросы.

На момент написания данной заметки задачи ещё не были опубликованы в сети. Все они довольно длинные, поэтому у нас хватит места только для двух из них – без решений, но с ответами. Мы выбрали две наиболее интересные задачи по физической химии – одну из обязательного тура (10 класс), другую – из тура по выбору.

Задача 10-5. Магические числа (автор – М. В. Матвеев)

Любая достаточно развитая нанотехнология неотличима от магии

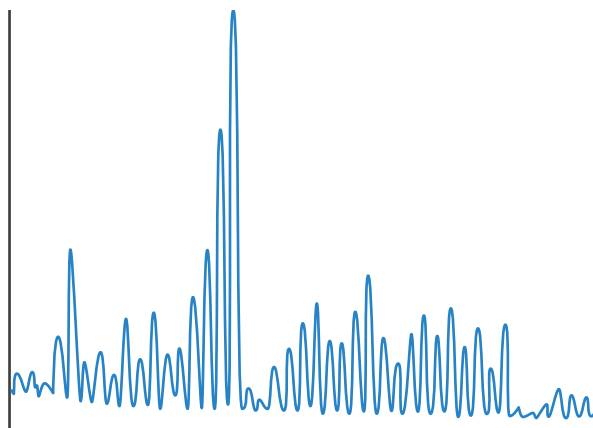
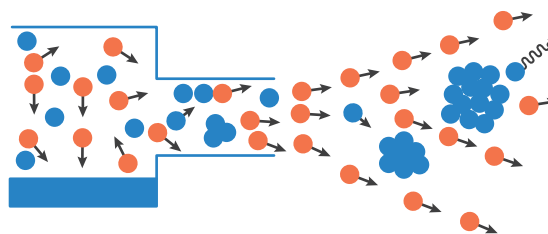
Нанокластеры металлов привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам и потенциальному применению в различных областях, таких как катализ и медицина. Одним из простых способов получения кластеров является метод сверхзвуковых струй. Нагретая смесь паров металла и инертного газа адиабатически (т.е. без теплообмена) расширяется в разреженное пространство. В образующемся газовом потоке происходит локальная конденсация паров металла в кластеры размером от двух до миллиона атомов.

1. Объясните с точки зрения термодинамики, почему адиабатическое расширение газа приводит к образованию кластеров?

Пропускание полученного газового потока в масс-спектрометр показало, что кластеры, содержащие определённое количество атомов, встречаются чаще других; числа атомов в таких кластерах называют **магическими**. На картинке справа приведён фрагмент масс-спектра кластеров натрия.

Существует два основных способа предсказания магических чисел – **электронный** и **структурный**. **Электронный** способ соответствует

заполнению электронами орбиталей до некоторых «устойчивых» оболочек, по аналогии с правилами октета или 18 электронов. Одной из самых простых моделей электронного строения кластеров металлов является модель желе: валентные электроны атомов формируют «электронный газ», а заряд ядер равномерно распределён по объёму кластера. Решение уравнения Шрёдингера для этой системы приводит к системе уровней энергии, похожей на атомарную. Главных отличия два:



1) Орбитальное квантовое число l не ограничено значением главного квантового числа n , что приводит к возникновению таких подуровней, как $1P$ или $2F$. Подуровнем называют набор орбиталей с одинаковыми значениями n и l . Обозначения подуровней: nS ($l = 0$), nP ($l = 1$), nD ($l = 2$), nF ($l = 3$), далее по алфавиту – G, H, I, J ...

2) Правило Клечковского определяется числом $3n + l$; при равенстве, подуровни с меньшим l лежат ниже по энергии.

Правила, касающиеся магнитного квантового числа (значения от $-l$ до $+l$) и спина, остаются без изменения. Принцип Паули к кластерам применим.

2. Запишите порядок заполнения первых 10 электронных подуровней в кластере. Ответ обоснуйте.

Отдельные электронные «оболочки», по аналогии с периодами в периодической таблице, выделяются по принципу близости энергии. Известно, что подуровни под номерами 3 и 4 из п. 2, а также 8–10 имеют близкие энергии в рамках своей группы. Остальные подуровни находятся достаточно далеко друг от друга. Их можно считать отдельными оболочками. Отсчёт подуровней ведётся снизу вверх по энергии.

3. Используя первые 10 подуровней из п. 2, предскажите магические числа для нанокластеров натрия. Приведите расчёты.

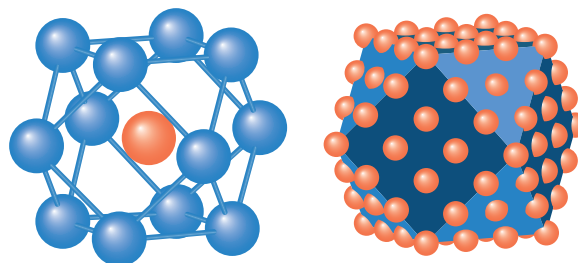
Наличие заряда, а также электронодонорных или акцепторных заместителей может стабилизировать электронную структуру кластеров за счёт изменения числа валентных электронов, формирующих электронный газ в кластере.

4. Определите число валентных электронов, находящихся в электронном газе металлического кластера, в частицах: Na^+_{42} , $Au_{102}(SC_6H_4COOH)_{44}$, $Al_{50}(Cr^*)_{12}$, где Cr^* – радикал пентаметилциклопентадиенил $C_5(CH_3)_5$. Для золота учитывайте только валентные s-электроны.

Для средних и крупных кластеров более продуктивным становится структурный подход, в котором наиболее устойчивая структура определяется высокой симметрией и плотностью упаковки. Одним из распространённых структурных типов кластеров является кубооктаэдрический, полученный из гранецентрированной кубической (ГЦК) упаковки атомов. На рисунке внизу приведены две первые оболочки кластера (отмечены разными цветами), а на рисунке справа – внешняя оболочка более крупного кластера. Количество треугольных и квадратных граней с увеличением размера кластера не меняется.

5. Предскажите структурные магические числа для ГЦК кластеров натрия, содержащих менее 600 атомов. Приведите выкладки.

6. Изобразите график зависимости доли поверхностных атомов от радиуса нанокластера. Какова асимптотика данной зависимости при больших размерах кластера? Ответ обоснуйте. Примеры асимптотик: $1, R^2, R^{-1}, e^{-R}$.



Задача ФХ-1. X – вода (автор – Д. Н. Болматенков)

«Коэффициент распределения **X** – вода» P – важная термодинамическая характеристика органических соединений, определяемая как константа равновесия процесса:

Это величина характеризует сродство вещества **A** к органической фазе, по сравнению с водной фазой.



X – монофункциональное органическое соединение неразветвлённого строения, содержащее 12.29% кислорода по массе. **X** служит моделью липофильных оболочек живых клеток, поэтому величина *P* используется для оценки способности лекарственных соединений и других биологически активных веществ проникать сквозь клеточные мембраны.

1. Установите формулу и приведите название **X**, если известно, что это вещество способно вступить в реакцию с натрием.

2. Какие значения *P* ($\gg 1$, $= 1$, $\ll 1$ или ≈ 1) вы ожидаете для: а) мочевины, б) бензола, в) этанола, г) циклогексана?

Одним из самых простых способов измерения *P* является «метод встряхивания», когда исследуемое вещество встряхивают в колбе со смесью **X** и воды, а затем анализируют содержание вещества в каждой фазе хроматографически, спектрофотометрически или титриметрически.

При изучении этим методом пропаналя смешали 1.00 мл этого вещества ($\rho = 0.810 \text{ г/см}^3$), 50.00 мл воды и 40.00 мл **X** и встряхивали до установления равновесия. На титрование 10.00 мл аликвоты водной фазы было затрачено 27.2 мл 0.01 М подкисленного раствора перманганата калия.

3. Установите значение коэффициента распределения *P* для пропаналя. Какой объём будет затрачен на титрование следующей аликвоты объёмом 10.00 мл, отобранной из оставшейся водной фазы?

При изучении этим способом *n*-бутанала было обнаружено, что его количество в органической фазе в 129 раз превышает содержание в водной фазе, если объём органической фазы в 17 раз превышает объём водной фазы.

рН водной фазы	4.00	5.00	6.00
<i>P</i> *	1.88	0.91	?

4. Чему равен коэффициент распределения *P* для *n*-бутанала?

Для кислых и основных органических соединений измерение *P* осложняется способностью веществ вступать в кислотно-основные равновесия в водном растворе. В этом случае кажущийся коэффициент распределения *P*^{*}, равный отношению общих концентраций вещества в двух фазах, будет зависеть от значения рН водного раствора. Кажущиеся коэффициенты распределения пропионовой кислоты были измерены при трёх постоянных значениях рН.

5. Рассчитайте истинное значение коэффициента распределения *P* пропионовой кислоты, её константу кислотности в водном растворе и кажущийся коэффициент распределения при рН = 6.00.

Величина коэффициента распределения *P* известна и для самого вещества **X** – 1175, и для воды – 0.0417.

6. Установите молярную концентрацию **X** в насыщенном водном растворе этого соединения и молярную концентрацию воды в насыщенном водой **X**. Считайте, что плотности растворов незначительно отличаются от плотностей чистых растворителей ($\rho(\text{X}) = 0.824 \text{ г/см}^3$).

Значение десятичного логарифма коэффициента $\lg P$ может быть связано с групповым составом соединения, то есть с количеством фрагментов CH₃, CH₂, CH и различных функциональных групп. Такая взаимосвязь позволяет оценивать величины *P* новых соединений по уже известным значениям коэффициентов распределения ранее изученных молекул.

7. Оцените величины *P* для *n*-бутанола и *n*-бутановой кислоты.

Закончилась 61-я всероссийская олимпиада, и уже начинается новый олимпиадный сезон 2025/2026. Он стартует с пригласительного этапа, который состоялся 17–18 апреля. А мы уже думаем о том, где может пройти финальный этап. Пока наиболее реальным кандидатом является наш любимый Сириус.



Задачи преподавателей

Подбор и редактирование задач: **Булат Камилевич Курамшин**

Аспирант КФУ, член жюри и ЦПМК ВСОШ по химии

Задача 1. Б. К. Курамшин

Сосуд заполнили аммиаком и нагрели. При этом степень диссоциации аммиака составила $\alpha \ll 1$. Какова будет степень диссоциации

аммиака, если в тот же сосуд поместить в два раза меньшее его количество и нагреть до той же температуры?

Задача 2. Б. К. Курамшин

Смесь 100 мл воды, 100 мл концентрированного NH_3 и 20 мл 1 М раствора молибдата аммония охлаждают до -12°C , прибавляют 30 мл пергидроля и затем при перемешивании – 20 мл 1 М сульфата цинка. Через некоторое время из раствора кристаллизуется красно-коричневая соль **X**. Выход 3.10 г (43.4% от теоретического).

1. Определите соль **X** и запишите уравнение реакции его синтеза.
2. Как вы думаете, какая соль менее термически устойчива – калиевый аналог **X** или **X**?

Задача 3. Б. К. Курамшин

При растворении вещества **A** в растворе вещества **B** и кристаллизации раствора при $\text{pH} = 13.2$ с помощью медленного смешения с ацетоном образуется бесцветное кристаллическое вещество **B**, имеющее массовый состав: 70.14% O, 5.89% H, 13.44% элемента **X**, 10.54% элемента **Y**. Анион в составе **B** не содержит координированных молекул воды и состоит только из металла и координированных гидроксо-групп. Все атомы металла в анионе – эквивалентны. Определите **A**, **B**, **B**. Изобразите структуру аниона в **B**.

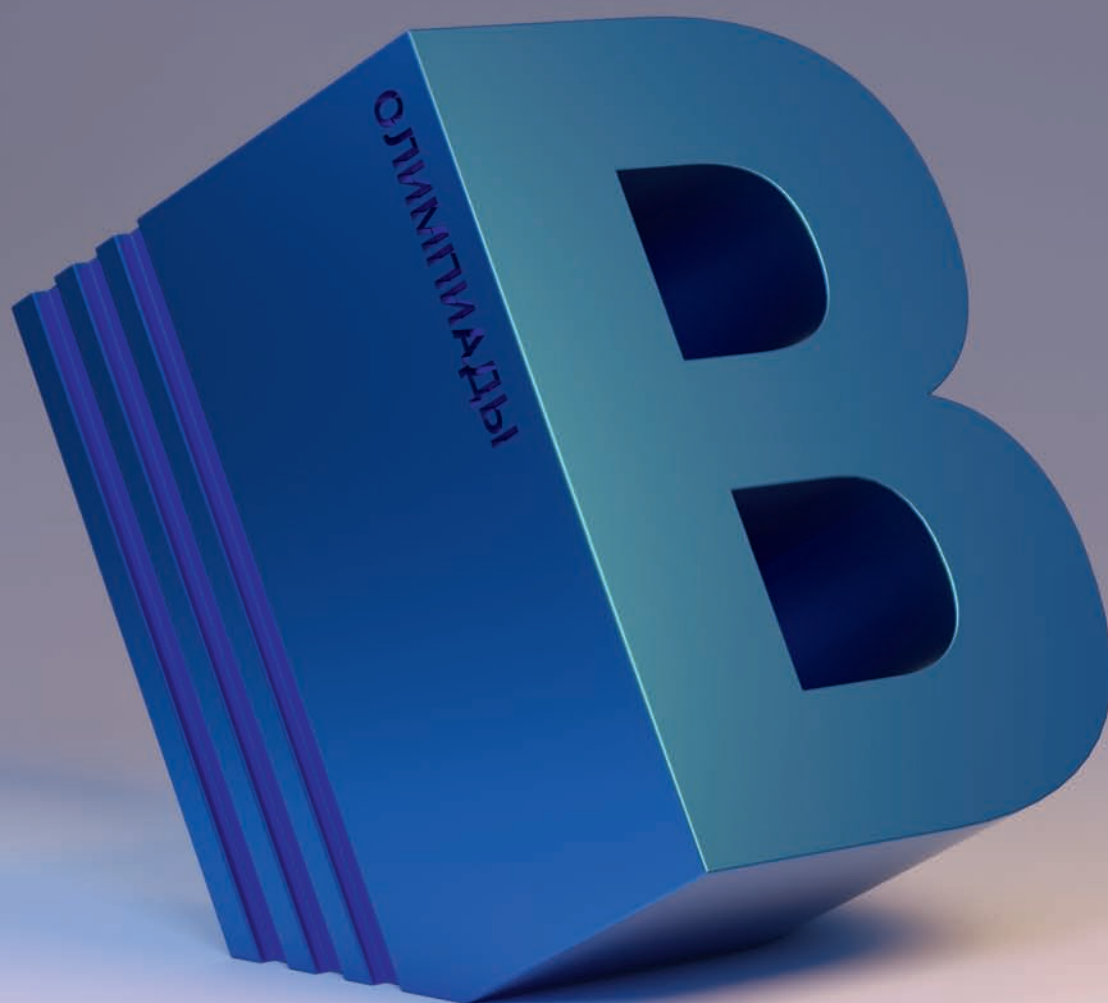
Задача 4. Токсичная леди. Из-за одной пациентки эвакуировали всю больницу...

Р. А. Эфендиев

На машине скорой помощи 19 февраля 1994 года в больницу ехала пациентка с тахикардией. По протоколу ей дали кислородную маску для облегчения дыхания. В больнице ей не помогли никакие лекарства: сердце продолжало бешено колотиться. Тогда ей провели дефибрилляцию (электрическим током) сердца. В тот момент врачи заметили маслянистый блеск на теле пациентки и почувствовали фруктово-чесночный запах. Медсестра отобрала образец крови пациентки: она почувствовала запах аммиака и увидела жёлтые кристаллы в крови. После этого медсестра почувствовала жжение на лице и потеряла сознание. Вслед за ней и остальные врачи также начинали терять сознание. В итоге пострадало 28 человек.

Пациентка болела раком. В те времена считалось, что вещество **X**, имеющее тот самый чесночный запах и легко проходящее через кожу, в небольших количествах помогает в борьбе с раком. В теле женщины, помимо **X**, нашли метаболит **X** – вещество **Y**. Из-за проблем с органом **A** **X** плохо выводился из организма женщины, поэтому постоянно накапливался, причём в тот день его концентрация достигла минимума после дыхания через кислородную маску. Соединение **Y** легко кристаллизуется, образуя жёлтые кристаллы. Далее в ходе дефибрилляции **Y** превратился в **Z**, представляющее собой жидкость с запахом лука и являющееся нервно-паралитическим ядом.

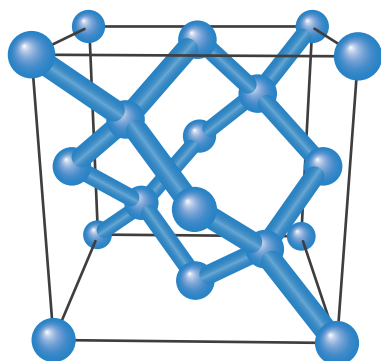
1. $M_r(\text{X}) / M_r(\text{Y}) = 0.83$. Определите **X**, **Y**, **Z**.
2. Определите орган **A**.



Задачи победителей конкурса

Подбор и
редактирование
задач:

Татьяна Секлетова
Татарстан



$\omega(X), \%$	Соединение
40.35	В
23.91	Г

Расул Альбертович Эфендиев

Преподаватель XVI Химической программы,
студент химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова

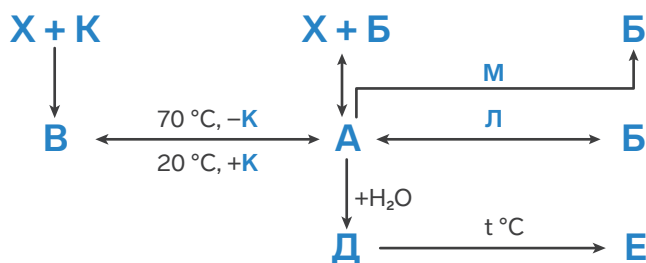
Задача 1. По стопам углерода...

Однажды гномик Колбочкомойкин читал заумную книжку по химии и наткнулся на схему превращений некоторого соединения. Его руки были мокрые, поэтому почти все надписи на ней стёрлись. Он начал суматошно разглядывать оставшиеся начертания и присвоил каждому соединению свою букву.

Прочитав страницу до конца, он узнал некоторую информацию про эти соединения:

- **X** – простое вещество, кристаллизуется в структурном типе алмаза, имеет плотность 5.323 г/см³, параметр решётки $a = 5.66 \text{ \AA}$;
- Элементы, образующие **Л** и **М**, являются соседями по таблице Менделеева;
- **A** – бледно-жёлтое, **Д** – жёлтое;
- **K** – гидрид элемента, входящего в состав **Л**.

Также известны некоторые массовые доли:



1. Определите элемент **X** и соединения **A-E**, **K-M**.
2. Какое название дал Менделеев элементу **X**?

Задача 2. Про агента Фаберже и других...

Глеб Егоров Татарстан

Металл **X** образует соединения в довольно узком диапазоне степеней окисления, из которых устойчива лишь одна. Вещество **A** (температура замерзания 50 г 2% раствора составляет -0.355°C) – неорганическая соль, широко применяемая в аналитической химии. При добавлении щёлочи к **A** выпадает осадок **B** (реакция 1). Если же проводить кипячение с щелочным раствором продукта электролиза гидросульфата калия (реакция 2), **A** окислится до чёрного диамагнитного вещества **C** (реакция 3). Гидротермальная обработка **C** в трубке, сделанной из **X**, при 80°C и 4 кбар может привести к образованию **D** со структурой анти- BiI_3 .

1. Определите элемент **X**, вещества **A–D** и запишите уравнения реакций 1–3.

Удалось получить немало соединений состава X_mY_n . При нагревании 0.6466 г **B** в токе простого вещества **E**, образованного элементом **Y**, масса образца увеличивается на 25,89%, и образуется вещество **Q₁** (реакция 4), реакция которого с **KY** в мольном соотношении 1:1 ведёт к соединению **G** (реакция 5). Известно, что **G** способен окислить воду до **F**: образуется **Q₂** (реакция 6), которое при кристаллизации из воды выделяется в виде дигидрата или тетрагидрата, массовая доля кристаллизационной воды в которых отличается на 14,1%. При длительном нагревании **Q₂** с **X** возможно образование 1.31 г соединения **Q₃** жёлто-зелёного цвета (реакция 7).

Удалось получить **Q₄** из **A** в две стадии. Сначала **A** взаимодействует с эквимольным количеством нитрата калия в атмосфере **E**, образуется соединение **H** красно-оранжевого цвета (реакция 8). Далее **H** обрабатывают 32 электронным веществом **I**, имеющим треугольное строение (реакция 9).

2. Определите элемент **Y**, вещества **E–I** и **Q₁–Q₄**, запишите уравнения реакций 4–9.

Далее речь пойдёт о весьма экзотических соединениях. Действием **E** на вещество **Q₂** в присутствии **CsY** было получено биядерное соединение **K** (реакция 10), изучение которого показало, что оно представляет собой смешанно-валентный комплекс **X(III)** и **X(V)**. **Q₁** формально можно считать основанием Льюиса, так как при его растворении в жидком **HY** с добавлением пентафторида мышьяка – сильной кислотой Льюиса – удалось выделить тёмно-синие кристаллы соли **L** (реакция 11). При растворении в безводном **HY** **Q₄** самопроизвольно в течении 10 часов разлагается до **Q₅** тёмно-красного цвета. При взаимодействии **Q₅** с **L** образуется **Q₆**, содержащее в своём составе **X** в двух разных степенях окисления.

3. Определите вещества **K, L, Q₅, Q₆** и запишите уравнения реакций 10–11.

Дополнительная информация:

- Изотонический коэффициент вещества **A** может изменяться в диапазоне от 1,5 до 1,7;
- Криоскопическая константа воды равна 1,86 К·кг/моль;
- Массовая доля **X** в **Q₅** и **Q₆** равна 68,04% и 69,43% соответственно;
- Массы катиона и аниона в **A** относятся как 1,74:1.

Задача 3. Шмель-спаситель

Мария Малахова

Москва

Химик **A** — первооткрыватель элемента **X** — однажды чуть не погиб. В 1813 г. после одной из своих работ он слил в пустую склянку для отходов остатки водного раствора NH_3 и раствора **X**. Он увидел образование в склянке чёрно-коричневого осадка, который его сразу заинтересовал. Он отфильтровал осадок, промыл его спиртом, вынул из воронки фильтр с осадком и оставил его на лабораторном столе. Время было позднее, и Химик **A** решил проанализировать осадок на следующий день. Утром, когда он открыл дверь в лабораторию, то увидел, как залетевший в помещение шмель сел на полученный им осадок. Мгновенно раздался сильный взрыв, который разнёс на куски лабораторный стол, а комната наполнилась парами простого вещества, образованного **X**.

Химик **A** потом говорил, что шмель спас ему жизнь. Вот так было получено и опробовано очень опасное в обращении вещество **Y**.

Друзья Химики **A**, открывшего новый химический элемент **X**, рассказывают любопытные подробности этого открытия. У Химики **A** был любимый кот, который во время обеда обычно сидел на плече своего хозяина. В один из дней во время обеда кот, чего-то испугавшись, пры-

гнул на пол и случайно разбил бутылки, стоявшие около лабораторного стола. В одной бутылке Химик **A** приготовил для опыта суспензию золы водорослей в спирте, а в другой находилась концентрированная серная кислота. Бутылки разбились, и жидкости смешались. С пола стали подниматься клубы пара, которые оседали на окружающих предметах в виде мельчайших кристалликов с металлическим блеском и едким запахом.

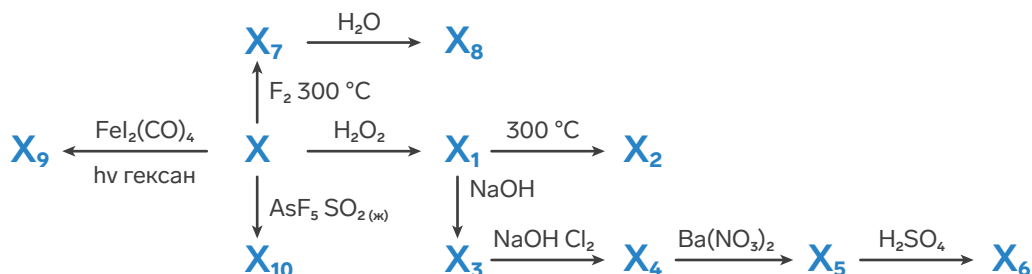
1. Определите элемент **X**, вещество **Y** и запишите реакцию получения **Y**.

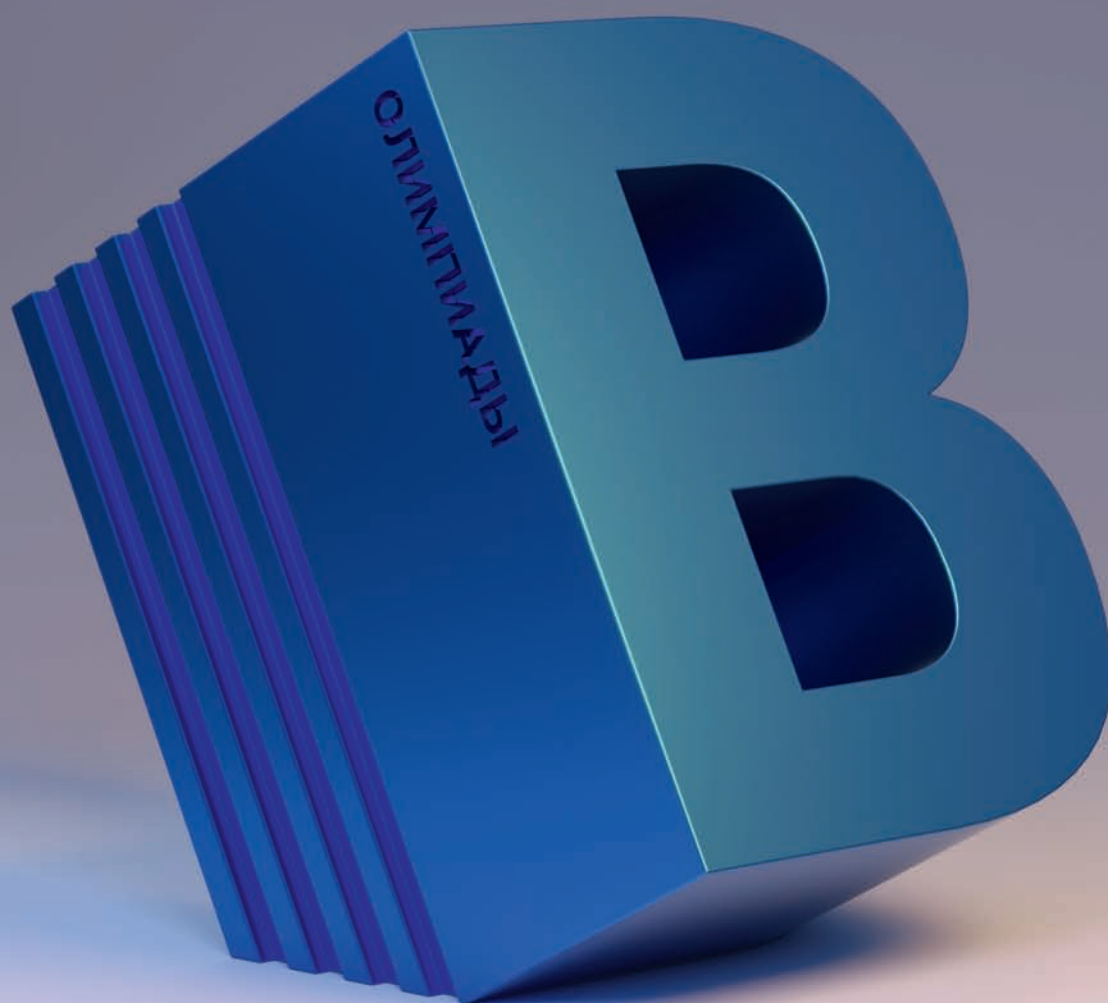
Ниже приведена цепочка превращений, все вещества в которой содержат **X**.

Дополнительно известно:

- Соединения **X**₁ и **X**₆ являются кислотами;
- Массовые доли элемента **X** в соединениях **X**₄, **X**₈ и **X**₁₀ соответственно равны 43,19% и 53,36% и 77,06%;
- **X**₉ получается в ходе облучения светом.

2. Определите вещества **X**₁–**X**₁₀, напишите уравнения всех 10 реакций на схеме.





Задачи учителей

Подбор и редактирование задач: **Булат Камилевич Курамшин**

Аспирант КФУ, член жюри и ЦПМК ВСОШ по химии

Задача 1. Павел Алексеевич Папуш

Капли глазные «Азапентацен» – прозрачный раствор от розового до тёмно-красного цвета. Они предотвращают развитие катаракты, защищая белки хрусталика и усиливая естественные механизмы очищения. Мы предлагаем вам краткий промышленный синтез.

Молекулы веществ **A**, **B**, **C** и азапентацен обладают центральной симметрией.

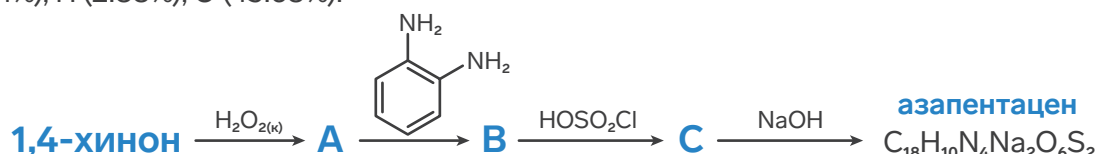
Вещество **A**: массовые доли элементов С (51.44%), Н (2.88%), О (45.68%).

Структура вещества **B** содержит 5 конденсированных ароматических циклов. Массовые доли элементов в **B**: С (76.04%), Н (4.25%), N (19.71%).

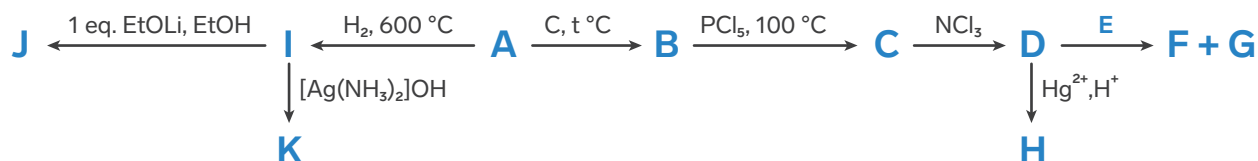
Известно, что из 122,45 г 1,4-хинона получается 100,00 г азапентацена.

1. Определите структурные формулы **A** – **C** и азапентацена.

2. Рассчитайте выход синтеза азапентацена.



Задача 2. Наталия Вадимовна Рукосуева



Дополнительно известно, что

- при гидролизе вещества **C** образуется бинарное соединение **I** с содержанием водорода 5,92%;
- молярные массы веществ **B** и **D** равны;
- молярные массы веществ **F** и **G** равны;
- вещество **E** получают окислением алкена надбензойной кислотой в 1,2-дихлорэтаноле;
- при кипячении раствора **H** выпадает осадок бинарного вещества **L**.

1. Определите неизвестные вещества **A-L**, напишите уравнения реакций. В качестве противоиона в реакции получения вещества **H** используйте нитрат-анион.

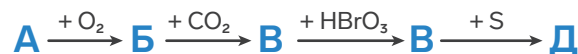
2. Где в химической практике может применяться реакция получения вещества **H**?

3. Как еще можно осуществить синтез вещества **E**?

Задача 3. Марина Павловна Павлуткина

Простое вещество **A** образовано элементом, у которого в природе есть единственный изотоп. В этом изотопе число нейтронов составляет 35,294% от числа всех элементарных частиц. Определите вещества **A**, **B**, **C**, **D**, если

известно, что они содержат один и тот же элемент. Запишите уравнения реакций.

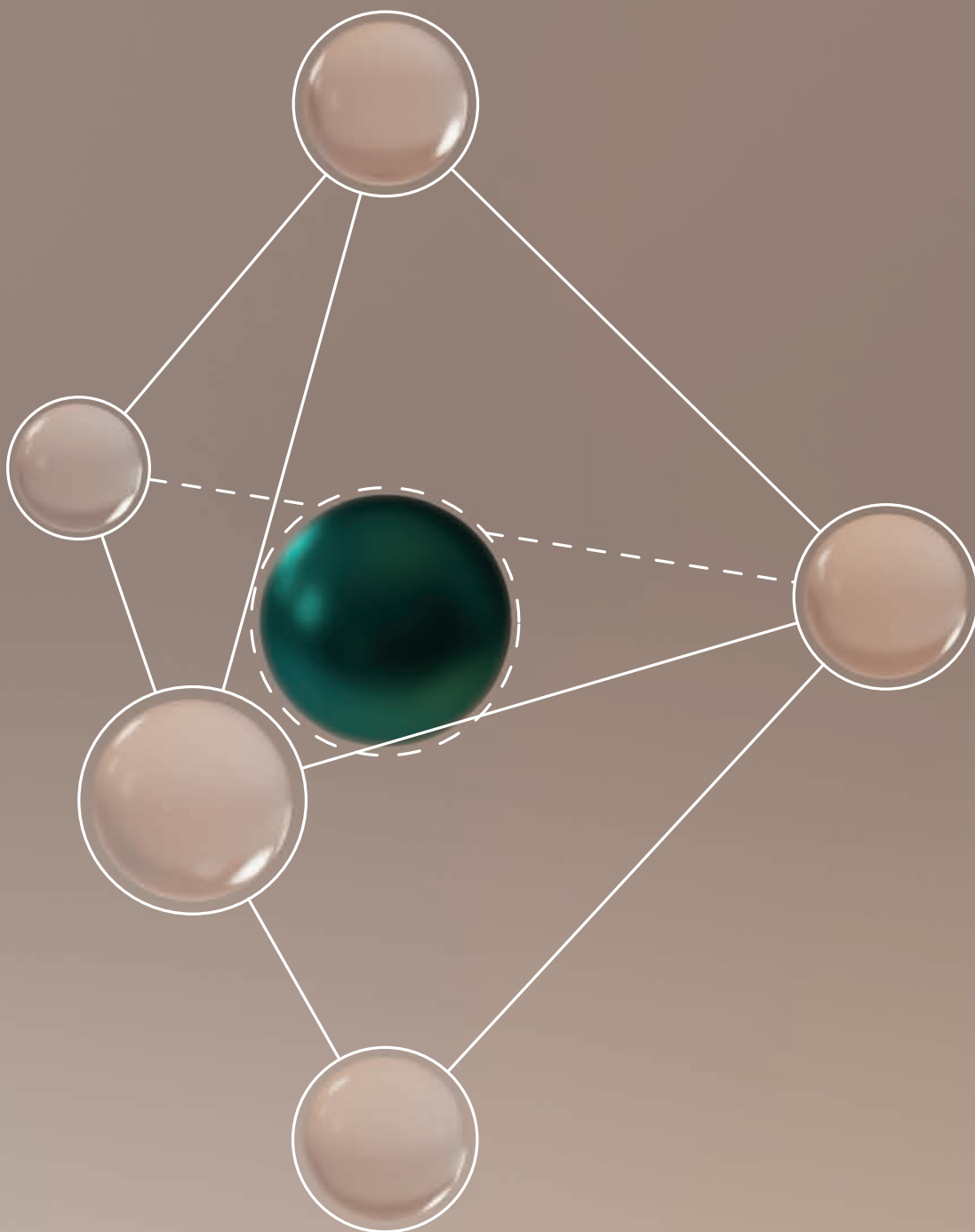


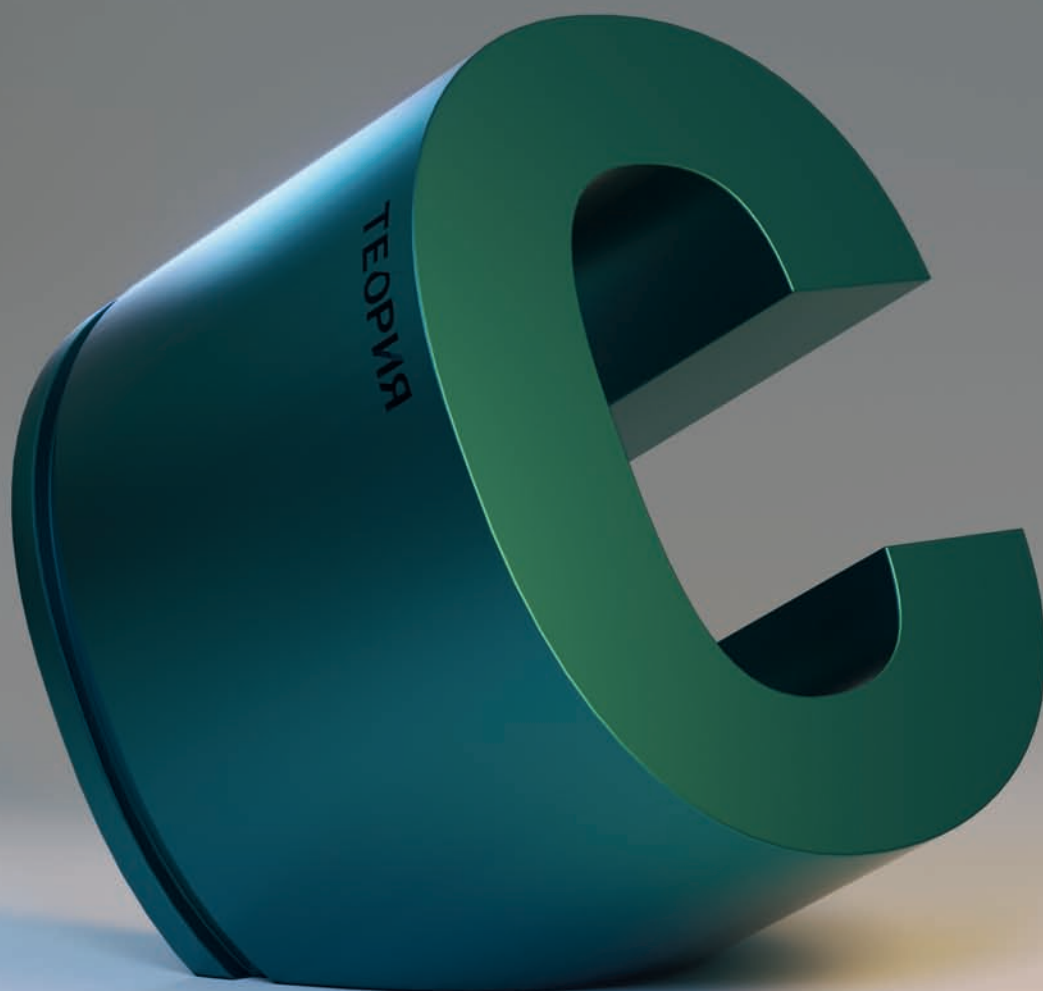
**Сириус — моя мечта с детства. Это
большое счастье, что я оказалась здесь**

Камила Акимова, Чебоксары

Понимаю, что всё сложнее, чем я думала...

Динара Амирова, Санкт-Петербург





Комплексные соединения с кратными связями «металл-углерод»

Александр Денисович Качмаржик

Аспирант КФУ, член жюри и ЦПМК ВсОШ по химии

Химия комплексных соединений переходных металлов – обширный раздел неорганической химии, интенсивно развивающийся в течение многих десятков лет. Комплексные соединения получили широкое распространение в медицине в качестве терапевтических и диагностических препаратов, а также в синтетической органической химии для создания новых связей «углерод-углерод» и «углерод-гетероатом». Обычно комплексные соединения металлов подразделяют на два больших класса – координационные соединения и металлоорганические соединения. Данное разделение является полезным, поскольку связь с ионом металла в координационных соединениях определяется ионными и ион-дипольными взаимодействиями, в то время как в металлоорганических соединениях обычно присутствуют ковалентные связи «металл-углерод». Однако такое разделение достаточно условно: например, цианидные комплексы, содержащие связь «металл-CN», которая имеет частично ковалентный характер, относят к координационным комплексам, а такие соединения, как соль Цейзе или ферроцен (рисунок 1), имеющие чисто координационную природу связей с органическими лигандами – к металлоорганическим соединениям.



Рис. 1: Примеры металлоорганических соединений

Особый интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения среди металлоорганических комплексов переходных металлов вызывают соединения с кратными ковалентными связями «металл-углерод» – карбеновые и карбиновые комплексы. Указанные соединения традиционно разделяют на две группы – комплексы Фишера и Шрока. В комплексах типа Фишера используются средне- или позднепереходные металлы (6–11 группы периодической системы) в низкой степени окисления, лиганды при металлическом центре имеют акцепторную природу, а лиганды при атоме углерода, связанном с металлом – (+M)-доноры. В комплексах Шрока металлы – ранне- или среднепереходные (4–6 группы) и находятся в высокой степени окисления; лиганды при обоих атомах, образующих кратную связь «металл-углерод» – обычно (+I)-доноры. Указанные особенности приводят к разному распределению электронной плотности на связи «металл-углерод» в этих двух типах комплексов (в комплексах типа Фишера электронная плотность смещена в сторону металла, тогда как в комплексах типа Шрока электроны распределены практически равномерно), что, в свою очередь, выражается в различной реакционной способности – в комплексах Фишера углерод является электрофильным, а в комплексах Шрока – нуклеофильным. На рисунке 2 изображены резонансные структуры карбеновых комплексов типа Фишера и Шрока, объясняющие их различные химические свойства.



Рис. 2: Распределение электронной плотности в карбенах

Наиболее стабильными среди карбеновых комплексов Фишера оказались комплексы металлов 6 группы – хрома, молибдена и вольфрама. Однако, несмотря на их устойчивость, было обнаружено, что они достаточно легко вступают в реакции переметаллирования с образованием более реакционноспособных карбеновых комплексов других переходных металлов, в результате чего были открыты несколько полезных реакций. Так, например, при использовании *in situ* полученных родиевых карбеновых комплексов Фишера был обнаружен катализ [3+2]-циклоприсоединения без участия гетероатомов (рисунок 3). Аналогичный процесс возможен и с хромовым карбеновым комплексом, но в этом случае реакция требует нагревания (60°-80°С) и сильно зависит от заместителей, в то время как использование родия позволяет проводить реакцию при комнатной температуре и всегда приводит к образованию про-

дуктов с хорошими выходами. Другой пример использования карбенов Фишера – катализируемое комплексами палладия сдвигание карбеновых атомов углерода (рисунок 4). Данная реакция представляет собой аналог реакции Мак-Мурри, но, в отличие от последней, позволяет получать соединения с гетероатомами при кратной связи.

Карбеновые комплексы типа Шрока нашли применение в качестве эффективных катализаторов реакции метатезиса, среди которых наиболее известными являются комплексы молибдена и рутения. Распределение электронной плотности двойной связи «металл-углерод», которое реализуется в карбенах Шрока, делает данные комплексы активными в реакции [2+2]-циклоприсоединения – основе процесса метатезиса (рисунок 5). Данная реакция в настоящее время используется для макроциклизации и рас-

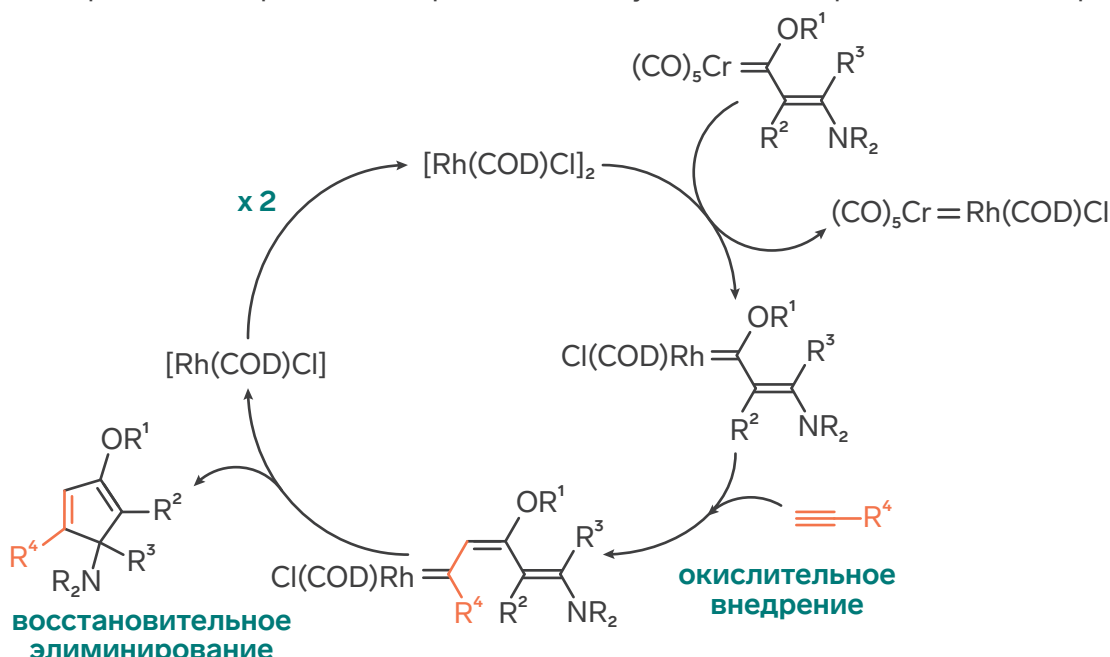


Рис. 3: Использование карбенов Фишера в катализе [3+2]-циклоприсоединения

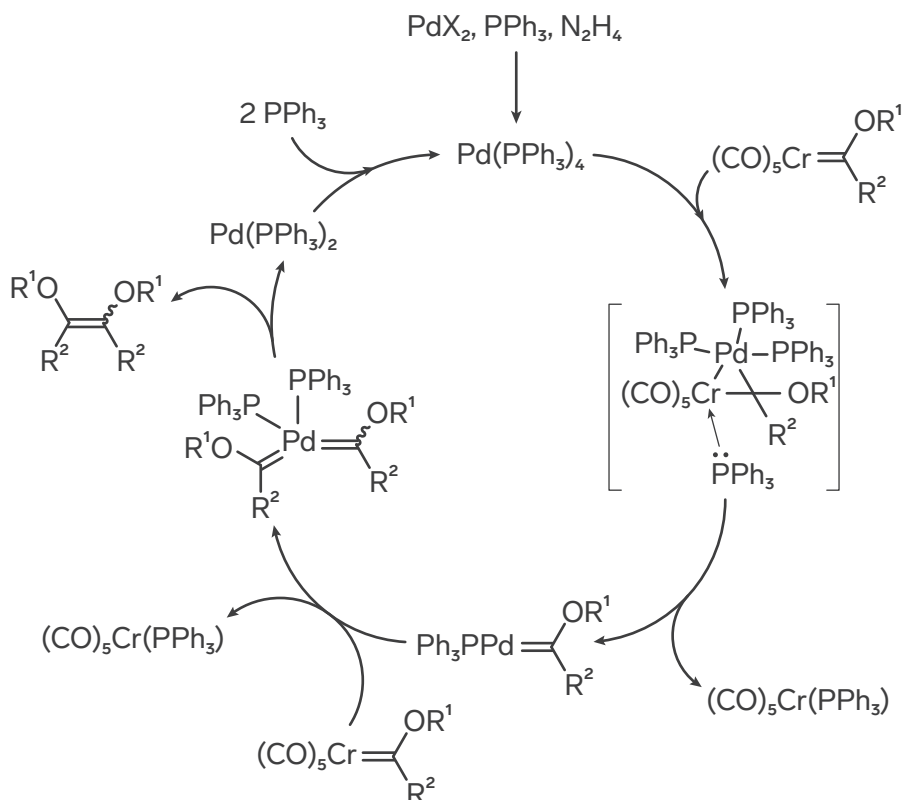


Рис. 4: Использование карбенов Фишера в реакции сдвигания енолятов

крытия-замыкания циклов (метод ROM/RCM) не только в тонком лабораторном органическом синтезе, но и в промышленных масштабах при производстве некоторых лекарственных препаратов (ванипревир, ролапиптант и др.).

Интересным и открытым вопросом долгое время являлась возможность получения карбеновых комплексов, проявляющих двойственное поведение – сочетание свойств карбенов Фишера и Шрока. Такая особенность была обнаружена для комплекса осмия, представленного на рисунке 6. С одной стороны, данный комплекс вступал в реакции с алкиллитиевыми соединениями и с реактивами Гриньяра, образуя продукты сочетания

карбенового углерода с органическими радикалами. С другой стороны, было обнаружено, что кратная связь «металл-углерод» данного комплекса вступает в реакцию протонирования, что характерно лишь для карбенов типа Шрока ввиду иного распределения электронной плотности связи «металл-углерод».

Говоря о карбеновых комплексах переходных металлов, нельзя не упомянуть комплексные соединения с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами (NHC-комплексы). Внимание к этим комплексам обусловлено уникальной природой связи карбенового углерода с металлом – NHC являются исключительно донорными лигандами, а их координация по иону металла, скорее, напоминает дониро-

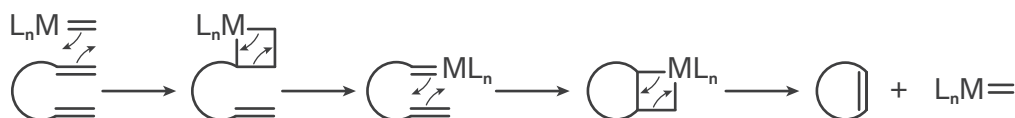


Рис. 5: Использование карбенов Шрока в реакции метатезиса алкенов

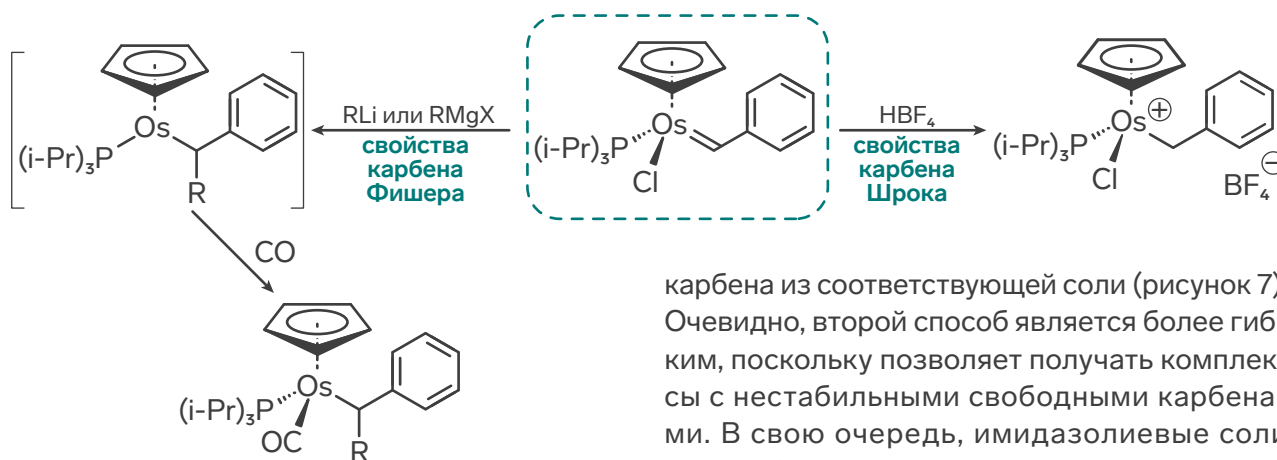


Рис. 6: Двойственное поведение карбенового комплекса осмия

вание неподеленной электронной пары атомами азота, кислорода, фосфора или серы, чем взаимодействие между металлом и карбеновым углеродом в комплексах типа Фишера или Шрока. В отличие от последних, связь «металл-углерод» в NHC-комплексах длиннее и при этом, как ни странно, является более инертной как к химическому, так и к термическому воздействию. В качестве лигандов обычно используются карбены на основе имидазола, имидазолина и прочих их производных (например, пуриновых алкалоидов – кофеина, теобромина, теофиллина).

Существует несколько способов получения NHC-комплексов, однако самым простым и интуитивным является способ замены лиганда, причем известны как способы предварительного получения свободных карбеновых лигандов, так и способы *in situ* генерации

карбена из соответствующей соли (рисунок 7). Очевидно, второй способ является более гибким, поскольку позволяет получать комплексы с нестабильными свободными карбенами. В свою очередь, имидазолиевые соли как наиболее распространённые прекурсоры NHC могут быть получены двумя способами – алкилированием имидазола или с использованием трёхкомпонентной конденсации (рисунок 8).

Комплексы позднепереходных металлов (8–11 групп периодической системы) с NHC получили очень широкое распространение в области дизайна катализаторов для реакций кросс-сочетания и метатезиса, поскольку данные комплексы являются более стабильными и зачастую более каталитически активными, чем их аналоги с фосфиновыми лигандами. Так, например, известны примеры успешного применения NHC-комплексов в качестве катализаторов реакций Хека, Соногаширы, Сузуки-Мияуры, Бухвальда-Хартвига и Чан-Лама.

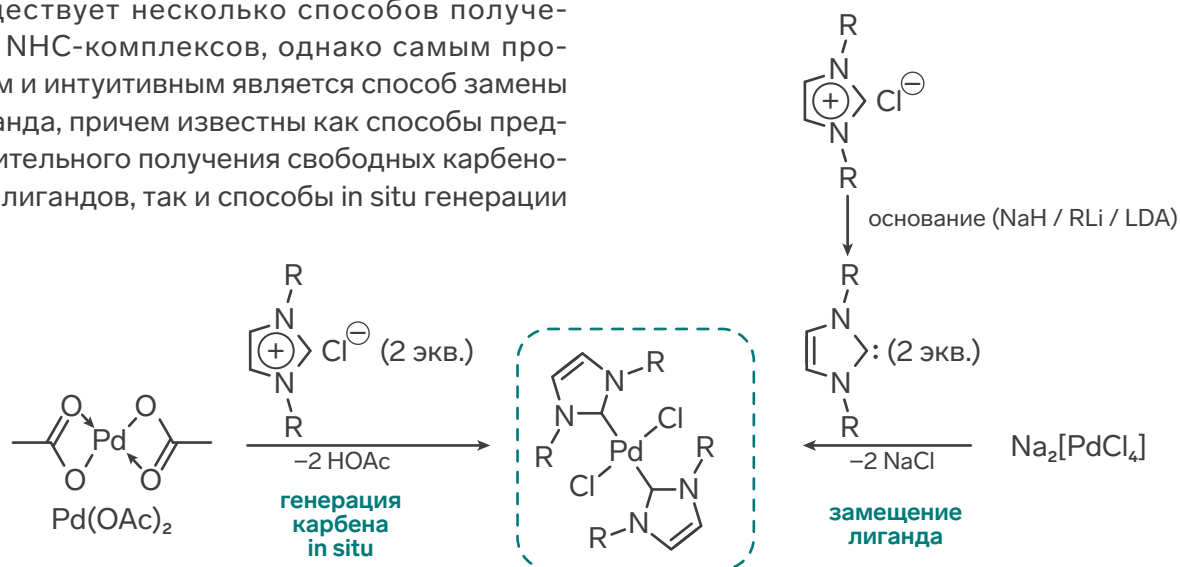


Рис. 7: Способы получения NHC-комплексов

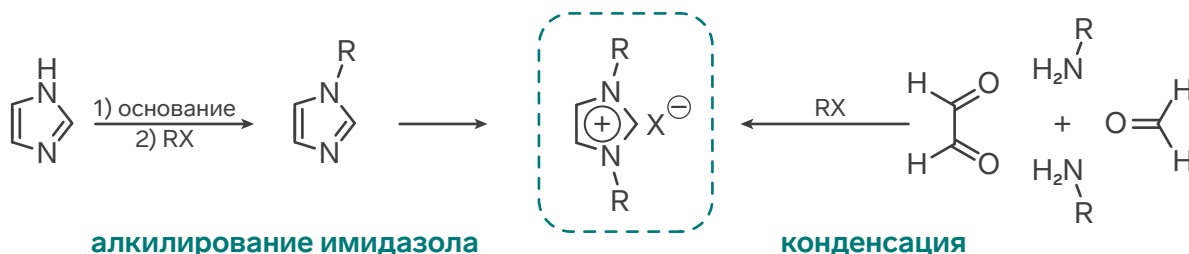


Рис. 8: Способы синтеза имидазолиевых солей – прекурсоров лигандов ННС-комплексов

В завершение настоящего обзора рассмотрим также и карбиновые комплексы переходных металлов. Упомянутые выше критерии разделения на комплексы типа Фишера и Шрока, предъявляемые к переходному металлу и его степени окисления, изначально формулировались применительно к карбеновым комплексам. В карбиновых комплексных соединениях, содержащих тройную связь «металл-углерод», ситуация обстоит иначе – распределение электронной плотности между металлом и карбиновым углеродом для комплексов обоих типов различается крайне незначительно, что обуславливает практически идентичные химические свойства. Основным применением карбиновых комплексов переходных металлов является реакция метатезиса тройных связей (рисунок 9). Экспериментально было установлено, что наиболее устойчивыми при хранении являются карбиновые комплексы молибдена и вольфрама. Кроме того, карбиновые комплексы делают возможным использование в качестве субстратов реакции метатезиса не только алкинов, но и нитрилов, тогда как аналогичные реакции метатезиса двойных связей с использованием иминов, как правило, протекают с низкими выходами продуктов или не протекают вовсе по причине большей чувствительности к структурам реагентов и катализатора.

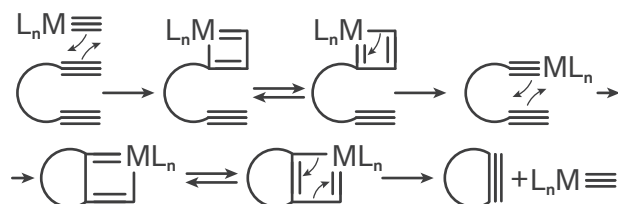
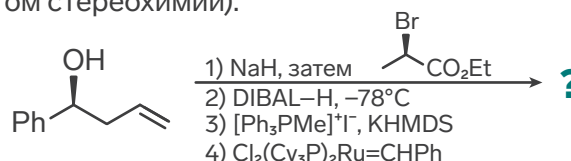


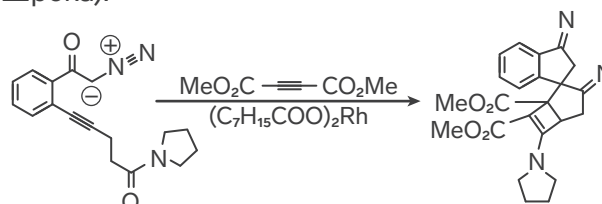
Рис. 9: Использование карбиновых комплексов переходных металлов в реакции метатезиса алкинов

Задачи:

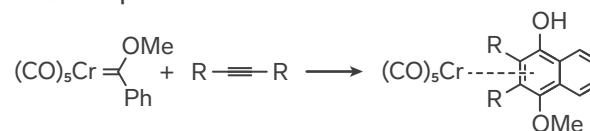
1. Приведите структурную формулу соединения, образующегося в результате следующей последовательности превращений (с учётом стереохимии).



2. Предложите механизм домино-реакции (первая стадия – образование карбена Шрока).

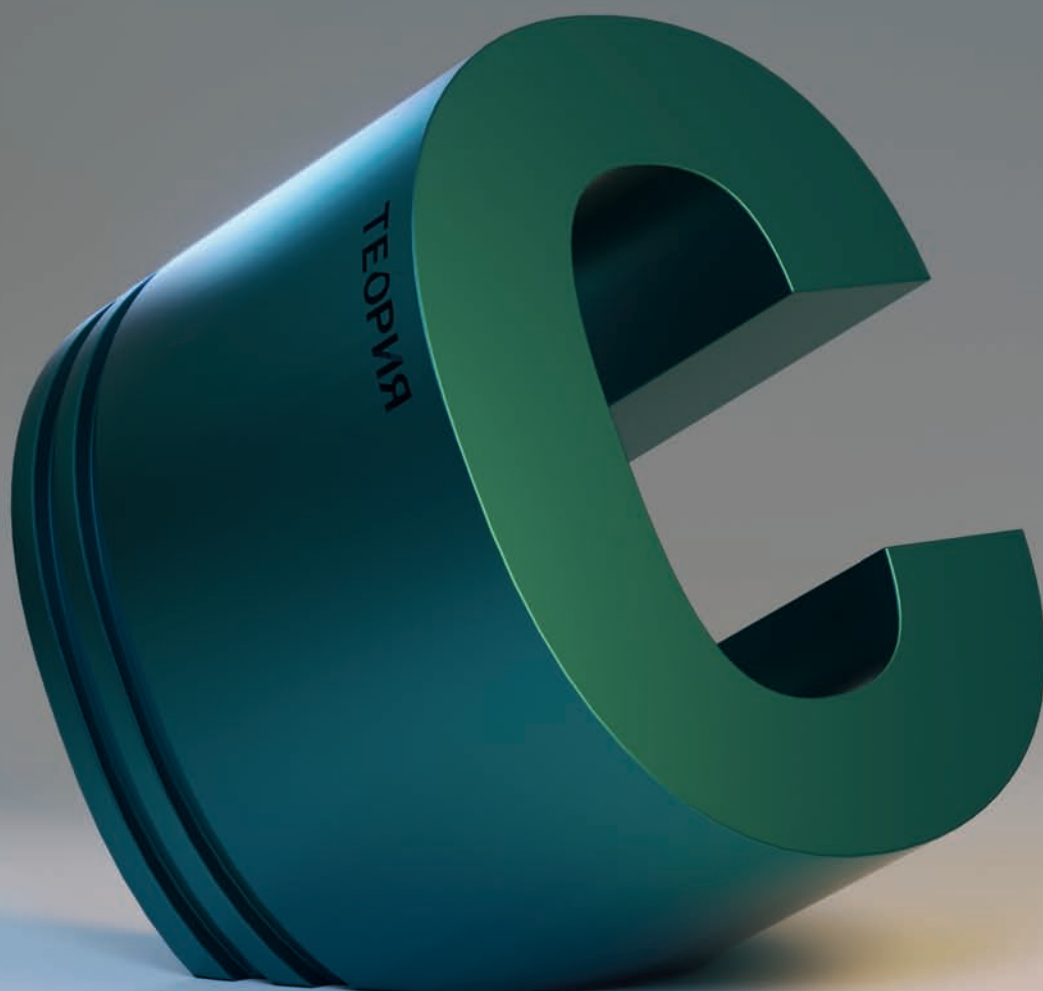


3. Предложите механизм образования нафталинового производного из алкина и карбена Фишера.



Рекомендуемая литература:

1. Jordan R. B. Principles of Inorganic Chemistry. – Springer Nature, 2024.
2. Clayden J., Greeves N., Warren S. Organic chemistry. – Oxford university press, 2012.
3. Crabtree R. H. The organometallic chemistry of the transition metals. – John Wiley & Sons, 2009.



Теории кристаллического поля

Виктор Викторович Кошлань

Золотой медалист IChO 2021

преподаватель XVI химической образовательной программы

Координационные соединения встречаются повсеместно: от минералов и лекарств до флуоресцентных меток и металлокомплексных катализаторов. Их широкая пространственность и исключительные свойства требуют хорошей и качественной теории, способной описывать их строение и предсказывать физико-химические свойства. Существуют различные более или менее фундаментальные модели, позволяющие характеризовать структуры химических соединений. Самые точные и совершенные базируются на квантовой механике. Применение квантовой теории оправдано, так как молекулы достаточно маленькие, и их размеры редко превышают несколько десятков нанометров, что приводит к значительному вкладу квантовых эффектов, с которыми необходимо считаться. Тем не менее у таких фундаментальных и точных теорий есть два основных недостатка: первый — они достаточно сложны и редко позволяют быстро сделать какие-то качественные выводы, часто необходима мощная вычислительная техника, которая далеко не всегда под рукой; и второй — при использовании сложной модели очень часто в качестве ответа получается набор чисел, из которого не всегда просто выделить физический смысл и найти цельную картину происходящего: вы рискуете за деревьями не увидеть леса.

Для того чтобы сгладить острые углы хороших и точных теорий, можно попытаться пренебречь некоторыми эффектами, а другие объединить и построить приближённую модель, которая позволит на качественном и желательно интуитивном уровне предсказывать свойства системы. Таким образом, на выходе получается грубая, но тем не менее относительно простая и понятная модель, позволяющая удобным и эффективным образом работать с интересующей вас системой.

В мире координационных соединений такой моделью является Теория Кристаллического Поля (**ТКП**). Несмотря на свою ограниченность, она позволяет описывать широкий круг явлений: расщепление d- (и если нужно f-) орбиталей металла в электростатическом поле лигандов, внешний вид спектров поглощения, магнитные свойства, инертность и лабильность комплексных соединений.

Постулат и в то же время самое главное допущение **ТКП**: лиганды — точечные заряды или диполи, в электростатическом поле которых находится центральный атом. Симметрия электростатического поля вокруг центрального атома или иона определяет характер расщепления d-орбиталей¹ В вакууме, т.е. в отсутствие внешних зарядов d-орбитали

¹Исходя из теории представлений можно показать, что расщепляются только орбитали с орбитальным квантовым числом $l \geq 2$ (d, f, g ...).

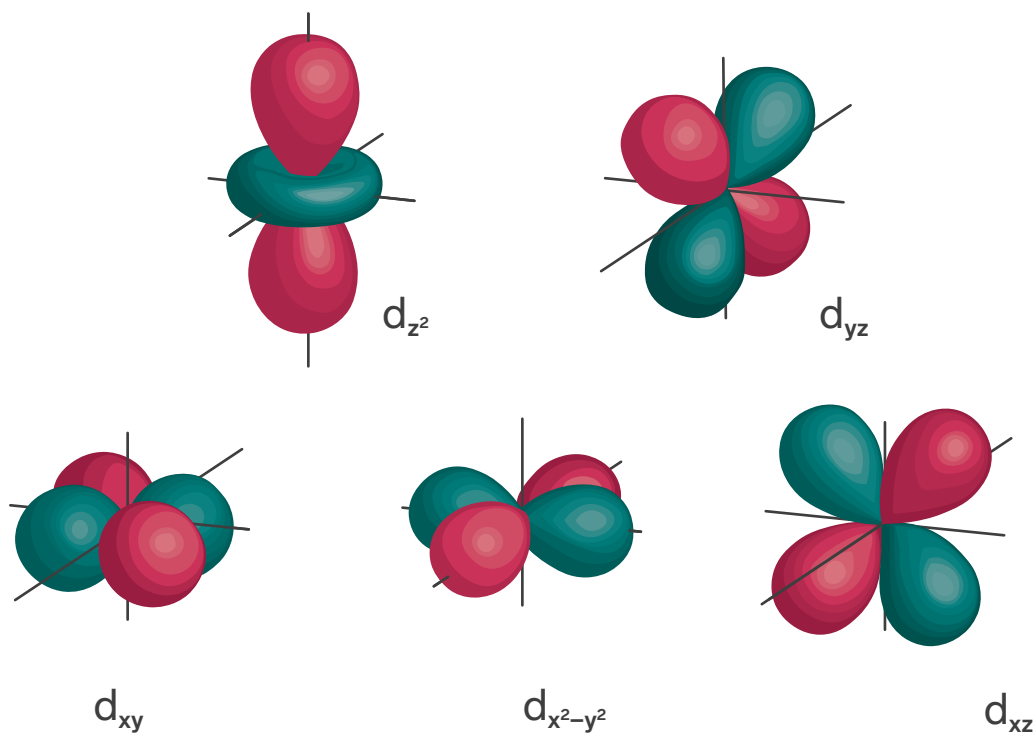


Рисунок 1. Вид d-орбиталей

вырождены, т.е. имеют одинаковую энергию. Если точечные заряды располагаются в вершинах икосаэдра вокруг центрального атома, то это достаточно симметричное расположение, и оно не приводит к снятию вырождения d-орбиталей. Если симметрия окружения центрального атома ниже, то вырождение снимается, т.е. различные d-орбитали могут иметь разную энергию.

ТКП абсолютно пренебрегает тем, что у самого лиганда есть электроны, и они:

1. Распределены не сферически, таким образом симметрия системы на самом деле понижается ещё больше, однако этот вклад невелик по сравнению с тем, который учитывается теорией и очень часто им можно пренебречь.
2. Существуют. Это важно, так как электроны лиганда и электроны металла фактически неразличимы (это тождественные частицы), в связи с чем в квантовой механике возникают дополнительные обменные вклады, которые необходимо учитывать.

Октаэдрическое поле

Рассмотрим, как работает **ТКП** на примере октаэдрического комплекса:

1. Расположим металл в начале системы координат и окружим его октаэдром из точечных лигандов, расположенных на координатных осях (рисунок 2а).

2. При взаимодействии отрицательно заряженных лигандов с электроном на орбиталях металла энергия последних повышается, однако само наличие заряженных частиц понижает сферическую симметрию исходного атома до октаэдрической, что приводит к расщеплению d-орбиталей на два класса. d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ находятся в непосредственном контакте с лигандами и дополнительно повышаются по энергии. Напротив, перекрывание d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} с лигандами не такое сильное, что приводит к понижению их энергии, и мы наблюдаем картину, изображённую на рисунке 2б – $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} находятся на одном уровне и образуют класс e_g , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} – также вырождены и находятся ниже по энергии, образуя класс t_{2g} . Разность в энергии между орбиталями называется энергией октаэдрического расщепления

и обозначается как Δ_o . Эффект расщепления орбиталей на общем масштабе составляет порядка 10% от энергии образования комплекса, однако именно он часто оказывает решающее влияние на химию координационного соединения. Заметьте, что какие-то орбитали стали ниже по энергии, и нахождение электронов на них стало более выгодным, относительно сферически симметричного электростатического поля. Эту самую выгоду можно выразить количественно в виде нового параметра – Энергии Стабилизации Кристаллическим Полем (**ЭСКП**), который определяется как энергетический выигрыш в результате расположения электронов на более выгодных d-орбиталях, получившихся после расщепления относительно нерасщеплённого состояния, причём в силу закона сохранения энергии d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ должны повысить свою энергию на $3/5 \Delta_o$, а d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} понизить на $2/5 \Delta_o$ ($-2/5 \cdot 3 + 3/5 \cdot 2 = 0$).

3. Чтобы посчитать **ЭСКП**, необходимо разместить электроны на их законные места. Сделаем это для некоторых конфигураций (рисунок 3):

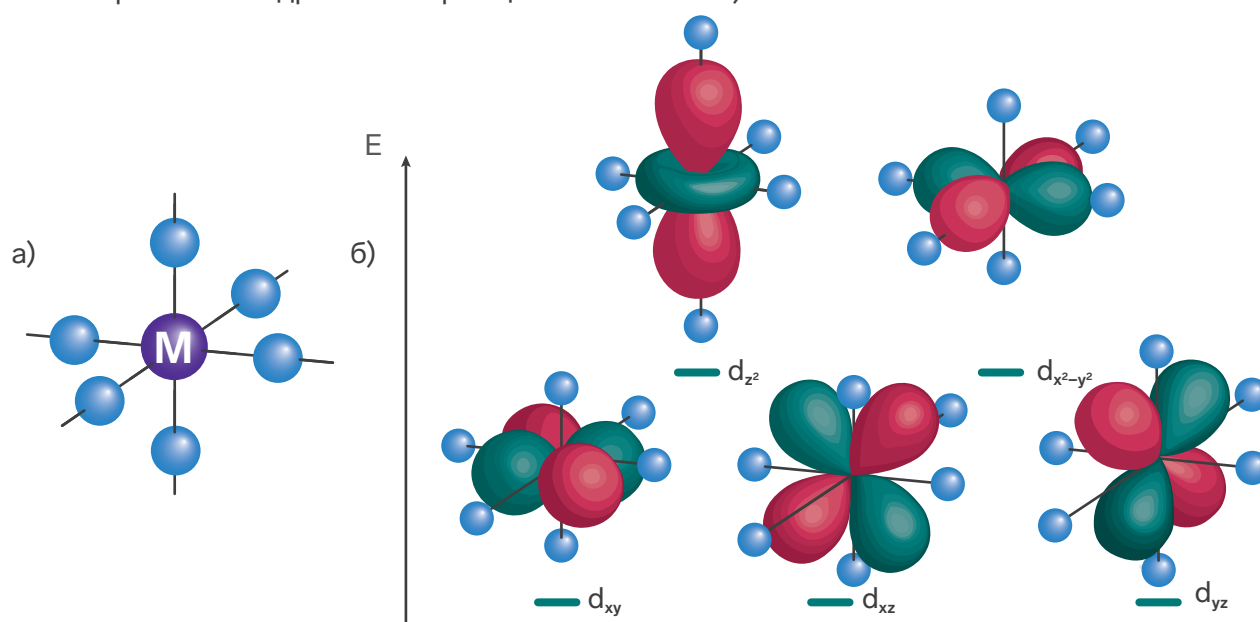


Рисунок 2. а) Октаэдрическое окружение центрального иона
б) Расщепление d-орбиталей в октаэдрическом поле лигандов

Конфигурация d^1 : первый и единственный d-электрон располагается на одной из t_{2g} орбиталей, так как она ниже по энергии, **ЭСКП** = $2/5 \Delta_o$

Конфигурация d^2 : первый и второй электроны попадают на разные t_{2g} орбитали (Правило Хунда²), **ЭСКП** = $2 \cdot 2/5 \Delta_o = 4/5 \Delta_o$

Конфигурация d^4 : три электрона находятся на трёх разных t_{2g} орбиталях в соответствии с тем, что уже обсуждалось, однако у четвёртого электрона есть выбор: он может расположиться на более высоколежащей орбитали из класса e_g или остаться на t_{2g} уровне и затратить энергию спаривания (P), разместившись на уже занятой орбитали. Электронное состояние, образующееся в первом случае, называется высокоспиновым, так как суммарный спин³ системы будет максимальным, а во втором случае — низкоспиновым, так как пара электронов на одной орбитали имеет нулевой спин, и суммарный спин системы оказывается ниже. Какая из конфигураций реализуется, зависит от соотношения энергии расщепления и энергии спаривания, если $\Delta_o > P$, то e_g уровень находится слишком высоко, и электрону выгоднее затратить энергию спаривания и остаться на t_{2g} . Если $\Delta_o < P$, то в таком случае затраты на спаривание электронов выше, чем размещение на одной из орбиталей e_g уровня.

ЭСКП для d^4 -высокоспинового комплекса = $3 \cdot 2/5 \Delta_o - 3/5 \Delta_o = 3/5 \Delta_o$

ЭСКП для d^4 -низкоспинового комплекса = $4 \cdot 2/5 \Delta_o - P = 8/5 \Delta_o - P$

(Так как в нерасщеплённом случае все 4 электрона лежат на разных орбиталях, и никакая энергия спаривания не затрачивается).

²Правило Хунда утверждает, что при прочих равных электроны располагаются так, чтобы их суммарный спин был максимальным.

³Спины в данном случае – жаргон, правильно говорить «проекции спинного момента импульса»

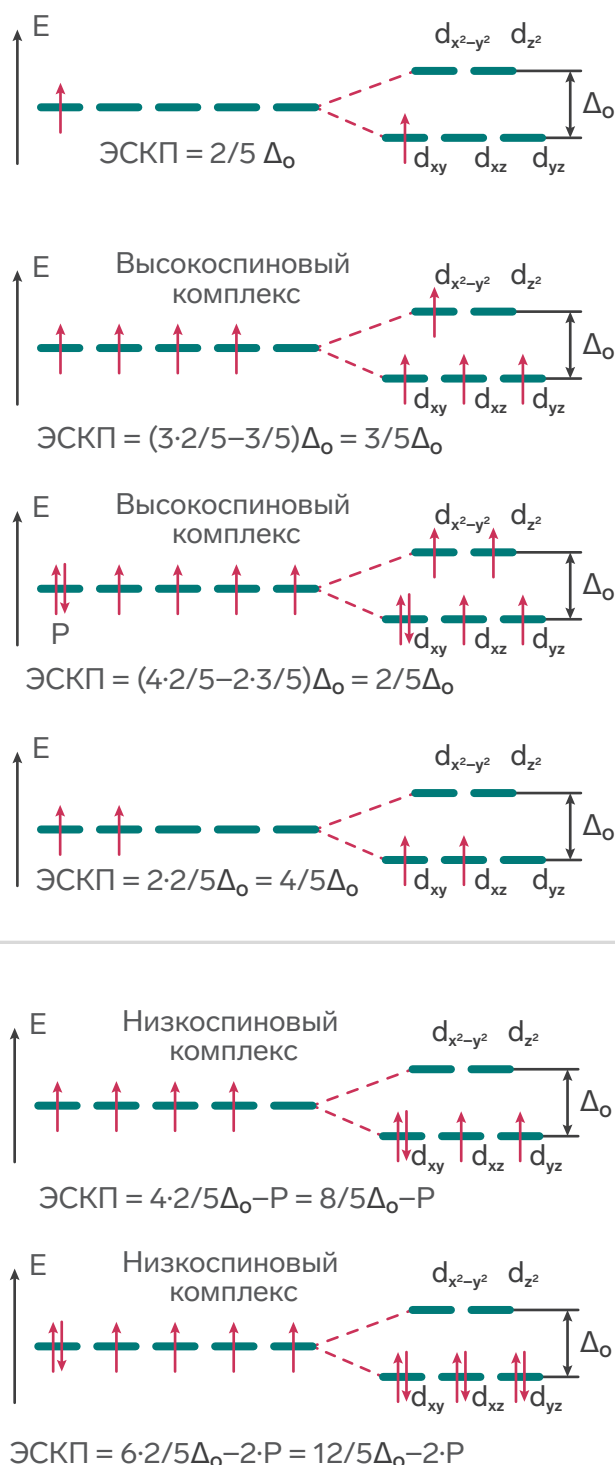


Рисунок 3. Электронные конфигурации и расчёт ЭСКП для октаэдрического расщепления

Конфигурация d⁶: здесь снова два возможных варианта: $\Delta_o > P$ и комплекс низкоспиновый, в таком случае все шесть d-электронов лежат на t_{2g} уровне и **ЭСКП** =

$$6 \cdot \frac{2}{5} \Delta_o - 2P = \frac{12}{5} \Delta_o - 2P$$

(Обратите внимание, что вычитать необходимо $2P$, а не $3P$, так как в нерасщеплённом состоянии одна пара электронов уже присутствует!) и $\Delta_o < P$ и комплекс высокоспиновый, в таком случае четыре d-электрона лежат на t_{2g} уровне и 2 на e_g . **ЭСКП** =

$$4 \cdot \frac{2}{5} \Delta_o - 2 \cdot \frac{3}{5} \Delta_o = \frac{2}{5} \Delta_o$$

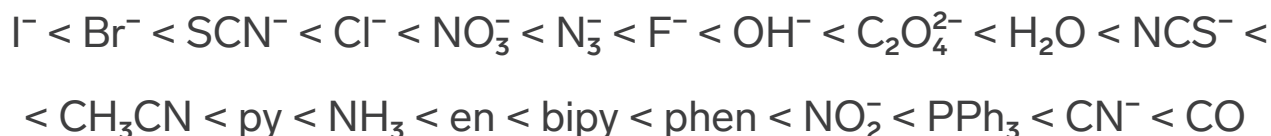
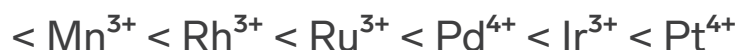
После того, как в **ТКП** была введена энергия расщепления и показана её исключительная значимость (определение электронной конфигурации комплекса, расчёт **ЭСКП**), возникает закономерный вопрос: от чего она зависит и как её можно оценить? Параметр расщепления зависит от центрального иона и лигандов. Он тем больше, чем сильнее суммарное взаимодействие лигандов с металлом. Для центрального иона можно выделить следующие качественные закономерности:

1. С ростом степени окисления растёт Δ_o (Лиганды подходят ближе к центральному атому, тем самым сильнее взаимодействуя с орбиталями металла).

2. Δ_o растёт при движении вниз по группе (Протяжённость d-орбиталей увеличивается вниз по группе, вместе с чем увеличивается перекрывание орбиталей и возрастает параметр расщепления).

Экспериментально можно определить Δ_o . Это позволяет выстроить катионы металлов в **спектрохимический ряд** в порядке увеличения Δ_o (рисунок 4а).

С лигандами дела обстоят чуть сложнее. Точно можно сказать, что чем больше частиц окружает металл, тем сильнее суммарное взаимодействие и, следовательно, расщепление (тетраэдрическое расщепление практически всегда меньше, чем октаэдрическое). Однако в рамках ТКП особенности каждого лиганда учесть невозможно, т.к. они все – точечные заряды и поэтому абсолютно одинаковые. Таким образом, зависимость параметра расщепления от конкретного их типа определяется только экспериментально и также может быть представлена в виде **спектрохимического ряда лигандов** (рисунок 4б).



**Рисунок 4. а) Спектрохимический ряд катионов металлов в порядке увеличения Δ_o .
б) Спектрохимический ряд лигандов в порядке увеличения Δ_o .**

f-g факторы

Довольно занимательным является способ предсказания параметра расщепления, придуманный Йоргенсеном, основанный на предположении о делимости параметра на произведение металлической (g) и лигандной (f) компонент [2]:

$$\Delta = f \cdot g$$

Так как два независимых параметра дают всего лишь одну экспериментальную величину, необходимо выбрать точку отсчёта, или же стандарт. Таким стандартом являются аквакомплексы. В них по определению $f = 1$, остальные величины f измеряются относительно воды. Несмотря на свою грубость,

подобная модель позволяет достаточно хорошо (для своего уровня) определить параметр расщепления комплекса, не затрачивая практически никаких усилий (вам нужно всего лишь перемножить два числа из Таблицы 1!).

Нельзя только на основе визуального сравнения определить, будут ли различные орбитали оставаться вырожденными после расщепления⁴. Здесь необходим более глубокий математический аппарат, а именно – теория представлений [1]. Тем не менее иногда, в силу симметрии, воспринимаемой на глаз, некоторые выводы вполне возможны.

Таблица 1. f- и g-факторы для различных центральных ионов и лигандов в октаэдрическом поле

Ион комплексообразователь	g см ⁻¹	Лиганд	f
Mn ²⁺	8000	Br ⁻	0.72
Ni ²⁺	8700	SCN ⁻	0.73
Co ²⁺	9000	Cl ⁻	0.78
V ²⁺	12000	N ₃ ⁻	0.83
Fe ³⁺	14000	F ⁻	0.90
Cr ³⁺	17400	H ₂ O	1.00
Co ³⁺	18200	NCS ⁻	1.02
Ru ²⁺	20000	py	1.23
Rh ³⁺	27000	NH ₃	1.25
Ir ³⁺	32000	en	1.28
Pt ⁴⁺	36000	CN ⁻	1.7

⁴Вырожденность d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} очевидна из простых соображений симметрии, однако тот же факт для d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ уже не столь тривиален

Тетраэдрическое поле

Теперь расположим четыре лиганда в вершинах тетраэдра (рисунок 5б). Видно, что взаимодействие заряженных частиц с d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} орбиталями одинаково в силу симметрии системы, причём оно значительно сильнее, чем взаимодействие с d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ орбиталями, которое исходя из теории представлений также оказывается

эквивалентным. В результате, получаем обратную картину: три орбитали (d_{xy} , d_{xz} и d_{yz}) поднимаются вверх, а две (d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$) опускаются вниз (рисунок 5а). Энергетический зазор между расщеплёнными орбиталями носит название энергии тетраэдрического расщепления, обозначается как Δ_t и составляет $4/9 \Delta_o$ ⁵.

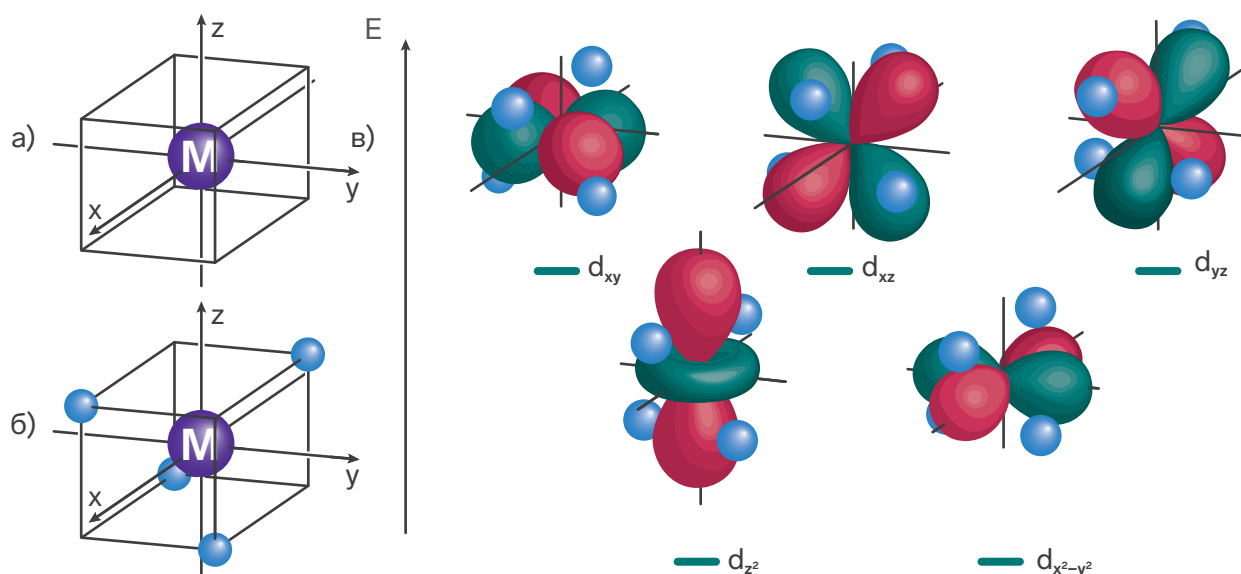


Рисунок 5. а) Кубический каркас вокруг центрального иона
б) Тетраэдрическое окружение центрального иона
в) Расщепление d-орбиталей в тетраэдрическом поле лигандов

Поле в линейных комплексах

В целом, неважно, как выбирать оси координат и каким образом направлять d-орбитали в пространстве, теория представлений в любом случае даст верный результат. Однако если вы хотите визуально оценить, каким будет расщепление, то правильный выбор сильно облегчит задачу. Расположим лиганды на оси z на равных расстояниях от центра (рисунок 6а). Отсюда видно, что сильнее всего взаимодействует и, следовательно,

повышается по энергии d_{z^2} орбиталь, d_{xz} и d_{yz} также имеют z-компоненту и взаимодействуют с лигандами, слегка повышаясь по энергии (причём они остаются вырожденными в силу симметрии!). Оставшиеся d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ орбитали также в силу симметрии относительно лигандов остаются вырожденными, и, так как их лиганд-орбитальное взаимодействие самое слабое, они понижаются по энергии⁵ (рисунок 6б)

⁵ В приближении точечных заряженных лигандов и только электростатического взаимодействия с центральным ионом.

⁶ Не нужно думать, что орбитали понизились по энергии относительно металлического иона. Это не так! Их энергия стала ниже относительно уже возбуждённого эквивалентным сферическим полем металла.

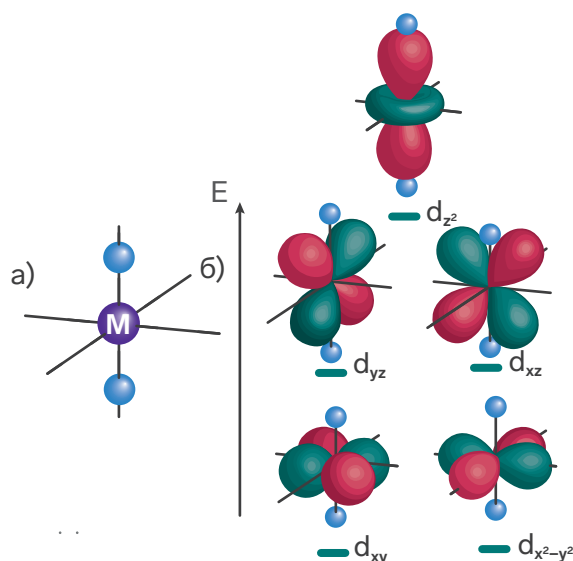


Рисунок 6. а) Окружение центрального иона в линейных комплексных соединениях

б) Расщепление d-орбиталей в линейном поле лигандов

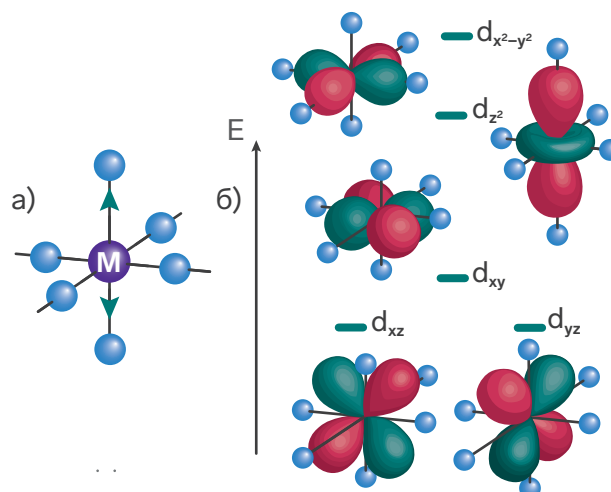


Рисунок 7. а) Окружение центрального иона в октаэдрических комплексных соединениях при Ян-Теллеровском искажении

б) Расщепление d-орбиталей в октаэдрическом поле лигандов при Ян-Теллеровском искажении

Эффект Яна-Теллера и квадратное поле

Герман Артур Ян и Эдвард Теллер в 1937 году доказали теорему, которая утверждает следующее: вырожденная система не может быть стабильной, за исключением случаев линейного расположения ядер [3]. Применяя данную теорему для координационных соединений, можно утверждать следующее: если в нелинейной комплексной частице присутствуют вырожденные по энергии уровни, расщепление которых приведёт к снижению энергии системы, то они будут расщепляться. Расщепление достигается за счёт понижения симметрии (к примеру, симметричный октаэдрический комплекс можно слегка деформировать, растягивая или сжимая два лиганда по оси z, что приводит к понижению симметрии и, как следствие, расщеплению d-орбиталей по энергии).

Рассмотрим аквакомплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: всего у меди 9 электронов на d-подуровне. Видно, что расщепление e_g орбиталей приведёт к понижению энергии двух электро-

нов и повышению одного по энергии, тем самым суммарно энергия системы снизится. Как было сказано выше, необходимой «десимметризации» можно добиться, оттягивая две молекулы воды от центрального иона (рисунок 7а). Относительно орбиталей картина следующая: d_{z^2} понижается по энергии, так как лиганды отдаляются от основной электронной плотности d_{z^2} , и взаимодействие становится хуже. С $d_{x^2-y^2}$ ситуация обратная: два лиганда из октаэдрического окружения отходят «на задний план», оставляя после себя достаточно места, для того чтобы четыре других лиганда подошли ближе к центральному атому, тем самым сильнее взаимодействуя с электронной плотностью на $d_{x^2-y^2}$ -орбитали и повышая её энергию. Ситуация с d_{xz} и d_{yz} похожа на d_{z^2} , так как лиганды отдаляются, ухудшая перекрывание и понижая энергию орбиталей, по аналогии с $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} также повышается по энергии, и суммарная получившаяся картина изображена на рисунке 7б.

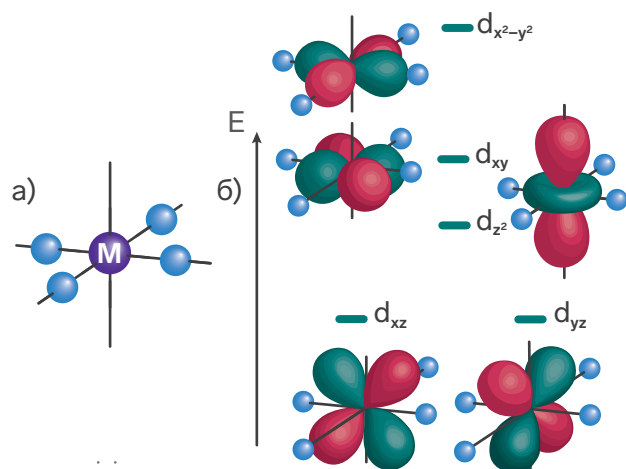


Рисунок 8 а) Окружение центрального иона в квадратных комплексных

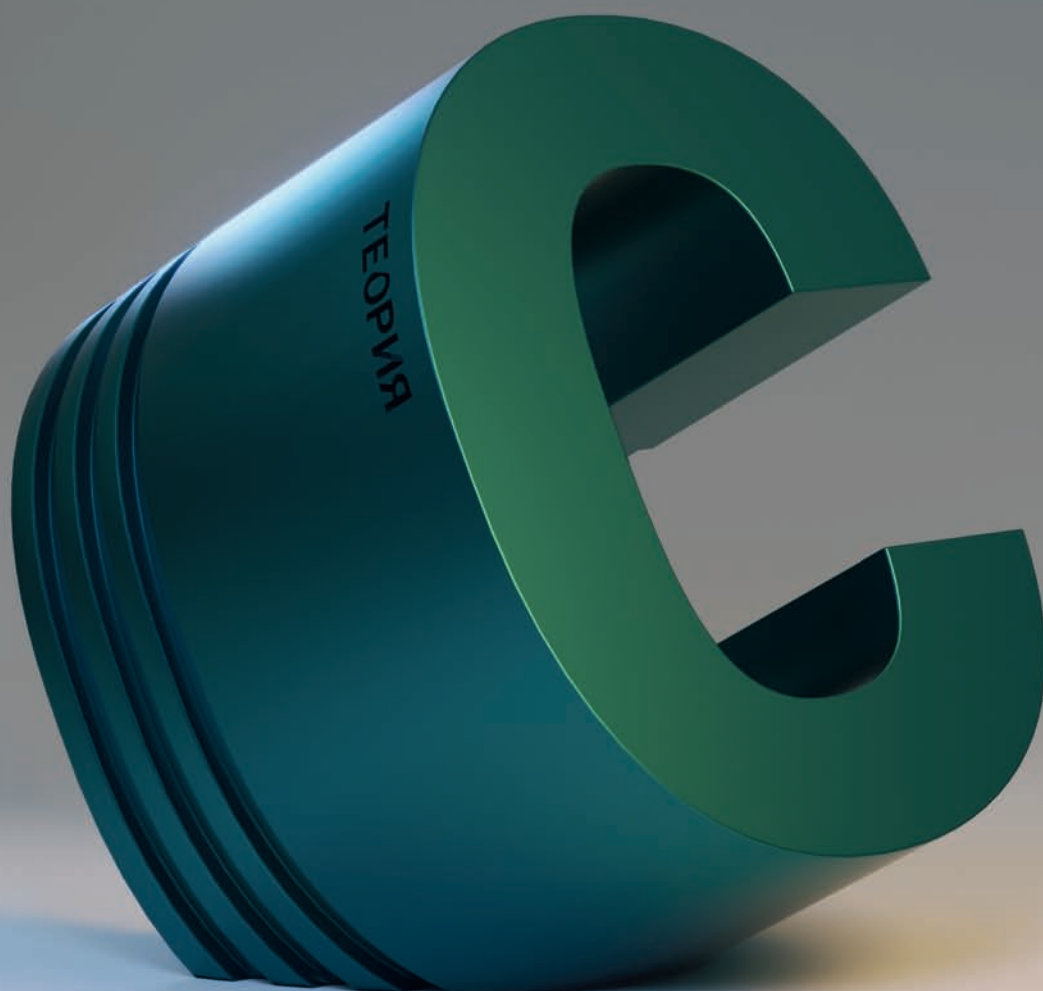
б) Расщепление d-орбиталей в квадратном поле лигандов

Расщепление орбиталей в квадратном поле можно получить исходя из октаэдрического. Постепенно отдаляя лиганды, лежащие на одной оси, мы получаем картину Ян-Теллеровского искажения, причём в какой-то момент лиганды окажутся настолько далеко, что ими уже можно будет пренебречь и говорить о квадратном окружении центрального иона, а сама энергетическая диаграмма d-орбиталей будет качественно совпадать с таковой, полученной для искажённого октаэдра, путём «вытягивания» лигандов вдоль одной из осей, за одним исключением: d_{z^2} орбиталь понизится настолько сильно, что станет ниже, чем d_{xy} . (Заметьте тот факт, что расщепления в квадратном поле сильнее, чем при обычном Ян-Теллеровском искажении, так как при последнем лиганды лишь слегка смещаются относительно симметричного расположения, а в случае квадратного поля фактически уходят на бесконечность) (рисунки 8б).

Подводя итоги, можно сказать, что **ТКП** прочно закрепилась, как теория, позволяющая на достаточно базовом уровне работать с координационными соединениями, учитывая их пространственную геометрию и электронную конфигурацию. У теории есть свои недостатки, о которых не стоит забывать при работе, однако на качественном и полуколичественном уровне она показывает себя превосходно. Конечно же, от всех приближений можно избавиться, при желании можно учесть и несферическое распределение электронов вокруг лиганда, и обменные вклады (тогда мы придём к Теории Поля Лигандов (**ТПЛ**)), электронную корреляцию и релятивизм, но тем самым мы значительно усложним модель, а результаты станут лишь слегка точнее (хотя иногда небольшое уточнение результатов может выявить огромное количество интересных и необычных эффектов). Самое главное – правильно выбрать модель для решения интересующей вас задачи и после прочтения статьи в вашем арсенале появилась ещё одна – **Теория Кристаллического Поля**.

Используемая литература:

1. Pavarini E. et al. Correlated electrons: from models to materials // Reihe Modeling and Simulation. – 2012. – Т. 2.
2. House J. E., House K. A. Descriptive inorganic chemistry. – Academic Press, 2015.
3. Jahn H. A., Teller E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states—I—Orbital degeneracy // Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences. – 1937. – Т. 161. – №. 905. – С. 220-235.



Инфракрасная спектроскопия

Александр Иванович Жиров

Преподаватель XVI Химической программы, студент химического факультета МГУ

Иван Владимирович Клочков

Преподаватель XVI Химической программы, студент химического факультета МГУ

«Подлинная тайна мира — это видимое, а не невидимое»
Оскар Уайльд

Инфракрасная (ИК) спектроскопия — метод химического анализа, основанный на взаимодействии инфракрасного света с веществом. ИК-диапазон, являясь частью электромагнитного спектра между видимым светом и микро-волнами, в свою очередь делится на ближнюю (длина волны от 780 нм до 2500 нм), среднюю (длина волны от 2500 нм до 25 мкм) и дальнюю (длина волны от 25 мкм до 1 мм) области. Однако исторически оказалось удобнее рассматривать ИК-излучение не в терминах обычных длин волн, а в **волновых числах**, которые определяются как $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ и измеряются в **обратных сантиметрах** см^{-1} . Соответственно, свет с более короткой длиной волны

(и, как следствие, с большей энергией, так как будет иметь большее волновое число), в то время как свет с более длинной λ будет иметь меньшую E и меньшие ν .

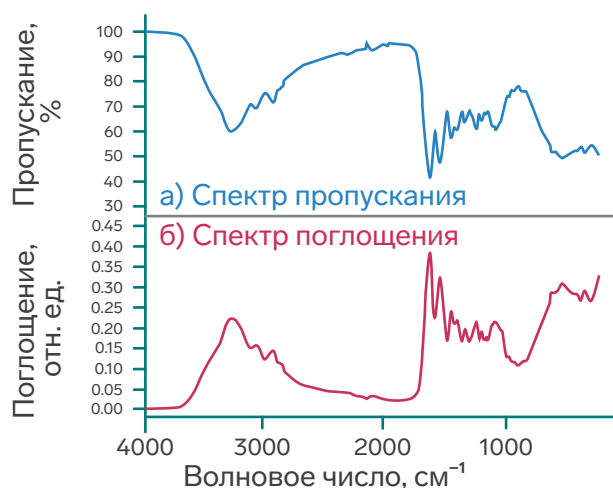
При взаимодействии света с веществом может происходить его поглощение — резкое снижение интенсивности света, пропущенного образцом, по сравнению с исходным пучком. Пропускание T определяется как

$$T = I_{\text{прошедшего}} / I_{\text{исходного}}$$

и измеряется в процентах. Иногда для характеристики ИК-излучения полезной оказывается безразмерная оптическая плотность

$$A = \log_{10}(1/T).$$



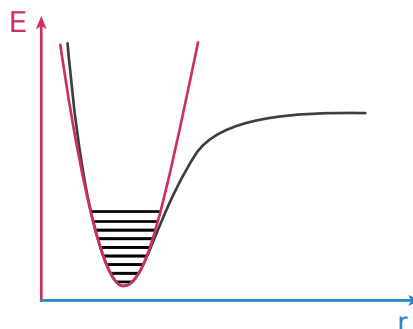


Исследование спектра основано на дискретности набора энергетических уровней молекулы, поэтому молекулы способны поглощать только электромагнитное излучение с определённой энергией.

В то время как в атомах имеет место лишь один вид движений – **движение электронов относительно ядра**, в молекуле, наряду с движением электронов относительно ядер, существенную роль играют периодические изменения относительного расположения ядер – **колебательное движение молекулы** и периодические изменения ориентации молекулы как целого в пространстве – **вращательное движение молекулы**. Таким образом, полная энергия ($E = E_e + E_k + E_{вр}$) молекулы может быть представлена суммой отдельных её компонентов.

Инфракрасное излучение обычно не обладает достаточной энергией для перехода между электронными энергетическими уровнями, однако оно может инициировать переходы между колебательными и вращательными состояниями молекулы.

Молекулярные колебания принято рассматривать в **гармоническом приближении**. В действительности колебания являются ангармоническими, что находит своё отражение прежде всего в появлении составных частот и **обертонов**, а также в явлении резонанса Ферми.

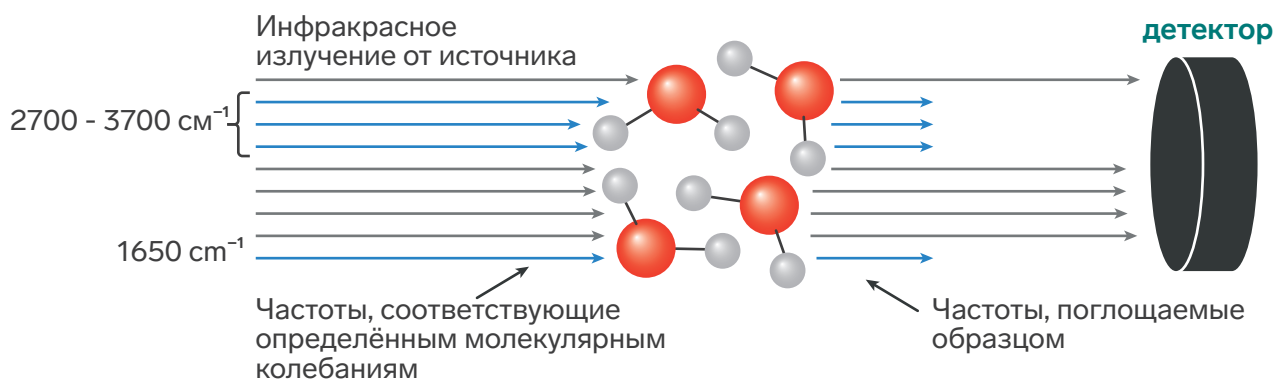


В гармоническом приближении энергия колебательного уровня равна

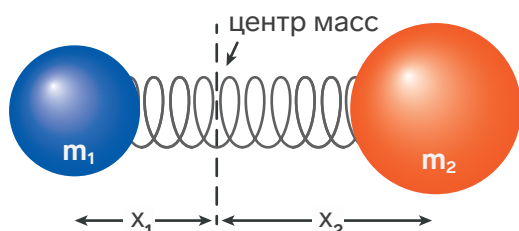
$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

В ИК спектроскопии возможны переходы между соседними уровнями (то есть с n на $n + 1$), энергия такого перехода составляет:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = h\nu \left(n+1 + \frac{1}{2} \right) - h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) = h\nu$$



Таким образом, в спектре наблюдаются линии, частоты которых соответствуют частотам колебаний молекулы.



Для **двухатомной** молекулы соотношение между частотой колебания вдоль связи, массами связанных атомов и жёсткостью связи на основании закона Гука в приближении простого гармонического осциллятора выражается следующим уравнением:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

f - силовая постоянная,
 μ - приведённая масса молекулы,
 c - скорость света в вакууме.

Колебательные спектры многоатомных молекул

Колебательные спектры многоатомных молекул представляют собой набор частот, которые характеризуют изменения относительно-го расположения ядер внутри этих молекул.

В случае N -атомной молекулы, то есть молекулы, содержащей N ядер, общее количество независимых координат, описывающих положение ядер, равно $3 \cdot N$. Из этого числа можно выделить три координаты центра масс молекулы, которые описывают поступательное движение молекулы как единого целого. Таким образом, остаётся $3 \cdot N - 3$ внутренних координаты, которые могут описывать как изменения относительного расположения ядер при колебаниях молекулы, так и повороты молекулы в целом, то есть её вращение.

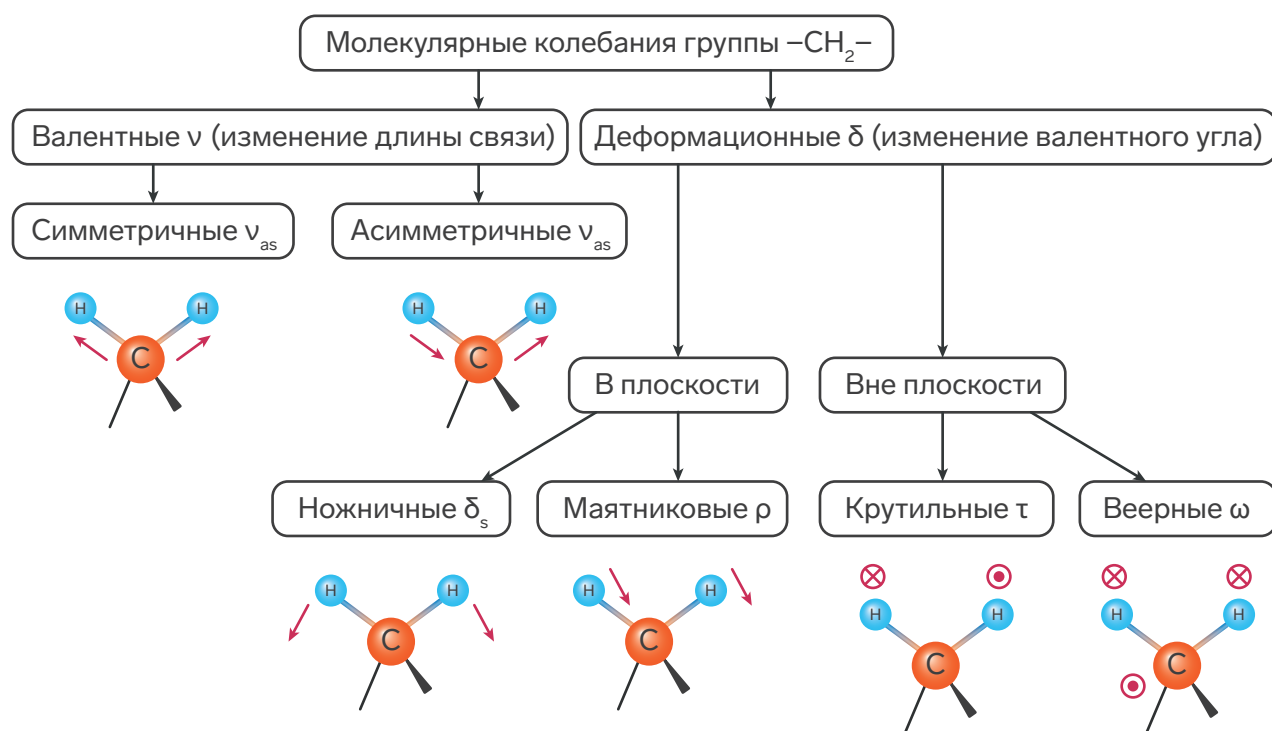
Из общего числа $3 \cdot N - 3$ независимых переменных, характеризующих колебательное и вращательное движения, в случае нелинейной многоатомной молекулы, то есть молекулы, ядра которой не лежат на одной прямой в равновесной конфигурации, вращение определяется тремя независимыми переменными. Следовательно, для нелинейной молекулы колебательное движение характеризуется $3 \cdot N - 6$ независимыми переменными, молекула обладает $3 \cdot N - 6$ колебательными

степенями свободы и в спектре наблюдается максимум **$3N - 6$** колебаний. Для описания вращения в линейной молекуле, в силу симметрии, достаточно двух координат. Поэтому спектр линейных молекул содержит максимум **$3N - 5$** колебаний.

Атомы в химических соединениях постоянно движутся и вибрируют различными способами. Даже у такой простой молекулы, как вода, есть шесть различных способов вибрации: симметричное растяжение, антисимметричное растяжение, деформация или изгибные колебания, раскачивание, скручивание и виляние.

Каждое из этих колебаний происходит с разной частотой, которая уникальна для химической связи и соединения. Как упоминалось ранее, эти частоты совпадают с частотами света в ближней области электромагнитного спектра. В качестве примера на схеме ниже приведём классификацию колебаний метиленовой группы.

Все ИК-спектрофотометры, независимо от конструкции, имеют общие элементы: источник излучения, оптическую систему, приёмник, систему усиления сигнала.



Колебательные спектры многоатомных молекул

Энергия деформационных колебаний значительно меньше энергии валентных колебаний, поэтому деформационные колебания наблюдаются при больших длинах волн (низких волновых числах). Частота валентных колебаний связана с прочностью соответствующих связей: тройные связи (поглощение при $2300\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) прочнее двойных (поглощение при $1900\text{--}1500\text{ см}^{-1}$), которые, в свою очередь, прочнее одинарных (поглощают при $1300\text{--}800\text{ см}^{-1}$).

Молярный коэффициент поглощения (интенсивность поглощения) в ИК-спектроскопии принимает значение от 0 до 200. Его величина пропорциональна квадрату изменения дипольного момента молекулы, вызываемого данным колебанием. Наиболее интенсивными в ИК-спектре являются пики, отвечающие валентным колебаниям. Интенсивности полос спектров ИК по степени пропускания разделяют на сильные, средние, слабые и обозначают соответственно (с. — сильная, strong), (сп. — средняя, medium), (сл. — слабая, weak).

Источники излучения

Идеальным источником для ИК-спектроскопии был бы монохроматический излучатель высокой интенсивности, непрерывно перестраиваемый в широком частотном интервале. Несмотря на то, что существуют лазеры с перестраиваемой частотой, в настоящее время наиболее распространёнными являются нагреваемые до температуры

$1200\text{--}1400\text{ К}$ источники с широкой областью излучения: **глобар** (карбид кремния), **штифт Нернста** (оксиды циркония, тория, иттрия), нихромовая спираль, платиновая проволока с керамическим покрытием. Излучательная способность тепловых источников подчиняется закону Планка для излучения абсолютно чёрного тела.

$B_\nu(T)$ – спектральная яркость (плотность мощности на единицу телесного угла и на единицу площади, перпендикулярной направлению распространения) частотного излучения на единицу частоты при тепловом равновесии при температуре T . Единицы измерения: мощность / [площадь × телесный угол × частота].

$$B_\nu(T) = \frac{2 h \nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

h – постоянная Планка;

c – скорость света в вакууме;

k – постоянная Больцмана;

ν – частота электромагнитного излучения;

T – абсолютная температура тела.

Оптические материалы

Обычные кварцевые стёкла поглощают среднее и длинноволновое ИК-излучение, поэтому в качестве материалов для изготовления окон кювет и светоделителей используют монокристаллы солей (например, бромида калия).

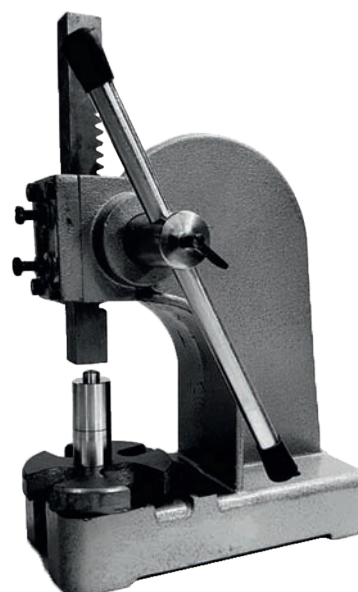
Преимуществом ИК-спектроскопии как метода является возможность исследования вещества с минимальной пробоподготовкой в любом агрегатном состоянии.

Для регистрации спектра образец либо растворяют в таком растворителе, как CHCl_3 (хлороформ) или CS_2 (сероуглерод), в спектре которых имеется несколько полос. В случае твёрдых веществ пробу либо запрессовывают в прозрачную для ИК-излучения таблетку (например, из твёрдого порошкообразного KBr), либо растирают в виде пасты с вазелиновым маслом. Однако растворы в CHCl_3 не следует использовать для регистрации спектров в области валентных колебаний связей $\text{C}-\text{Cl}$, а вазелиновое масло – в области валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ соответственно.

Детекторы ИК-излучения делятся на **тепловые** и **фотоэлектронные**.

Принцип работы фотоэлектронных детекторов, к которым относятся фоторезисторы и фотодиоды, основаны на внутреннем фотоэффекте. В ближнем ИК-диапазоне наиболее распространены фотодиоды на основе германия и твёрдого раствора InGaAs . В среднем ИК-диапазоне применяются охлаждаемые жидким азотом фотодиоды на основе твёрдого раствора HgCdTe . Полупроводниковые детекторы для работы в низкочастотной области требуют охлаждения до низких температур (с помощью жидкого азота или гелия).

Среди тепловых детекторов наиболее распространены пироэлектрические из-за их высокой чувствительности в широкой ИК-области.



Пресс для таблеток



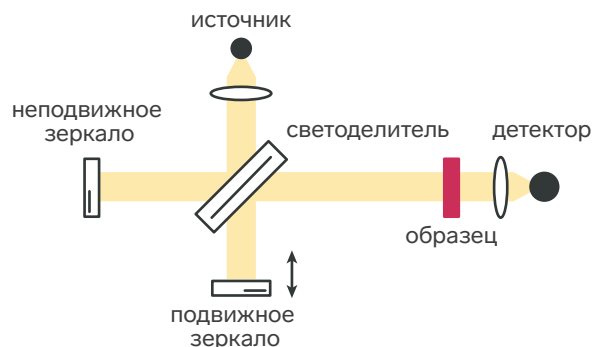
Образцы таблеток

Интерферометр Майкельсона

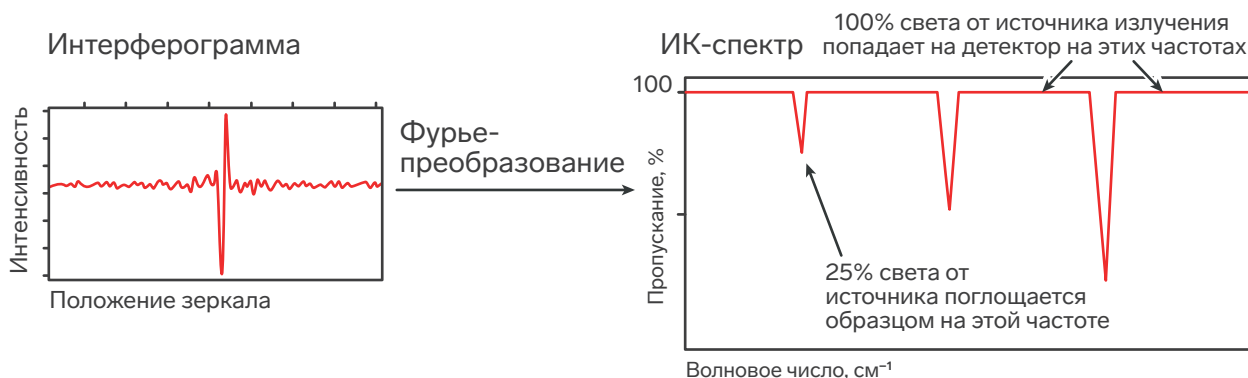
В основе оптической схемы типичного ИК-спектрометра лежит схема интерферометра Майкельсона (см. ниже).

Далее кратко опишем принцип его работы. Свет, идущий от источника излучения, разделяется полупрозрачным плоскопараллельным зеркалом — *светоделителем* на два когерентных пучка. Один пучок направляется к неподвижному плоскому зеркалу № 1 и отражается от него на светоделитель, другой идёт к плоскому зеркалу № 2 и также возвращается, на светоделителе они соединяются. Эти два когерентных пучка интерферируют между собой, в результате чего они могут либо усиливать, либо ослаблять друг друга в зависимости от разности оптического хода между ними. Второе зеркало совершает возвратно-поступательное перемещение вдоль луча. Смещение этого зеркала происходит относительно нулевого положения, в котором оптическая разность хода в плечах интерферометра равна нулю.

Детектор регистрирует интерферограмму, зависимость интенсивности выходящего из интерферометра светового потока от опти-



ческой разности хода, которая может быть различной — от сантиметров до метров. Спектрофотометры, использующие в своей основе интерферометры, называют *Фурье-спектрометрами*, поскольку для получения спектральных данных из интерферограммы используется преобразование Фурье. Повсеместное использование *Фурье-спектроскопии* объясняется тем, что за один проход зеркала получается интерферограмма, содержащая информацию о всём спектральном диапазоне для данного светоделителя. Это значительно увеличивает скорость регистрации спектра. Помимо этого, использование интерферометра позволяет значительно увеличить мощность излучения, что в свою очередь позволяет анализировать объекты с низким содержанием целевых веществ.



Пробоподготовка в ИК-спектроскопии

Существует множество приёмов подготовки проб для съёмки ИК-спектров, и исследователь должен выбрать один из них, наилучшим образом подходящий для решения конкретной проблемы с учётом свойств исследуемого объекта.

В связи с тем, что физическое состояние образца может сильно влиять на его ИК-спектр, целесообразно заранее определить какие приёмы следует использовать при работе с жидкими, газообразными и твёрдыми пробами.

Для жидких нелетучих проб целесообразно проводить фотометрирование жидких плёнок или раздавленных между солевыми пластинками капель. ИК-спектры летучих жидкостей регистрируют в тонких кюветах

или в виде растворов, если вещество растворимо, при этом необходимо учитывать собственное поглощение растворителя.

Органические порошкообразные вещества суспензируют в вазелиновом масле (или другом разбавителе) или перетирают с KBr, спрессовывая таблетку, и регистрируют спектр на пропускание.

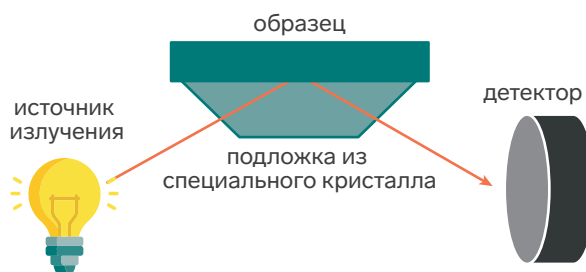
В простейших случаях особых проблем при подготовке газообразных проб не возникает. Однако важно понимать, что концентрация вещества в газовой пробе – остаточно низкая. В связи с этим, для улучшения чувствительности очень полезны многоходовые газовые кюветы с большой длиной оптического пути. Промышленность выпускает газовые кюветы с длиной оптического пути до 120 м, а в литературе есть сообщения о специальных кюветах с общей длиной пути до 1 км.

Регистрация ИК-спектров

Среди способов регистрации спектров наиболее популярными являются методы, основанные на пропускании инфракрасного излучения через образец, на нарушенном полном внутреннем отражении (attenuated total reflection или ATR) и просто на отражении. В настоящее время ИК-спектроскопия ATR стала основным методом, поскольку требует минимальную пробоподготовку и не приводит к разрушению пробы, поэтому далее подробно разберём её.

В ходе исследования образец помещают на кристалл, обычно изготовленный из алмаза, германия или селенида цинка. Инфракрасное излучение проходит через кристалл, при этом излучение частично поглощается нанесённым образцом. Затем свет снова проходит через кристалл и регистрируется детектором.

При использовании этого метода свет взаимодействует только с первыми несколькими микронами образца, поэтому он широко применяется для «неудобных» объектов, таких как смолы, композиционные материалы, сырая резина или пищевые продукты.

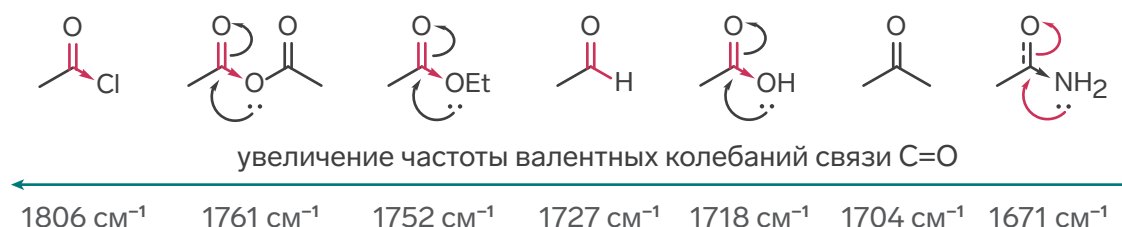


Применение ИК-спектроскопии в органической химии

Для удобства интерпретации ИК-спектра придумано множество схем (одна из которых приведена далее на развороте), позволяющих довольно просто чисто визуально сопоставлять полосы поглощения, соответствующие различным функциональным группам, в искомой молекуле с табличными данными. Кроме того, из-за высокой чувствительности ИК-спектроскопии отсутствие характерного пика поглощения определённой функциональной группы однозначно указывает на отсутствие данного фрагмента в исследуемой молекуле, и наоборот. Далее постараемся более подробно объяснить/систематизировать эмпирические данные частот поглощений различных функциональных групп в органических соединениях.

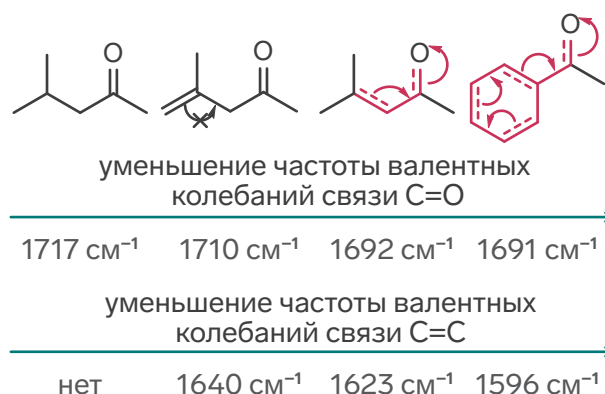
1. Индуктивный эффект

Упругость ковалентной связи зависит не только от распределения электронов, но и от заместителей, которые тем или иным способом изменяют это распределение. При возбуждении ковалентной связи происходит частичное распределение заряда. Например, электроотрицательная группа, находящаяся рядом со связью $C=O$, за счёт отрицательного индуктивного эффекта ($-I$) смещает электронную плотность от π -орбитали группы $C=O$, а значит укорачивает соответствующую π -связь, делая её более прочной. Таким образом, степень двосвязности увеличивается, и частота валентных колебаний смещается в более высокочастотную область (см. схему).



2. Сопряжение

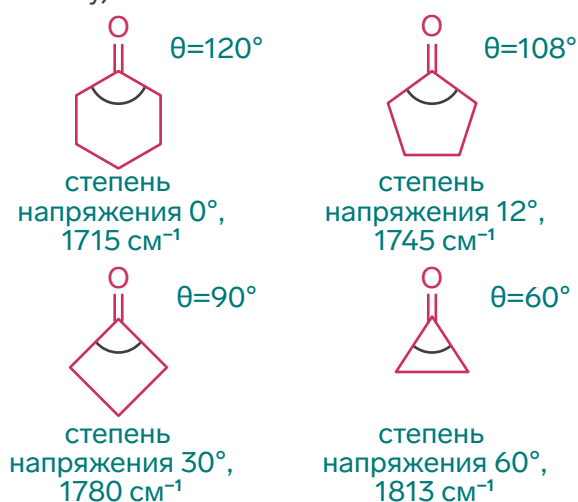
Дополнением предыдущего рассмотренного эффекта является сопряжение, которое, наоборот, вследствие резонанса увеличивает электронную плотность на разрыхляющей π^* -орбитали π -связи, удлинняет эту связь и делает более слабой. Поэтому участвующие в сопряжении связи $C=C$ и $C=O$ становятся больше похожими на простые, и их частоты понижаются, смещаясь к области валентных колебаний одинарных связей (см. схему).



3. Размер цикла

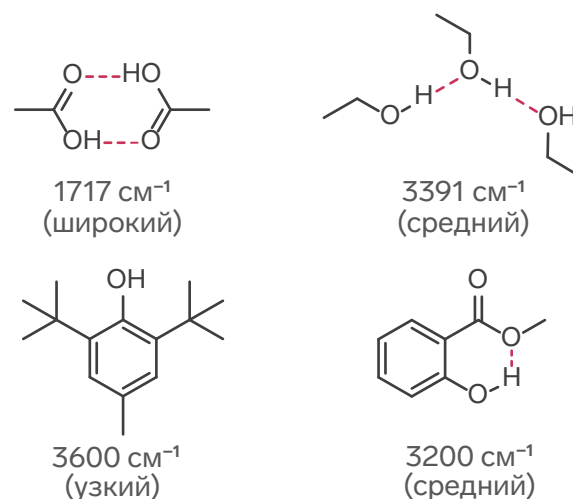
Напряжение в малых циклах возникает вследствие того, что размер цикла вынуждает орбитали перекрываться при углах, которые меньше идеально требуемого гибридизацией. Рассмотрим это явление на примере циклических кетонов. Конформация шестичленного кольца позволяет sp^2 -орбиталям, образующим каркас освязей карбонильной группы, эффективно перекрываться с sp^3 -орбиталями

соседних атомов углерода. В меньших циклах осуществляется компромисс: несколько больший р-характер приобретают связи внутри кольца, а σ-связь с кислородом, наоборот, приобретает избыточный s-характер, что очевидно приводит к укорачиванию и усилению самой связи C=O (так как радиус s-орбитали существенно меньше р-орбитали). Таким образом, её валентная частота колебаний смещается в область более высоких частот (см. схему).



4. Водородные связи

Несомненно, что наиболее распространённым типом ассоциации является водородная связь. Она возникает в результате взаимодействия между протонодонорной (XН) и протонакцепторной молекулами, в которых обычно содержатся атомы O, N, F. Влияние межмолекулярной водородной связи на ИК-спектр состоит в смещении и уширении полос валентных колебаний X—H. Интегральные интенсивности также заметно повышаются. Поскольку одним из критериев образования сильной водородной связи является коллинеарность (атомы должны лежать на одной прямой линии), то стерическое влияние громоздких групп, окружающих донор протонов, будет препятствовать образованию водородной связи. Кроме того, строение некоторых молекул позволяет им образовывать внутримолекулярную водородную связь (см. схему).

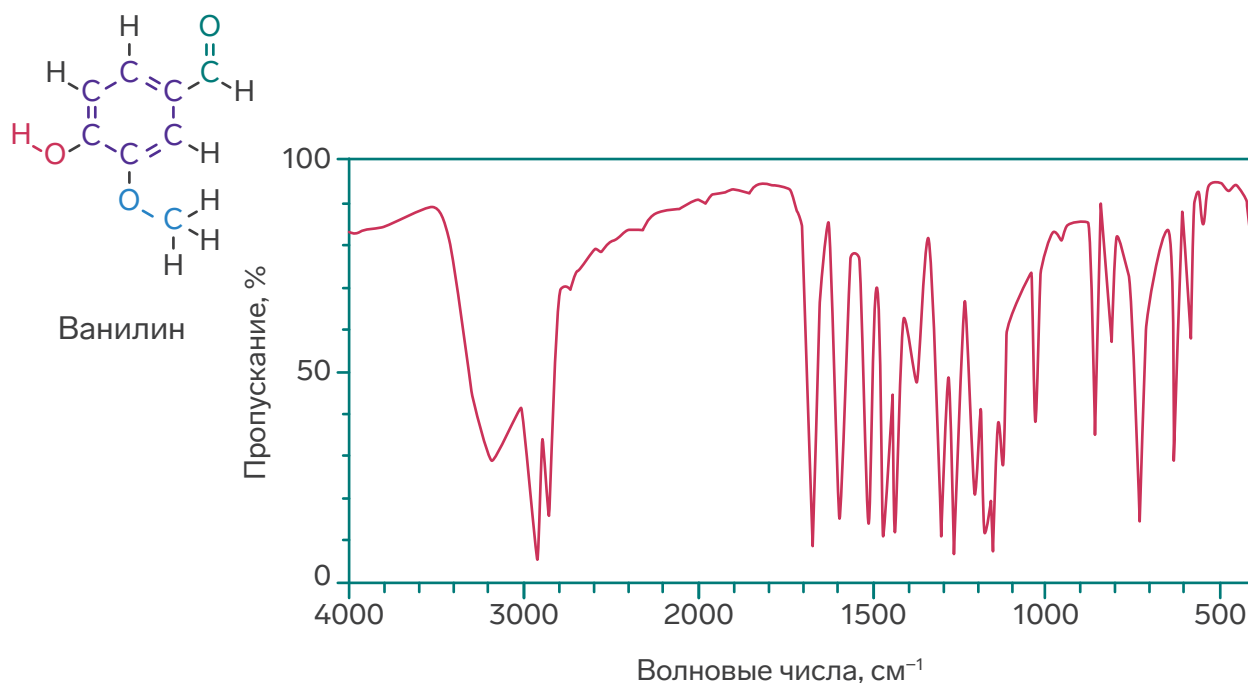


частоты валентных колебаний связи O—H

5 Изменение масс

Из основного уравнения колебаний, связывающего массу и частоту, можно получить связь между частотой валентных колебаний связей **A—B** и **A—C**, полученной замещением атома **B** на **C** при прочих равных. Однако, за исключением случая изотопного замещения, другие параметры (полярность, длина и прочность связи) редко остаются без изменения.

Например, сравним частоты колебаний простой C—H и изотопно-меченных связей C—D и C—T: из определения приведённой массы понятно, что поскольку $M(\text{C}) \gg M(\text{T}) > M(\text{D}) > M(\text{H})$, то отношение частот должно определяться исключительно массовыми числами изотопов. Эксперимент действительно с хорошей точностью это демонстрирует — частоты аналогичных колебаний в ИК-спектре составляют 3019 cm^{-1} , 2259 cm^{-1} и 1937 cm^{-1} для CH₄, CD₄ и CT₄ соответственно (соотношение). Интуитивно понятно, что с увеличением приведённой массы величины изотопических эффектов резко уменьшаются.



Представим себя типичным химиком-органиком: вы провели очередную реакцию и получили значительное количество белых кристаллов. Теоретически (на бумаге) вы знаете, что по уравнению реакции должен получаться всем известный ароматизатор ванилин. Попробуем, имея на руках ИК-спектр вашего продукта, подтвердить или опровергнуть это.

Сопоставлять все пики, полученные в ИК-спектре, совсем не нужно: многие из них (особенно в области «отпечатков пальцев») просто однозначно не дешифруются, поскольку накладываются друг на друга.

Частота	Функциональная группа	Пояснение
3200 см^{-1}	O–H	Широкий пик, т.к. задействована в водородных связях
2900 см^{-1} 2800 см^{-1}	C–H (ароматические) C–H (алифатические)	
1650 см^{-1}	C=O (альдегид)	Из-за сопряжения смещена в более низкую область, чем обычно
1050 см^{-1}	C–O (простой эфир)	Из-за сопряжения смещена в более низкую область, чем обычно
1500 см^{-1} 1600 см^{-1}	C=C (ароматические)	Два отдельных пика в силу симметрии молекулы
2820 см^{-1}	C–H (альдегид)	
1300 см^{-1}	C–O (фенол)	Из-за сопряжения смещена в более низкую область, чем обычно

Применение ИК-спектроскопии в неорганической химии

Изучение колебательных спектров неорганических соединений (комплексов) позволяет получить значительную информацию о строении, составе, взаимодействии структурных (фрагментов), составляющих вещество как в твёрдом состоянии, так и в растворе. Как правило, для неорганических веществ полосы поглощения редкие, широкие, проявляются при меньших волновых числах, чем для органических. Важной особенностью ИК-спектров неорганических соединений является практически полное отсутствие влияния катиона на анион, поскольку такие вещества состоят из ионной решётки, то есть, по существу, из изолированных разноимённо заряженных ионов в её узлах. Однако более тяжёлые катионы действительно могут вызывать смещение полосы деформационных колебаний аниона к меньшему волновому числу. Таким образом, *характерный ИК-спектр наблюдается лишь при наличии ковалентных связей внутри отдельного иона*. Далее постараемся более подробно объяснить/систематизировать эмпирические данные частот поглощений различных функциональных групп в органических соединениях.

1. Наличие молекул воды в координационной сфере

В неорганических солях можно различать кристаллизационную (H_2O связана с катионом/анионом только водородными связями) и координированную (H_2O связана с металлом частично ковалентными связями) воду. Первый тип связи также называют *внешнесферной*, а второй – *внутрисферной*. Вообще, характеристические частоты валентных колебаний связей $\text{O}-\text{H}$ молекул воды лежат в интервале $3000 \div 3600 \text{ см}^{-1}$, а частоты внутренних деформационных колебаний молекулы воды лежат обычно в интервале $1580 \div 1640 \text{ см}^{-1}$.

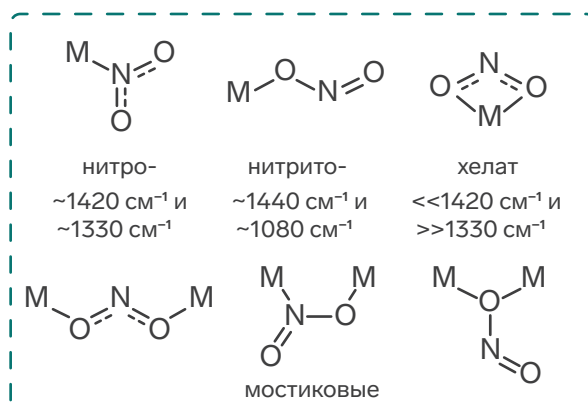
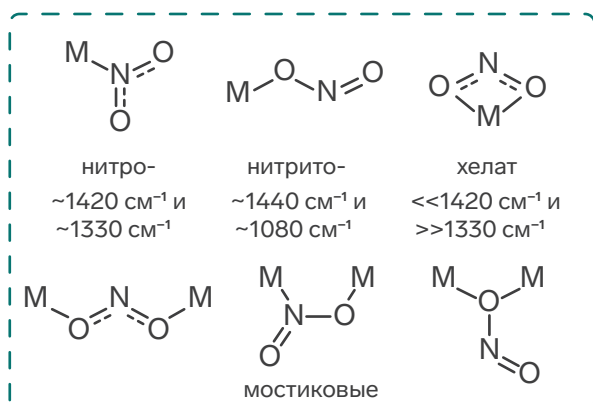
Гидроксильную группу можно отличить от аквагруппы по отсутствию в спектре полосы деформационного колебания $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ около 1600 см^{-1} . Не стоит забывать, что полосы поглощения гидроксильных групп нередко более узкие и резкие, чем полосы поглощения воды. Однако чисто спектроскопически однозначно различить группы H_2O и OH^- по полосам деформационных колебаний крайне трудно. Кроме того, у гидроксокомплексов ниже 1200 см^{-1} наблюдается полоса деформационного колебания $\text{M}-\text{OH}$, которая может сместиться ещё ниже (в область 950 см^{-1}), если OH -группа мостиковая.

2. Аммиачные комплексы

Комплексные аммиакаты металлов содержат координированные через атом азота молекулы аммиака $\text{M}-\text{NH}_3$. В ИК-спектрах поглощения таких комплексов колебания NH_3 находятся в следующих характеристических областях: валентные ($3400 \div 3000 \text{ см}^{-1}$), дважды вырожденные деформационные ($1650 \div 1550 \text{ см}^{-1}$), симметричные деформационные ($1370 \div 1000 \text{ см}^{-1}$) и маятниковые ($950 \div 590 \text{ см}^{-1}$). Частоты валентных колебаний NH_3 в комплексах ниже, чем в свободной молекуле, главным образом по причине координации с комплексообразователем, при которой связь $\text{N}-\text{H}$ *ослабляется* и частоты валентных колебаний аммиака *понижаются*. Таким образом, при прочих равных условиях, чем сильнее связь $\text{M}-\text{N}$, тем слабее связь $\text{N}-\text{H}$ и *ниже* указанные частоты.

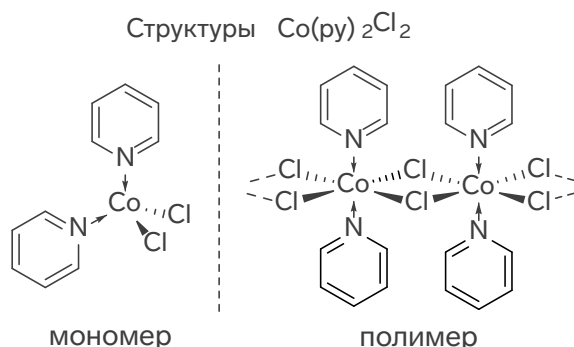
3. Присутствие галогенид-ионов в структуре

Полосы валентных колебаний концевых связей $\text{M}-\text{X}$ появляются в областях $750 \div 500 \text{ см}^{-1}$ для фторидов, $400 \div 200 \text{ см}^{-1}$ для хлоридов, $300 \div 200 \text{ см}^{-1}$ для бромидов и $200 \div 100 \text{ см}^{-1}$ для йодидов (объясните полученную зако-



номерность). При прочих равных условиях, частота колебания металл-галоген тем *выше*, чем *меньше* координационное число металла. Таким образом, галогенные колебания играют важную роль при определении стереохимии комплекса, просто подсчитывая число наблюдаемых частот связи М–Х.

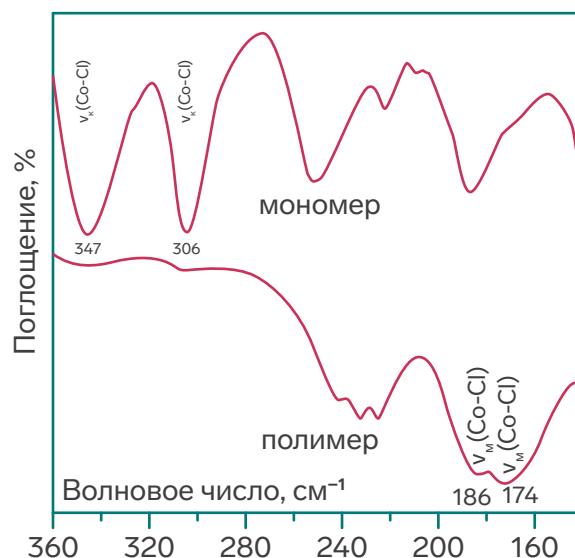
Галогены имеют тенденцию образовывать мостики между двумя атомами металлов. Обычно частоты валентных колебаний мостиковых связей М–Х ниже частот валентных колебаний концевых связей М–Х. Например, комплекс $\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ может существовать как в мономерной тетраэдрической (синий), так и в полимерной октаэдрической форме (сиреневый). Последняя является бесконечной полимерной цепью, образованной мостиками из атомов хлора. На рисунке ниже приведены спектры обеих форм, где хорошо видно, что из-за наличия мостика (увеличения координационного числа Co) частота колебания $\text{Co}-\text{Cl}$ в мономере сильно выше, чем в полимере.



4. Связевая изомерия

Связевые изомеры — это комплексные соединения, различающиеся только видом атома амбидентатного лиганда, через который осуществляется связь этого лиганда с комплексообразователем (то есть, когда монодентатный лиганд может координироваться к центральному атому несколькими способами). Различить подобные молекулы часто оказывается очень сложно, однако именно ИК-спектроскопия является лучшим инструментом. Ниже приведены примеры типичных связевых изомеров.

Положение полосы каждого изомера часто является чисто эмпирическим параметром, зависящим от многих не связанных между собой факторов, поэтому установление конкретного вида связи осуществляется про-



сто на основе сравнения полученной частоты с табличными данными (см. выше).

5. Симметрия молекулы

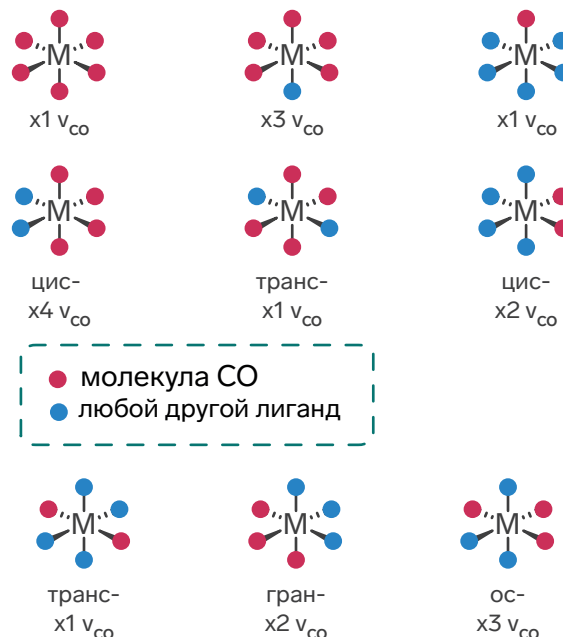
И наконец мы добрались, пожалуй, до самой важной характеристики молекулы, которую позволяет определять ИК-спектроскопия: *симметрия* (иногда известна как *стереохимия молекулы*). Действительно, в ходе данной статьи мы уже неоднократно подступались к ней, хотя даже это не понимали. На самом деле, частоты колебаний крайне просто связаны с симметрией – посредством количества неэквивалентных полос поглощения в ИК-спектре. В качестве хрестоматийного примера рассмотрим карбонилы металлов.

В первую очередь отметим, что нас сейчас будут интересовать колебания с полосами в диапазоне от 1700 см⁻¹ до 2200 см⁻¹ (см. таблицу). Объяснение тенденции уменьшения частоты при увеличении *гаптности* лиганда уже давалось ранее (см. таблицу).

Теперь к реальности: в лаборатории мы синтезировали комплекс W(CO)₃(P(OCH₃)₃)₃, который теоретически может существовать в двух различных пространственных структурах (*геометрическая изомерия*). Изображая оба предполагаемых изомера (*гран-* и *ос-*), мы видим, что число неэквивалентных частот колебаний лигандов CO в случае *ос*-изомера будет равно 3, а для *гран*-изомера – 2 (так как два колебания выражаются из-за дополнительного элемента симметрии в молекулу). Соответственно теперь, имея на руках его ИК-спектр,

в области валентных колебаний CO находим следующие три частоты: 1993, 1919 и 1890 см⁻¹. Таким образом, делаем вывод, что перед нами *рёберный ос*-изомер.

Вообще, достаточно часто симметрию комплекса можно определить простым подсчётом числа полос в инфракрасном спектре: действительно, каждый набор эквивалентных (имеющих одинаковое окружение) CO-групп даёт две полосы поглощения – симметричное и антисимметричное колебание, а каждая «уникальная» CO-группа – только одну. Ожидаемое число активных полос в ИК-спектре можно определить с помощью теории групп, но это крайне сложный раздел математики, поэтому ниже сразу приведём ответ – таблицу с количеством частот поглощения для комплексов различной геометрии (однако для интересующихся в конце приведём список углублённой литературы).



	свободный	терминальный	μ ₂ -CO	μ ₃ -CO
	O C	O C M	O C / \ M M	O C / \ M M
ν _{CO} , см ⁻¹	2143	1850-2120	1750-1850	1620-1700

В заключение хочется отметить, что несмотря на кажущуюся простоту, открытая в далёком 1800 году ИК-спектроскопия в настоящее время переживает «новый бум»: придумываются новые модификации оригинальных методик, усложняются анализируемые объекты и внедряются технологии искусственного интеллекта. Одним словом, ИК-спектроскопия ещё обязательно скажет своё слово в развитии химической науки, а вы непременно будете к этому готовы!

Литература для интересующихся:

Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2014.

Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 535 с.

Примеры задач

IChO-2004 (Задача 4)

Атомные массы можно определить по спектроскопическим данным. Колебательную частоту $\tilde{\nu}$ в ИК-спектре можно рассчитать по закону Гука (обратите внимание на согласование размерностей):

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\tilde{\nu}$ - колебательная частота связи (см^{-1})

c - скорость света

k - силовая постоянная связи ($\text{Нм}^{-1} = \text{кг с}^{-2}$)

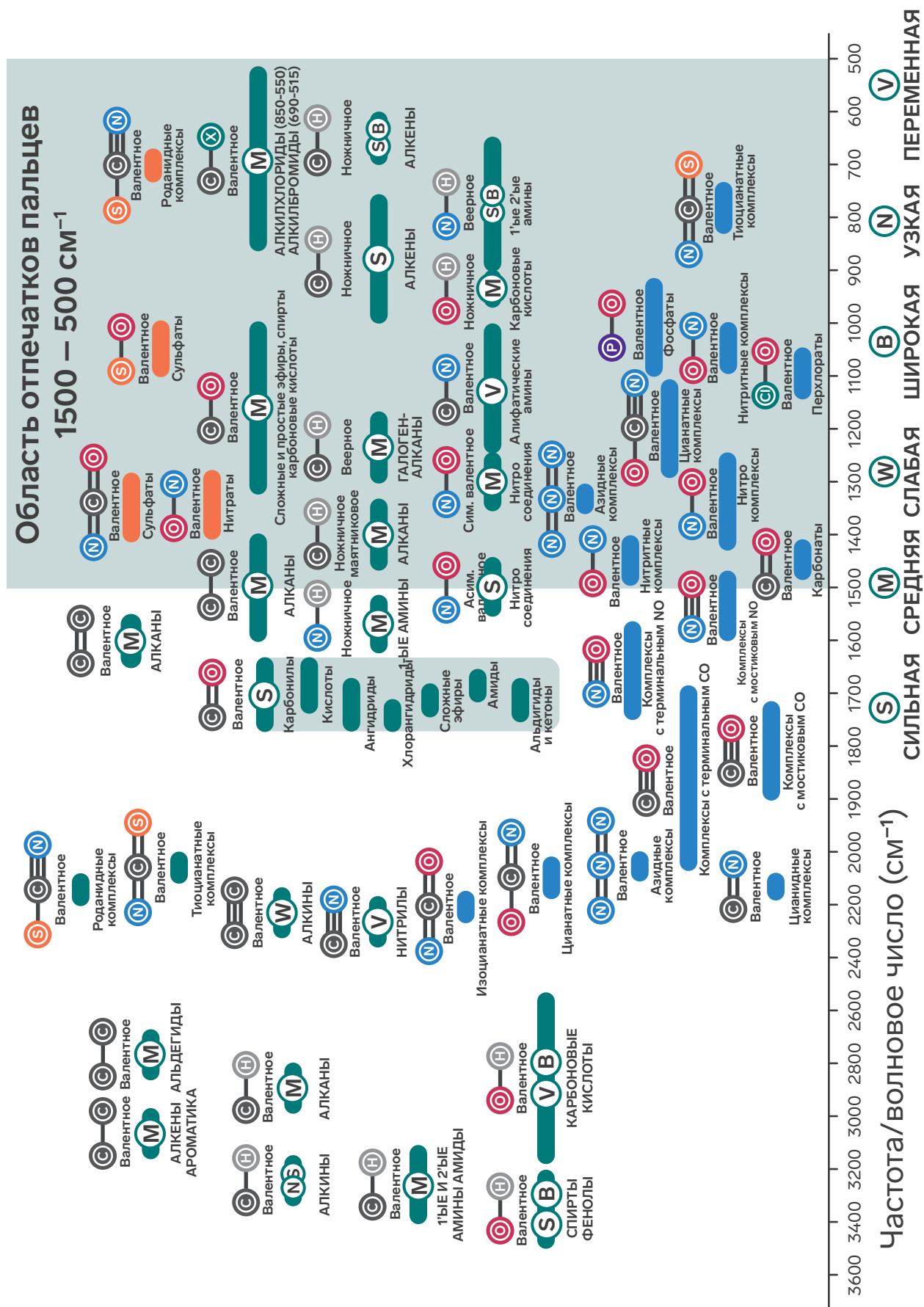
μ - приведённая масса, которая для молекул типа AB_4 даётся выражением

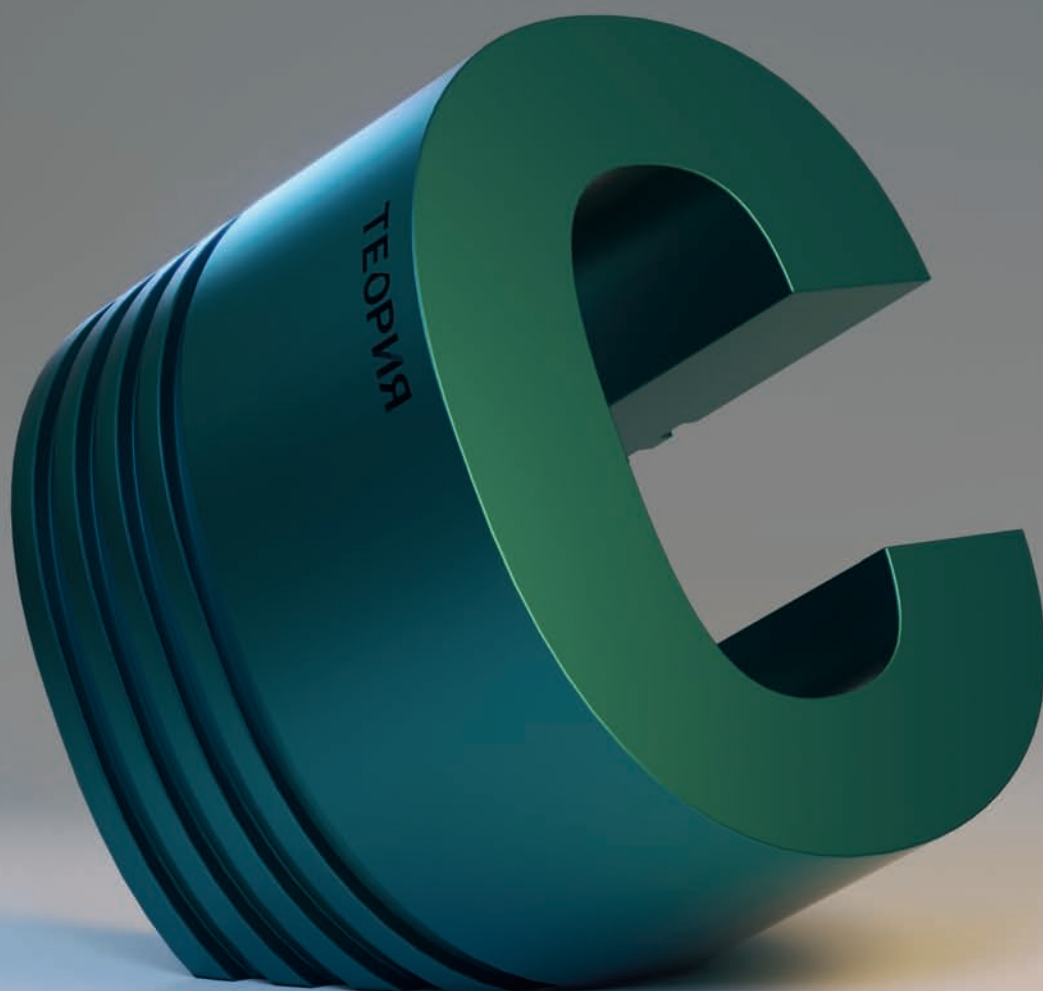
$$\mu = \frac{3m(\text{A})m(\text{B})}{3m(\text{A}) + 4m(\text{B})}$$

$m(\text{A})$ и $m(\text{B})$ массы атомов.

Колебательная частота связи C-H в метане равна 3030.00 см^{-1} , а колебательная частота для **Z**-аналога метана составляет 2938.45 см^{-1} . Энергия связи C-H в метане равна 438.4 кДж/моль , а энергия связи Z-H в **Z**-аналоге метана составляет 450.2 кДж/моль .

1. Используя закон Гука, определите силовую постоянную к связи C-H.
2. Рассчитайте силовую постоянную к связи **Z**-H, считая, что силовые постоянные прямо пропорциональны энергиям связи.
3. Определите молярную массу элемента **Z**. Приведите химический символ **Z**.





Электронные переходы в комплексах

Владимир Дмитриевич Долженко

Доцент химического факультета МГУ, секретарь ЦПМК ВСОШ по химии

Теория кристаллического поля появилась в 1929 году, но второе рождение получила в связи с анализом спектров поглощения комплексных соединений во второй половине XX века.

В простейшем варианте Теория Кристаллического Поля (ТКП) рассматривает изменение энергии d-орбиталей независимо от электронной конфигурации, а затем расщеплённые орбитали заполняются электронами. Однако орбитали, как индивидуальные объекты, не существуют. Орбитали — это не область пространства, а математический способ описания поведения электронов вблизи атомного ядра. И рассмотренные ранее представления не учитывают взаимного влияния электронов, «расположенных на» различных орбиталях. Подобные представления хорошо описывают только комплексы ионов металлов с электронной конфигурацией d^1 , с них и начнём.

Для примера рассмотрим октаэдрический комплекс металла с электронной конфигурацией d^1 . В силу октаэдрической симметрии окружения пять d-орбиталей расщепятся на три t_{2g} -орбитали и две e_g -орбитали. В основном состоянии единственный электрон находится на одной из t_{2g} -орбиталей. При возбуждении, например, после поглощения кванта света, электрон переходит

на одну из e_g -орбиталей. Энергия орбитали — это энергия удаления электрона с этой орбитали, разница в энергиях t_{2g} - и e_g -орбиталей составляет Δ_o , а, значит, энергия поглощённого кванта света также равна Δ_o , и знание длины волны поглощённого света, полученное из эксперимента, позволит определить величину расщепления Δ_o . Электронные переходы между d-орбиталями металла называются d-d переходами. Они имеют относительно небольшую интенсивность, что проявляется в яркости окраски соединений (сравните интенсивность окраски раствора перманганата и солей 3d-металлов в низких степенях окисления). Малая интенсивность поглощения вызвана низкой вероятностью электронных переходов между орбиталями с одинаковым квантовым числом l , т.к. в этом случае не все кванты света, обладающие достаточной для перехода электрона на вышележащий уровень энергией, поглощаются, а лишь их малая часть.

Рассмотрим более подробно основное и возбуждённое состояние иона с электронной конфигурацией d^1 . В основном состоянии электрон может занимать любую из трёх t_{2g} -орбиталей ($t_{2g}^1 e_g^0$) (рис. 1а), при этом энергия системы от выбора d_{xy} , d_{xz} или d_{yz} не зависит, таким образом, кратность вырождения (число состояний с одинаковой энергией)

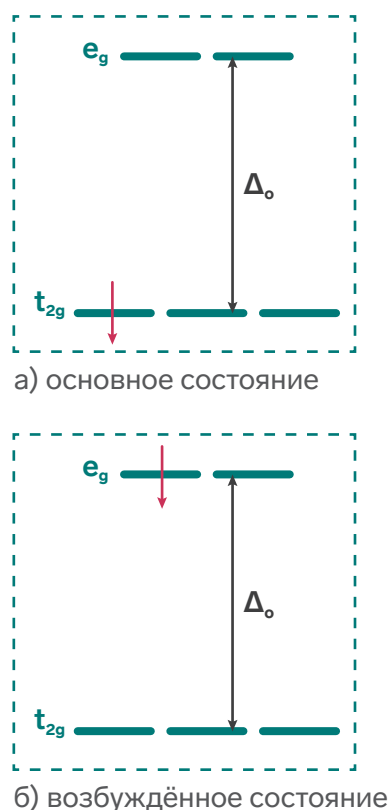


Рисунок 1. Основное и возбуждённое электронное состояние в октаэдрическом комплексе металла с d^1 -конфигурацией

равна трём. В возбуждённом состоянии электрон занимает одну из двух e_g -орбиталей ($t_{2g}^0 e_g^1$) (рис. 16), значит, кратность вырождения равна двум. В обоих случаях суммарный спин системы S равен $1/2$, а спиновая мультиплетность равна $2S + 1 = 2$. Для обозначения электронных состояний иона в комплексе используют термы состояний, которые отражают степень вырождения состояния (Т – трёхкратно вырожденное, Е – двукратно, А и В – невырожденное состояние), спиновую мультиплетность и симметрию. Из описания основного и возбуждённого состояний d^1 можем записать термы основного и возбуждённого состояний: 2T и 2E , соответственно, а с учётом симметрии этих состояний – ${}^2T_{2g}$ и 2E_g . Наличие единственного возбуждённого состояния говорит о том, что в спектре следу-

ет ожидать единственной полосы поглощения, соответствующей электронному переходу между d -орбиталями, что соответствует экспериментальным данным. Как видно, использование термов ничего не добавляет к описанию этой простой системы.

Теперь рассмотрим октаэдрический комплекс металла с электронной конфигурацией d^2 . Для этой конфигурации в рамках простых представлений (без учёта межэлектронного взаимодействия) можно представить основное состояние $t_{2g}^2 e_g^0$ и два возбуждённых состояния: $t_{2g}^1 e_g^1$ и $t_{2g}^0 e_g^2$. Мы рассматриваем только состояния с одинаковой мультиплетностью, т.к. переходы между этими состояниями, как правило, проявляются в спектрах поглощения, а электронные переходы между состояниями с различной спиновой мультиплетностью запрещены, т.е. их вероятность крайне низкая. Исходя из этого можно ожидать две линии в спектрах поглощения, в эксперименте же их наблюдается три!

Попробуем понять почему это происходит. Для этого необходимо отступить на два шага назад и рассмотреть атом кислорода. Электронная конфигурация атома кислорода: $1s^2 2s^2 2p^2$. Полностью заполненные s -орбитали рассматривать нет смысла, рассмотрим все возможные значения квантовых чисел m_l и m_s для двух электронов на p -орбитали ($n = 2, l = 1$), m_l может принимать три значения: $-1, 0$ и $+1$, m_s – только два значения: $-1/2$ и $+1/2$. Для наглядности изобразим возможные состояния в виде таблицы (рис. 2), где в первом столбце приведены состояния одного электрона, а в шапке таблицы – другого. Клетки на диагонали этой таблицы пусты, т.к. в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех квантовых чисел. Электроны не различимы, поэтому достаточно заполнить только клетки выше или ниже диагонали. Запишем в клетки таблицы значения $m_L = (m_l)_1 + (m_l)_2$ и $m_S = (m_s)_1 + (m_s)_2$. Так в клетке ад (верхняя левая) $(m_l)_1 = 1, (m_l)_2 = 1, m_L = 2$

и $(m_s)_1 = +1/2$, $(m_s)_2 = -1/2$, $m_s = 0$. Таким образом, для двух электронов на трёх р-орбиталях возможны 15(!) состояний с различными наборами квантовых чисел m_l и m_s электронов.

		$(m_l)_2$		1	1	0	0	-1	-1
$(m_l)_2$	$(m_s)_2$	$(m_s)_2$	1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2	
1	1/2								
1	1/2	<i>a</i>	2						
0	1/2	<i>б</i>	1	1	0				
0	1/2	<i>в</i>	1	0	-1	0			
-1	1/2	<i>г</i>	0	1	0	1	1		
-1	1/2	<i>д</i>	0	0	-1	0	-1	0	
			<i>д</i>	<i>г</i>	<i>в</i>	<i>б</i>	<i>а</i>		

Рисунок 2. Возможные значения квантовых чисел m_l и m_s для атома с p^2 конфигурацией

Теперь сгруппируем состояния с одинаковой энергией. Квантовые числа электронов m_l и m_s определяют проекции орбитального (l) и спинового (s) момента электрона на выделенную ось, также m_l и m_s определяют проекции на выделенную ось орбитального (L) и спинового (S) моментов атома. Энергия атома определяется квантовыми числами L и S , т.е. глядя на возможные значения m_l и m_s нужно найти те, которые имеют различные L и S . Для этого найдём клетку с максимальным значением m_l – это уже упоминавшаяся клетка *ад*. Если максимальное $m_l = 2$, то также и $L = 2$, и к этому значению L относятся проекции $m_l = \pm 2, \pm 1, 0$; $m_s = 0$, значит и $S = 0$. «Вычеркнем» клетки с соответствующими значениями m_l и $m_s = 0$ (*ад*, *бг*, *вв*, *гб*, *да*). Они относятся к состоянию с $L = 2$ и $S = 0$. В оставшихся клетках снова найдём максимальное значение m_l . Теперь максимальное значение $m_l = 1$ в клетке *бд*, причём $m_s = 1$, а значит $m_l = \pm 1, 0$; $m_s = \pm 1, 0$. «Вычеркнем» клетки *бд*, *вг*, *гв*, *дб*, а также *вд*, *гг* и *дв*. Они относятся к состоянию с $L = 1$ и $S = 1$. Осталась последняя клет-

ка с $m_l = 0$ и $m_s = 0$, она относится к состоянию с $L = 0$ и $S = 0$.

Таким образом, 15 состояний распределяются на три группы, имеющие различную энергию:

- 1) два электрона расположены на разных орбиталях и суммарный спин равен 1,
- 2) два электрона располагаются на одной орбитали, спин равен 0,
- 3) два электрона расположены на разных орбиталях, но суммарный спин равен 0.

Полученная картина качественно согласуется с простыми и наглядными представлениями об электронах и «жёрдочках» или «полочках» (рис. 3), кроме степени вырождения этих состояний.



Рисунок 3. Три варианта размещения 2-х электронов на 3-х «жёрдочках»

Как отмечалось выше, для обозначения электронных состояний используют термы, но в случае атомов заглавная буква терма отражает значение $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$, обозначаемое заглавными буквами: S, P, D, F, G, H, I, ..., соответственно. Слева от заглавной буквы записывают спиновую мультиплетность. Т.е. термы электронных состояний атома кислорода 1D ($L=2$, $S=0$), 3P ($L=1$, $S=1$) и 1S ($L=0$, $S=0$).

Для атома или иона с электронной конфигурацией d^2 уже возможны 45(!) состояний, которые по описанной ранее процедуре могут быть отнесены к термам 3F , 3P , 1G , 1D , 1S . В отличие от атома кислорода, наличие пяти состояний с различными энергиями для d^2 -конфигурации интуитивно не понятны и не могут быть предсказаны в схеме рассаживания электронов по «жёрдочкам». Различия в энергии состояний, например, 3F и 3P связаны

с взаимодействием электронов между собой, что невозможно изобразить на схеме, аналогичной рисунку 3.

Для остальных электронных конфигураций можно также определить термы состояний (табл. 1)

Таблица 1. Термы состояний свободных атомов или ионов

Конфигурация	Термы
d^1, d^9	2D
d^2, d^8	${}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$
d^3, d^7	${}^4F, {}^4P, {}^2H, {}^2G, {}^2F, {}^2D, {}^2P$
d^4, d^6	${}^5D, {}^3H, {}^3G, {}^3F, {}^3D, {}^3P, {}^1S, {}^1I, {}^1G, {}^1F, {}^1D,$
d^5	${}^2G, {}^2F, {}^2D, {}^2P, {}^2S$

При понижении симметрии кратность вырождения снижается, значит, каждое из состояний свободного атома или иона должны расщепиться на несколько состояний. В рамках теории групп можно определить термы состояний, на которые расщепляются термы свободных атомов в полях кубической симметрии (октаэдр, тетраэдр и куб) (табл. 2)

Таблица 2. Расщепление термов свободных атомов(ионов) в кристаллическом поле

L	Терм свободного атома (вырождение)	Расщепление в кубическом поле (O_h, T_d)
0	S(1)	A_1
1	P(3)	T_1
2	D(5)	$E + T_2$
3	F(7)	$A_2 + T_1 + T_2$
4	G(9)	$A_1 + E + T_1 + T_2$
5	H(10)	$E + T_1 + T_2$
6	I(13)	$A_1 + A_2 + E + T_1 + T_2$

Теперь с вновь полученными знаниями вернёмся к рассмотрению октаэдрического комплекса металла с электронной конфигурацией d^2 . Основное состояние имеет спин $S = 1$, таким образом, рассмотрим расщепление термов с мультиплетностью 3 согласно табл. 2: ${}^3F \rightarrow {}^3A_2 + {}^3T_1 + {}^3T_2$, ${}^3P \rightarrow {}^3T_1$. Итого 4 состояния, одно из них основное, значит должно наблюдаться 3 электронных перехода, что согласуется с экспериментом. В рамках ТКП можно вычислить относительные энергии состояний, расщепление d-орбиталей в октаэдрическом поле равно $\Delta_o = 10Dq$, а учет межэлектронного взаимодействия даёт следующую картину состояний (рис.4). Только основному состоянию ${}^3T_{1g}$ и состоянию ${}^3A_{2g}$ можно сопоставить схему с электронами на «жёрдочках» (рис. 4).

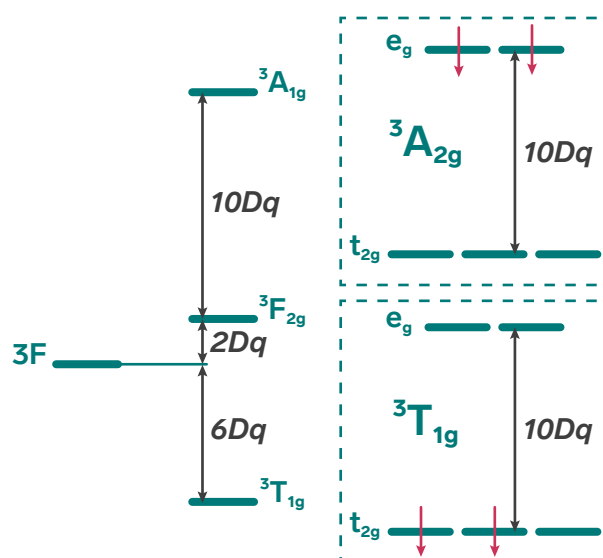


Рисунок 4. Расщепление 3F состояния свободного иона с d^2 -конфигурацией в октаэдрическом поле ($\Delta_o = 10Dq$)

До настоящего времени при изложении основ ТКП не было использовано ни одной формулы, позволяющей вычислить Δ_o . Действительно, попытки вычислений из первых принципов (без привлечения экспериментальных данных), которые предпринимались, не позволяли получать сколько-нибудь правдоподобные значения и от них отказались. В настоящее время расчёты возможны только при введении эмпирических (полученных из эксперимента)

параметров. Так оптические электроотрицательности лигандов (*f*) и катионов металлов (*g*), позволяющие оценить Δ_o , являются эмпирическими параметрами. Но для определения энергии электронных переходов, а значит, для предсказания спектров поглощения, этого недостаточно.

Энергия каждого электронного состояния свободного атома или иона может быть представлена в виде $E = aA + bB + cC$, где *A*, *B* и *C* – параметры Рака, а *a*, *b* и *c* – коэффициенты, которые могут быть рассчитаны для каждой электронной конфигурации. Так для свободного иона с конфигурацией d^2 энергии состояний:

$$\begin{aligned} E(^3F) &= A - 8B; \\ E(^3P) &= A + 7B; \\ E(^1G) &= A + 4B + 2C; \\ E(^1D) &= A - 3B + 2C; \\ E(^1S) &= A + 14B + 7C. \end{aligned}$$

Так как для определения энергии электронных переходов необходимо вычислять разность между энергиями состояний, то значение параметра *A* не важно. Для энергии

состояний иона металла в октаэдрическом поле используя рис. 4 также можно записать энергию состояний, выраженную через параметры Рака и Dq :

$$\begin{aligned} E(^3T_{1g}(F)) &= A - 8B - 6Dq; \\ E(^3T_{2g}) &= A - 8B + 2Dq; \\ E(^3A_{2g}) &= A - 8B + 12Dq; \\ E(^3T_{1g}(P)) &= A + 7B; \end{aligned}$$

Следует отметить, что параметры Рака в комплексе и в свободном ионе отличаются, они не могут быть рассчитаны, но могут быть определены из эксперимента. Параметры Рака *B* и *C* характеризуют межэлектронное взаимодействие. Если принять отношение *C* / *B*, которое в экспериментах примерно равно 4, фиксированным, а энергию основного состояния за 0, то возможно построить зависимость энергии каждого из состояний в единицах E / B от отношения Dq / B . Такие зависимости, представленные в графической форме, называют диаграммами Танабе-Сугано (рис. 5). Сплошными линиями изображены энергии состояний с мультиплетностью 3, а пунктирными, энергии состояний с мультиплетностью 1. В спектрах поглощения элек-

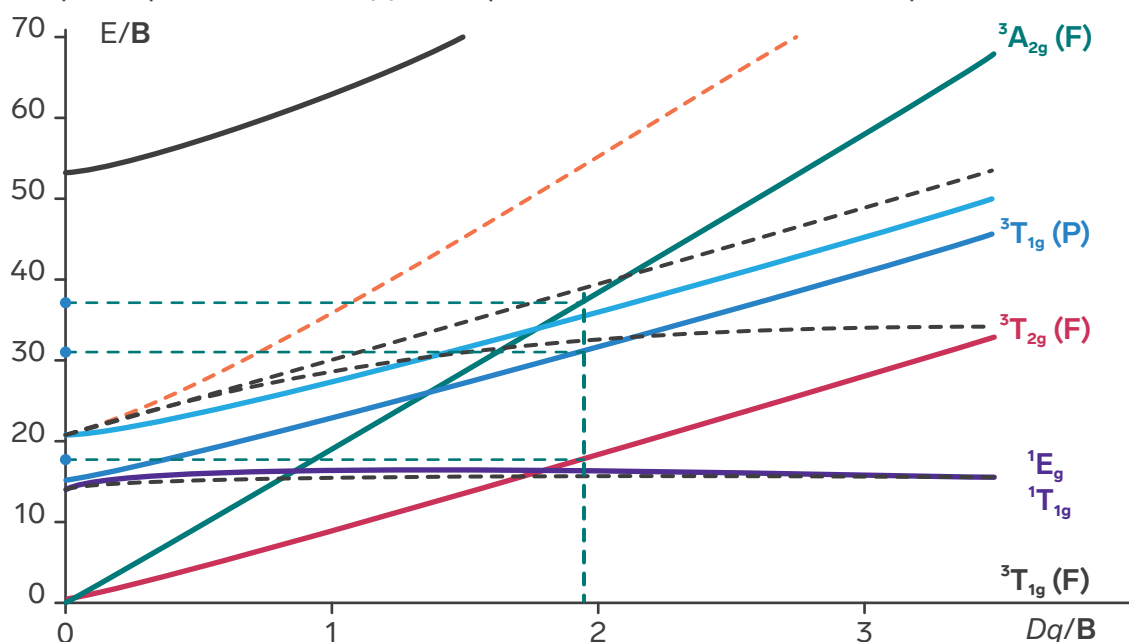


Рисунок 5. Диаграмма Танабе-Сугано для электронной конфигурации d^2 при $C / B = 4.42$.

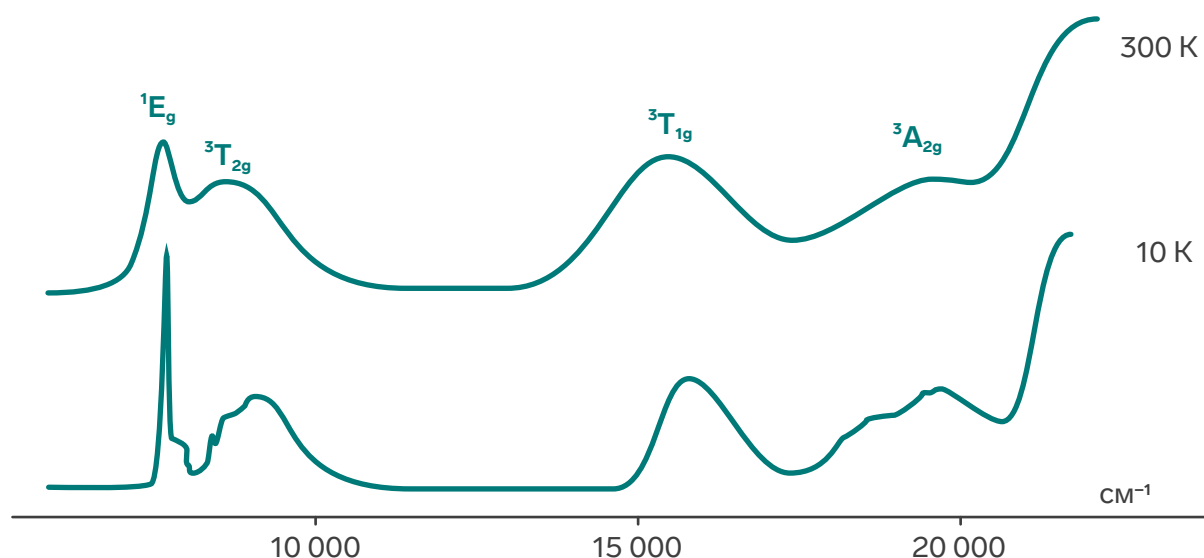
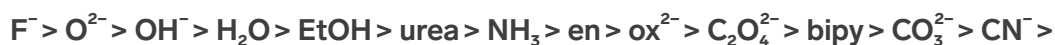


Рисунок 6. Диаграмма Танабе-Сугано для электронной конфигурации d^2 при $C/B = 4.42$

тронные переходы без изменения мультиплетности проявляются в виде широких интенсивных линий, а переходы с изменением спиновой мультиплетности гораздо менее интенсивные и, как правило, более узкие, в спектрах переходных металлов такие переходы называют запрещёнными. Под интенсивностью линий понимают интегральную интенсивность или площадь под кривой поглощения, поэтому узкие линии даже при малой интенсивности могут иметь заметную «высоту» пика. На рис. 6 приведён спектр поглощения Ti^{2+} в матрице $MnCl_2$. Катионы титана располагаются в позициях марганца и находятся в октаэдрическом окружении ионов хлора. На диаграмме Танабе-Сугано (рис. 5) вертикальной пунктирной линией отмечено наблюдаемое отношение Dq/B , а горизонтальные пунктирные линии отсекают на оси ординат положение линий поглощения в спектре, отвечающих электронным переходам ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$, ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$ и ${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$. Рассчитанные по этому спектру параметры кристаллического поля: $Dq = 1000 \text{ см}^{-1}$, $B = 520 \text{ см}^{-1}$, $C/B = 4.42$. Узкая линия в левой части спектра — это запрещённый переход с изменением спиновой мультиплетности ${}^1E_g \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$.

Аналогичные диаграммы можно построить и для других электронных конфигураций. Все подробно рассматривать смысла нет, приведем лишь ещё диаграмму Танабе-Сугано для электронной конфигурации d^4 (рис. 7). Принципиальное отличие этой диаграммы в том, что в интервале Dq/B от 0 до ~ 2.8 основным состоянием является 5E_g , а при больших значениях Dq/B основным состоянием становится ${}^3T_{1g}(H)$. Как ранее отмечалось, B и C характеризуют межэлектронное взаимодействие из них может быть рассчитана энергия спаривания P . При $Dq/B < 2.8$ образуются высокоспиновые комплексы ($S = 2$), а при $Dq/B > 2.8$ — низкоспиновые ($S = 1$).

Из положения линий в спектрах поглощения могут быть вычислены Dq и B , а при регистрации запрещённых переходов, также и C . Анализ этих значений позволяет получать информацию о координационных соединениях, которой изначально не было в модели. В ТКП лиганды представляют собой точечные заряды, а описание химической связи отсутствует. Тем не менее в рамках ТКП можно получить эмпирический параметр $\beta = (B_{\text{компл}} / B_{\text{св.ион}})$, который характеризует ковалентность связи



металл-лиганд. В свободном ионе электроны локализованы на d-орбиталях лиганда, это приводит к некоторой величине межэлектронного взаимодействия, характеризующейся параметром Ракá $B_{\text{св.ион}}$. При образовании комплекса орбитали металла перекрываются с орбиталями лиганда и происходит делокализация электронов металла, т.е. они за счёт участия орбиталей лиганда в образовании связи находятся в большем объёме пространства, а значит и взаимодействие между ними уменьшается, это приводит к снижению параметра Ракá $B_{\text{компл}}$ по сравнению со свободным ионом. Таким образом, при ионной связи в комплексе $\beta = 1$, а отклонение от 1 в меньшую сторону свидетельствует о делокализации электронов на орбитали лиганда, т.е. об увеличении ковалентности связи. Так, из рис. 6 определено значение $B = 520$, что позволяет вычислить для Ti^{2+} в матрице MnCl_2 .

На основании экспериментальных данных для большого числа соединений по аналогии со спектрохимическими рядами построен нефелоуксетический ряд лигандов (в порядке уменьшения β):

В этом ряду лиганды расположены в порядке возрастания ковалентного вклада.

Подводя итоги, стоит отметить, что ТКП, несмотря на кажущуюся простоту модели, достаточно мощный инструмент, позволяющий анализировать экспериментальные данные и получать информацию об электронной структуре изучаемых веществ. Благодаря накопленным экспериментальным данным параметры кристаллического поля можно оценивать с достаточно высокой точностью, что позволяет прогнозировать свойства комплексных соединений, не прибегая к сложным квантово-химическим расчётам.

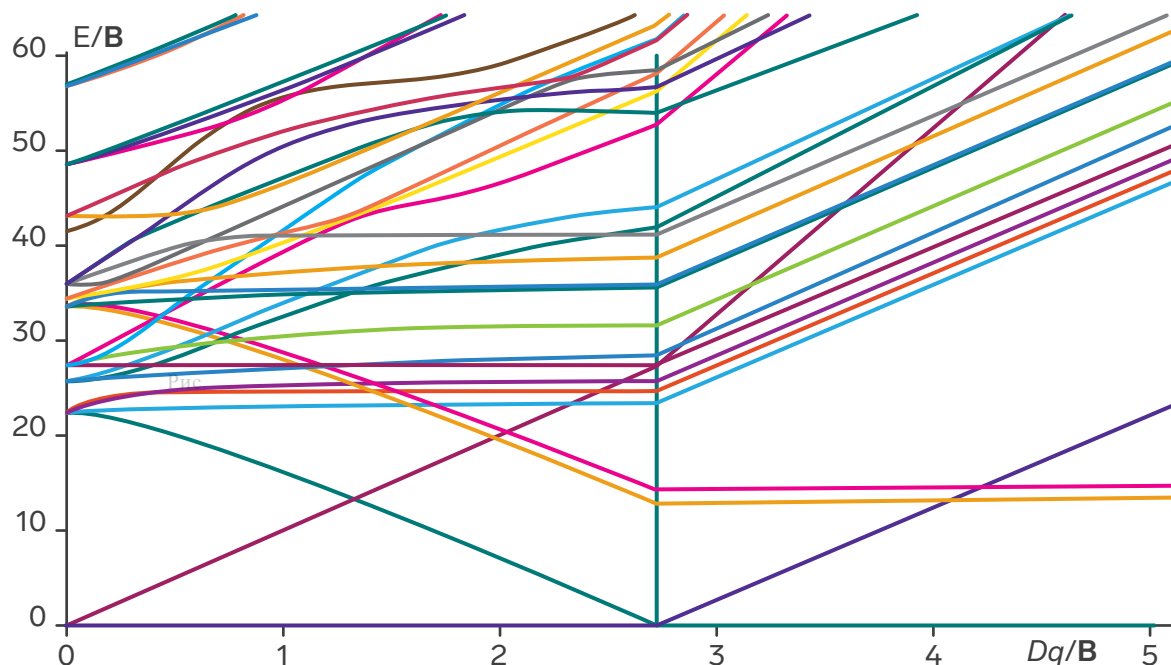


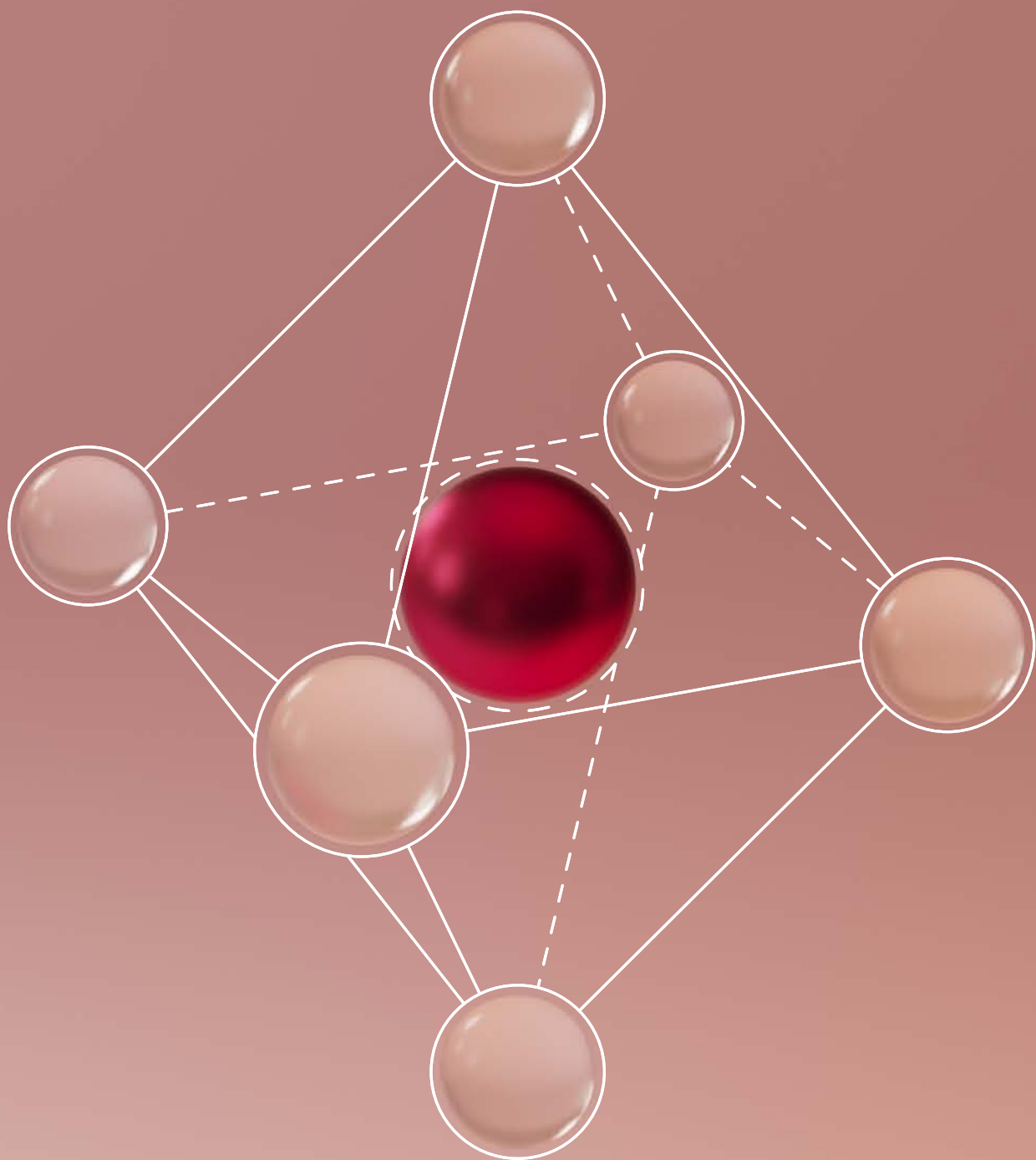
Рисунок 7. Диаграмма Танабе-Сугано для электронной конфигурации d^2 при $C/B = 4.42$

Химические превращения всегда казались волшебством

Мария Карпушина, Свердловск

Химия более интересна, если подкреплять её практикой

Эмилия Акчурина, Казань





Комплексы, доступные всем

Илья Андреевич Дубинин

студент 2 курса химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова

Александр Игоревич Евсюков

учитель химии Губернаторского физико-математического лицея № 30, учитель химии школы № 232, педагог дополнительного образования Президентского физико-математического лицея № 239

Комплексные соединения играют важную роль в химии металлов, расширяя границы их возможных свойств. В отличие от простых солей, в которых ионы металлов зачастую существуют в свободной форме, комплексы представляют собой структуры, в которых металл связан с лигандами — молекулами или ионами, формирующими координационное окружение центрального атома. Именно благодаря взаимодействию металлов с разнообразными лигандами можно получать соединения с уникальными физико-хи-

мическими свойствами, варьировать их растворимость, окраску, стабильность, реакционную способность и даже биологическую активность.

В статье рассмотрены примеры комплексных соединений, которые, с одной стороны, обладают необычным строением, составом или свойствами, а с другой — могут быть синтезированы из доступных реагентов без использования сложного оборудования, что делает их удобными для изучения в рамках учебного практикума.

$\text{K}[\text{MnIO}_6] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ — полугидрат периодатоманганата(IV) калия



$\text{KMnIO}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ — наглядный пример того, как образование комплекса может значительно повысить устойчивость нехарактерной степени окисления металла. Известно, что марганец(+4) практически не образует стабильных простых солей, за исключением селенита, сульфата и фторида, отнесение которого к солям является предметом дискуссий. Однако в составе комплексных соединений марганец(+4) способен формировать множество устойчивых структур с O-донорными лигандами. Как правило, центральный атом в таких комплексах окружён объёмными лигандами, которые затрудняют доступ восстановителей к металлу, тем самым препятствуя его восстановлению.



$\text{KMnIO}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Навеску гексагидрата нитрата марганца массой 2,86 г поместите в стакан объемом 100 мл, растворите в 15–20 мл воды и добавьте 2 мл концентрированной азотной кислоты. Полученный раствор нагрейте до 40–60°C и при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке внесите в один приём 4,60 г тщательно измельчённого KIO_4 .

Нагрейте полученную смесь до 70–80°C: раствор начнёт желтеть, а через несколько минут выпадет красный осадок. Продолжайте перемешивание ещё 10–15 минут после начала выпадения осадка, затем охладите смесь

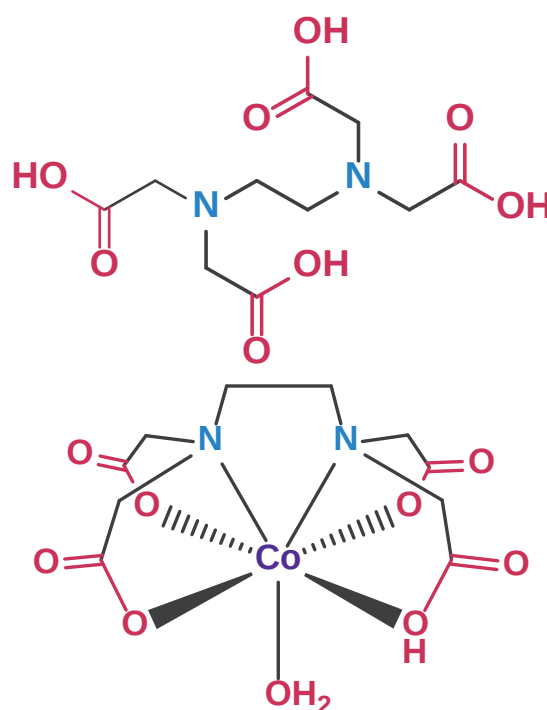
до комнатной температуры и отфильтруйте осадок под вакуумом. Полученное тёмно-красное вещество промойте раствором 0,1 М азотной кислоты, а затем водой и высушите на воздухе.

[Co(HEDTA)(H₂O)] · 2H₂O **дигидрат этилендиаминтетраацетатоаквакобальта(III)**



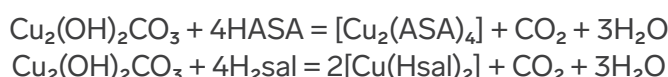
[Co(HEDTA)(H₂O)] · 2H₂O является редким примером комплекса 3d-металла, в котором центральный атом проявляет координационное число 7.

Навеску гексагидрата нитрата кобальта массой 0,291 г поместите в стакан объёмом 100 мл и растворите в 10–15 мл дистиллированной воды. В полученный раствор внесите 0,744 г дигидрата динатриевой соли ЭДТА, а затем добавляйте по каплям 3% раствор пероксида водорода при постоянном перемешивании до изменения цвета раствора на тёмно-фиолетовый. Полученный раствор оставьте в тёмном месте при комнатной температуре для испарения большей части растворителя; образовавшиеся крупные фиолетовые кристаллы извлеките, протрите салфеткой и покройте бесцветным лаком для ногтей для предотвращения выветривания. [1][2]



Структурные формулы H₄EDTA
и комплекса [Co(HEDTA)(H₂O)]

[Cu₂(ASA)₄] и [Cu(Hsal)₂] – ацетилсалицилат (аспиринат) и салицилат меди(II)



Ацетилсалицилат и салицилат меди являются примерами хелатных комплексов; они применяются в медицине для лечения ревматоидного артрита и различных кожных заболеваний.

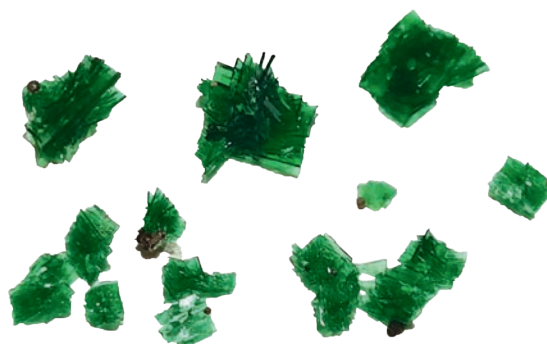
Для получения ацетилсалицилата меди(II) навески основного карбоната меди массой 0,20 г и ацетилсалициловой кислоты (HASA) массой 1,20 г поместите в стакан объёмом 50 мл и добавьте 20 мл горячей воды. Полученную смесь перемешивайте в течение 90 минут при нагревании на магнитной мешалке, не допуская кипения.

Для получения $[\text{Cu}(\text{Hsal})_2]$ возьмите такую же навеску основного карбоната меди и 1,05 г салициловой кислоты. Повторите методику для $[\text{Cu}_2(\text{ASA})_4]$; в этом случае достаточно перемешивать при нагревании 20–30 минут.

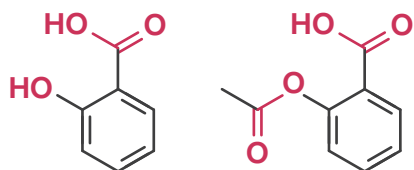
Порошкообразные осадки отфильтруйте (фильтрат сохраните), промойте небольшим (1–3 мл) количеством теплой воды и высушите на воздухе. Фильтраты оставьте упариваться при комнатной температуре для получения красивых кристаллов насыщенного изумрудного цвета $[\text{Cu}_2(\text{ASA})_4]$ и $[\text{Cu}(\text{Hsal})_2]$. [3]



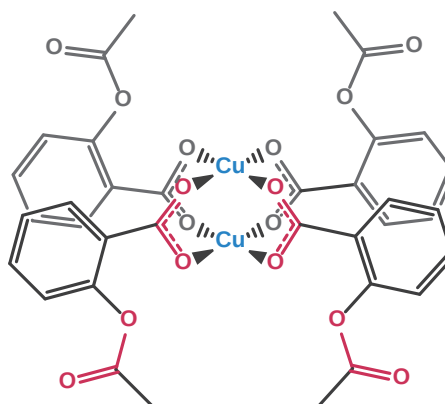
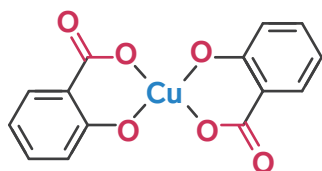
Порошок $[\text{Cu}_2(\text{ASA})_4]$



кристаллы $[\text{Cu}(\text{Hsal})_2]$

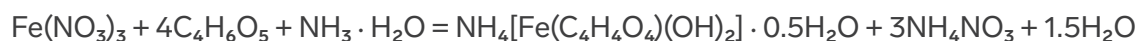


Салициловая и ацетилсалициловая кислоты



Структурные формулы $[\text{Cu}_2(\text{ASA})_4]$ и $[\text{Cu}(\text{Hsal})_2]$

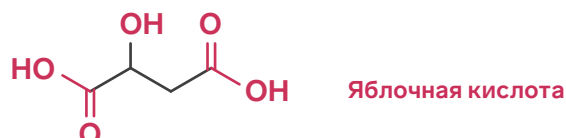
$\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)(\text{OH})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – полугидрат малатодигидроксицерата(III) аммония.



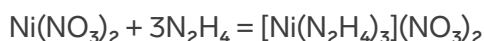
В этом комплексе железо(+3) проявляет редкое координационное число 5. Малатные и цитратные комплексы часто служат исходными веществами для синтезов по методу Печини, который позволяет получать широкий спектр неорганических материалов, в частности диэлектрические плёнки различных титанатов и ниобатов. Этот метод также удобен для получения смешанных оксидов металлов, сверхпроводников, тонких оксидных плёнок и защитных покрытий.

Навеску 0,808 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ поместите в стакан объёмом 200 мл и растворите в 25 мл воды. Приготовьте раствор 0,804 г яблочной

кислоты в 25 мл воды и добавьте его к раствору нитрата железа(III). К полученной смеси добавьте 50 мл этилового спирта и доведите pH раствора до 4,5–5,0 при помощи 25% раствора аммиака (проверяйте индикаторной бумагой). Оставьте реакционную смесь в холодильнике на сутки. Полученные жёлто-коричневые кристаллы отделите фильтрованием, промойте охлаждённым в кристаллизаторе со льдом этиловым спиртом и высушите на воздухе. [4]



$[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Ni}((\text{N}_2\text{H}_4)_3)\text{SO}_4$ – нитрат и сульфат тригидразиноникеля(II)



Комплексы представляют собой полимерную структуру, в которой атомы никеля проявляют координационное число 6, а молекулы гидразина выполняют функцию мостиковых лигандов. $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{NO}_3)_2$ является примером нерастворимого в воде нитрата, а также вместе с $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{ClO}_4)_2$ обладает слабо выраженными взрывчатыми свойствами. Вызвать детонацию небольшого количества вещества очень сложно без добавления специальных веществ-детонаторов (фульминатов тяжёлых металлов).

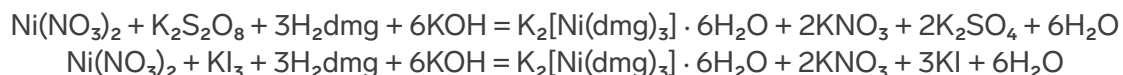
Навеску 0,291 г гексагидрата нитрата никеля или 0,281 г гептагидрата сульфата никеля поместите в стакан объёмом 100 мл и растворите в 20–30 мл воды. К раствору добавьте небольшой избыток (0,5 г) раствора сульфата гидразиния в минимальном количестве воды

и тщательно перемешайте стеклянной палочкой. Раствор должен помутнеть и окраситься в сине-голубой цвет. Доведите pH раствора до 8 при помощи раствора NaOH или KOH (проверяйте индикаторной бумагой). Полученный пурпурный осадок отфильтруйте и высушите на воздухе. [5]



Порошок $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{NO}_3)_2$

$K_2[Ni(dmg)_3] \cdot 6H_2O$ – трис(диметилглиоксимато)никелат (IV) калия



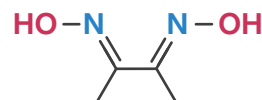
В стакане объёмом 150 мл приготовьте раствор 2,91 г $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 10 мл воды и добавьте к нему 10 мл 2М раствора гидроксида калия, хорошо перемешайте выпавший осадок стеклянной палочкой. В стакан поместите термометр и охладите суспензию в кристаллизаторе со льдом до 5–7 °С. К охлаждённой суспензии быстро добавьте 4 г твёрдого измельчённого персульфата калия, а затем 3,48 г диметилглиоксима, растворённого в 40 мл 0,1М раствора гидроксида калия.

Поместите реакционную смесь на магнитную мешалку и интенсивно перемешивайте: окраска будет постепенно изменяться на красно-коричневую, а далее на практически чёрную. Продолжайте перемешивание еще 30–40 минут, не допуская повышения температуры выше 20 °С.

Охладите раствор в бане с холодной водой и отфильтруйте осадок на воронке Бюхнера. Фильтрат охладите в бане с охлаждающей смесью от –10 °С до –15 °С, при этом образуются тёмно-красные, почти чёрные игольчатые кристаллы. Ускорить образование кристаллов можно добавлением 5–6 мл охлаждённого насыщенного раствора хлорида калия. Кристаллы полученного вещества быстро отделите фильтрованием и высушите на воздухе, не оставляя на фильтре. [6]

Обязательно **проверьте персульфат** перед использованием: он не должен быть слежавшимся, а при растворении в воде должен слышаться **отчётливый треск**. Персульфат аммония в данном случае использовать недопустимо, поскольку $(NH_4)_2S_2O_8$ реагирует с щёлочью, выделяя аммиак, который образует устойчивый комплекс с никелем(II) – $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$!

Вместо персульфата калия можно использовать раствор трииодида калия. Для его приготовления 2,6–3,0 г иода растворите в минимальном количестве 5% раствора KI.



Структурная формула диметилглиоксима (H_2dmg)



Растворы $K_2[Ni(dmg)_2]$ с концентрацией около $10^{-5}M$ для фотометрического определения никеля

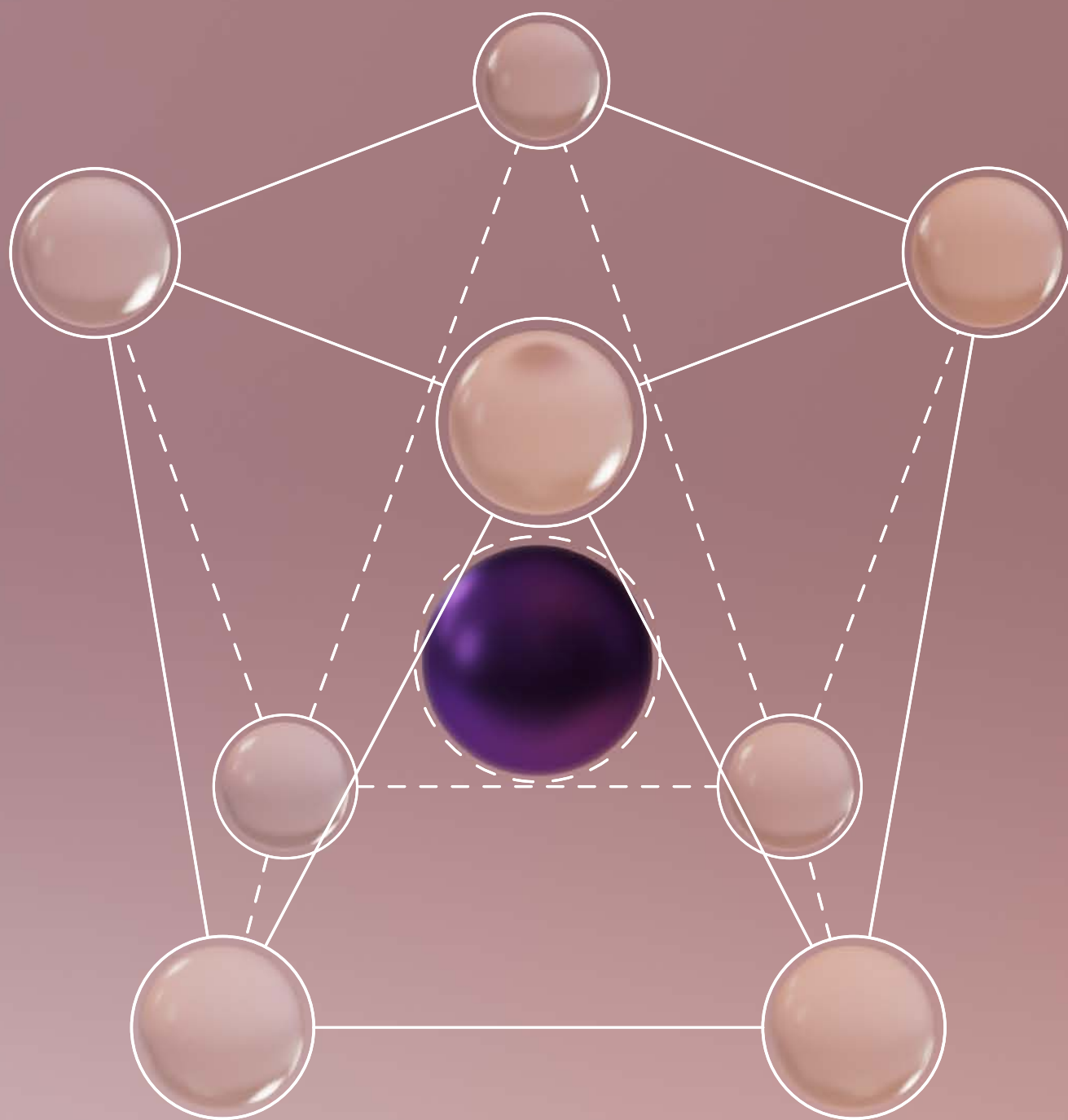
1. Zubkowski J. D. et al. //Inorg. Chem. – 1995. – Т. 34. – №. 25. – С. 6409-6411.
2. Blackman A. G. Cobalt: inorganic & coordination chemistry //Encyclopedia of Inorg. Chem. – 2006.
3. Ogodo U. P., Abosede O. O. // J. Appl. Sci. Environ. Manage. – 2018. – Т. 22. – №. 12. – С. 1961-1964.
4. Patron L. et al. //J. Therm. Anal. Calorim. – 2003. – Т. 72. – №. 1. – С. 281-288.
5. Park J. W. et al. //Mater. Chem. Phys. – 2006. – Т. 97. – №. 2-3. – С. 371-378.
6. Panda R. K. et al. //J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1983. – №. 7. – С. 1225-1231.

Химия — это прекрасный предмет, и моё представление о ней всё положительнее и положительнее

Егор Артыков, Ульяновск

Самое интересное — изучать связь химии с людьми, окружающим нас миром

Ляйсан Сагадиева, Североморск





Комплексные соединения в филателии

Вадим Владимирович Ерёмин

руководитель XVI химической образовательной программы,
профессор МГУ им. М.В. Ломоносова, доктор физико-математических наук

Максим Сергеевич Лиханов

старший преподаватель химического факультета МГУ, кандидат химических наук

Как известно, на марках есть всё. Жизнь человечества, его история, современность, любые сколько-нибудь важные события – всё отражено в филателии. Это касается и химии – какой бы её раздел мы ни взяли, он обязательно будет представлен на марках, непосредственно или через простые ассоциации.

Комплексные соединения – фундаментальная тема, объединяющая неорганическую и органическую химию. Её история началась в 1893 году, когда швейцарский химик Альфред Вернер (1, 2) опубликовал большую статью, в которой на основании довольно простых реакций построил теорию комплексных соединений. В этой статье Вернер ввёл ставшие классическими понятия – «координационное число», «внутренняя сфера», «внешняя сфера», объяснил существование изомеров и пространственное строение комплексных ионов. Вернер также открыл оптическую изомерию комплексов и впервые показал, что хиральными могут быть не только органические, но и неорганические соединения. Фрагмент оптически активного четырёхядерного комплекса кобальта $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]_3\text{Co}\}^{6+}$, синтезированного Вернером, приведён на марке (1). В 1913 г. Вернер получил Нобелевскую премию по химии (2) с витиеватой формулировкой: «в знак признания его работы по связи атомов в молекулах, благодаря которой он пролил новый свет на ранние результаты и открыл новые области исследований, особенно в неорганической химии».



Рис. 1. Гвинея-Бисау, 2009.
Альфред Вернер (1866-1919)



Рис. 2. Швеция, 1973.
Нобелевские лауреаты 1913 года



Рис. 4. Португалия, 2014.
Международный год
кристаллографии



Рис. 5. Греция, 2005. 75 лет
государственной общей
химической лаборатории

Велик вклад выдающегося американского химика Лайнуса Полинга (3) в теоретическое описание комплексных соединений. Хотя метод валентных связей, который развивал Полинг, практически не используется современными химиками в применении к комплексным соединениям переходных металлов, переоценить его обучающий характер сложно. До сих пор во всех учебных курсах теория гибридизации изучается как первый шаг в познании электронного строения комплексов. Удивительно, но дважды лауреату Нобелевской премии (по химии и премия мира) посвящено совсем немного марок. На марке (3) вместе с портретом Полинга изображены красные кровяные тельца, в состав которых входит белковый комплекс гемоглобин, содержащий порфириновый комплекс гем.

Комплексные соединения, пожалуй, преобладающий класс неорганических веществ, но марок с конкретными структурами немного. Отметим, прежде всего, уже упомянутый гемоглобин (4) и не менее известный порфириновый комплекс хлорофилл (5). Комплексное соединение другого класса – сэн-двичевое – изображено на марке (6), посвящённой немецкому химику Э.О. Фишеру, который впервые установил структуру ферроцена и синтезировал аналогичные комплексы, включая (6). В этом соединении реализуются δ -связи между центральным атомом и лигандами.

Очень интересный комплексный анион $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$ приведён на марке (7), посвящённой юбилею Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР. Атомы рения в комплексе соединены четверной связью (а художник на марке изобразил двойную связь $\text{Re} = \text{Re}$). Благодаря этой кластер-



Рис. 3. США, 2003, Лайнус Полинг, химик

ной связи происходит стабилизация нетипичной степени окисления рения +3, а восемь валентных электронов от двух атомов рения участвуют в образовании одной σ -, двух π - и одной δ -связи между катионами рения. Такой кластерный фрагмент ReRe оказывается крайне устойчивым и сохраняется при восстановлении, обратимой кристаллизации из раствора, замещении лигандов X. Так, в синем комплексе $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ возможно полное замещение хлорид-ионов на анионы брома действием HBr в метаноле, при этом цвет комплекса $[\text{Re}_2\text{Br}_8]^{2-}$ оливковый.

Изменение цветов комплексных соединений изящно объясняет теория кристаллического поля, в рамках которой происходит расщепление d-орбиталей центрального атома в окружении лигандов. В первом приближении разница в энергии орбиталей при расщеплении обратно пропорциональна длине волны поглощения комплекса, а используя колесо Ньютона, нетрудно сказать какой из лигандов – Cl^- или Br^- – обладает большей силой. Теория кристаллического поля, пожалуй, наиболее ясно описывающая комплексные соединения, была разработана ядерным физиком и астрофизиком Хансом Бете (8). Но свою Нобелевскую премию Бете получил вовсе не за ТКП, а «За вклад в теорию ядерных реакций, особенно за открытия, касающиеся источников энергии звёзд». Как и Полинг, Бете прожил долгую и интересную жизнь, ему посвящена марка Гренады (8).

Таким образом, филателия весьма полно осветила различные аспекты химии комплексных соединений – историю, структуру, электронное строение и персоналии.

Отметим в заключение, что филателия охватила и Образовательный центр «Сириус», в котором вы провели почти весь апрель. Скоро «Сириус» будет увековечен на новой марке России – её выход запланирован на 3 июня 2025 года.

Вопросы.

1. Каковы валентность и степень окисления атомов кобальта в комплексе $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]_3\text{Co}\}^{6+}$?
2. Какой из хлорофиллов изображён на марке (5)?
3. Какова формула комплекса (6)? Чему равна степень окисления хрома в этом комплексе?
4. Используя таблицы атомных радиусов, определите, какой галоген обозначен буквой X на марке (7)?



Рис. 6. Германия, 2018. 100 лет со дня рождения Эрнста Отто Фишера (1918–2007)



Рис. 7. СССР, 1968. 50 лет ИОНХ им. Н.С.Курнакова АН СССР

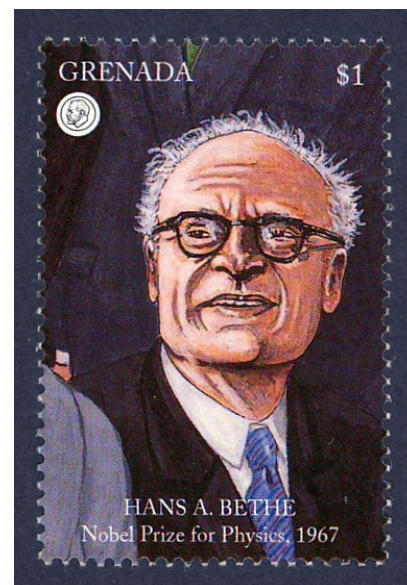


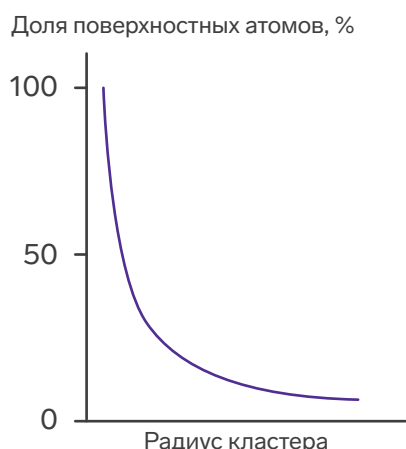
Рис. 8. Гренада, 1995. Ханс А. Бете, Нобелевская премия по физике 1967 г.

Ответы и решения

Финальный этап всероссийской олимпиады по химии

Задача 10-5.

Еремин Вадим
Владимирович



1. При адиабатическом расширении температура газа уменьшается, равновесие смещается в сторону экзотермического процесса образования кластеров.
2. $1S \rightarrow 1P \rightarrow 1D \rightarrow 2S \rightarrow 1F \rightarrow 2P \rightarrow 1G \rightarrow 2D \rightarrow 1H \rightarrow 3S$
3. 2, 8, 20, 34, 40, 58 и 92.
4. Na_{42}^+
– 41 валентный электрон.
 $Au_{102}(SC_6H_4COOH)_{44}$
– 58 электронов.
 $Al_{50}(C_5(CH_3)_5)_{12}$
– 138 электронов.
5. 13, 55, 147, 309 и 561.
6. Асимптотика – R^{-1} .

Задача ФХ-1

1. X – октанол-1.
2. а) $P \ll 1$; б) $P \gg 1$; в) $P \approx 1$; г) $P \gg 1$.
3. $P = 3.90, 27.2$ мл.
4. $P = 7.59$.
5. $P = 2.13$, $K_a = 1.34 \cdot 10^{-5}$, $P^* = 0.148$.
6. $C(H_2O_{орг}) = 2.32$ М,
 $C(X_{водн}) = 5.11 \cdot 10^{-3}$ М.
7. *n*-бутанол: $P = 82$,
n-бутановая кислота: $P = 4.1$.

Задачи преподавателей

Задача 1. Курамшин Булат Камилевич

A – $Be(OH)_2$; B – NaOH; B – $Na_2[Be_4(OH)_{10}]$.
Структура аниона B схожа с P_4O_{10} .

Задача 2. Курамшин Булат Камилевич

X – $[Zn(NH_3)_4][Mo(O_2)_4]$.
Менее устойчива калиевая соль.

Задача 3. Курамшин Б. К.

$a \cdot 2^{0.5}$

Задача 4. Эфендиев Расул Альбертович

1. X – Me_2SO (DMSO), Y – Me_2SO_2 (DMSO₂), Z – Me_2SO_4 (DMSO₄)
2. Глория Рамирес страдала почечной недостаточностью, почки позволяют выводить вредные вещества из организма, фильтруют кровь.

Комплексные соединения в филателии

1. Валентность – VI, степень окисления +3.
2. Хлорофилл а.
3. $Cr(C_6H_6)_2$. Степень окисления хрома 0.
4. X – Br. Атомные радиусы: Re – 135 пм, Br – 115 пм, Cl – 100 пм.

Задачи победителей конкурса.

Татьяна Секлетова

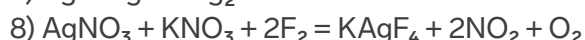
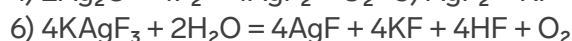
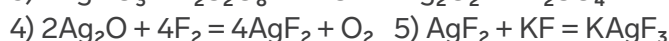
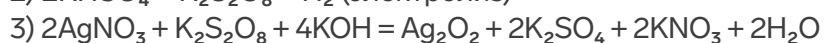
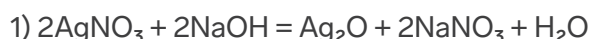
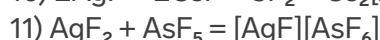
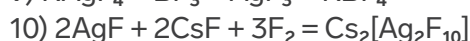
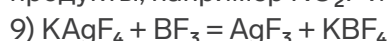
Задача 1. По стопам углерода...

1.	А	Б	В	Г	Д	Е	Л	М	Х
	GeCl ₂	GeCl ₄	GeHCl ₃	GeBr ₂ Cl ₂	Ge(OH) ₂	GeO	Cl ₂	Br ₂	Ge

2. Экасилиций.

Глеб Егоров

Задача 2. Про агента Фаберже и других...

(принимаются и другие N – содержащие продукты, например NO₂F и т.д.)

Х	А	В	С	Д
Ag	AgNO ₃	Ag ₂ O	Ag ₂ O ₂	Ag ₃ O

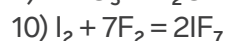
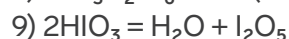
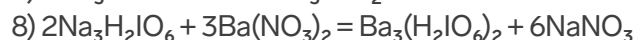
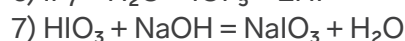
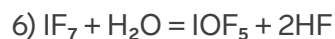
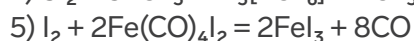
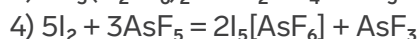
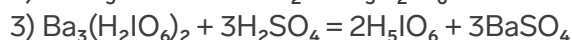
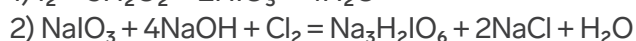
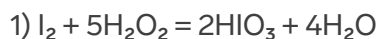
Q₁	Q₂	Q₃	Q₄	Q₅	Q₆	Y
AgF ₂	AgF	Ag ₂ F	AgF ₃	Ag ₃ F ₈	Ag ₂ F ₅	F

Е	Ф	Г	Н	К	Л
F ₂	O ₂	KAgF ₃	KAgF ₄	Cs ₂ [Ag ₂ F ₁₀]	[AgF][AsF ₆]

Мария Малахова

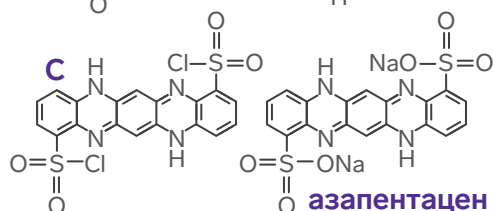
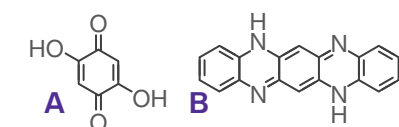
Задача 3. Шмель-спаситель.

Y	X	X₁	X₂	X₃	X₄	X₅	X₆	X₇	X₈	X₉	X₁₀
NI ₃ ·NH ₃	I ₂	HIO ₃	I ₂ O ₅	NaIO ₃	Na ₃ H ₂ IO ₆	Ba ₃ (H ₂ IO ₆) ₂	H ₅ IO ₆	IF ₇	IOF ₅	FeI ₃	I ₅ [AsF ₆]



Задачи победителей конкурса.

Задача 1. Павел Папуш



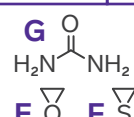
Задача 2. Марина Павлуткина

А	Б	В	Г	Д
Na	Na ₂ O ₂	Na ₂ CO ₃	NaBrO ₃	NaBr

Задача 3. Наталия Рукосуева

А	В	С	Д	Н	І
S	CS ₂	CSCl ₂	CS(NH ₂) ₂	[Hg(SC(NH ₂) ₂) ₂](NO ₃) ₂	H ₂ S

Ј	К	Л
LiHS	Ag ₂ S	Ag ₂ S



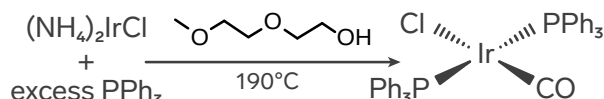
CHemistry EN

Vaska's complex

Vaska's complex is a trivial name for the compound $\text{trans}[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$. It played a significant role in development of coordination chemistry and homogenous catalysis.

The middle of the 20th century was a period of rapid growth for coordination chemistry. This branch focuses on compounds formed between transition metals and various ligands (molecules or ions that bind to the metal). Before Vaska's complex came along, scientists had already made a lot of carbonyl, phosphine, olefin and cyclopentadiene complexes.

In the 1961 Vaska published an article about complex $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$. The best proposed synthesis technique was stirring the mixture of $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ and PPh_3 in (2-(2-methoxyethoxy) ethanol) under harsh conditions (190°C). This produced a new, lemon-yellow hydrido-carbonyl complex, $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$. In its IR spectrum, the coordinated CO (carbon monoxide) ligand showed up at 1944 cm^{-1} .



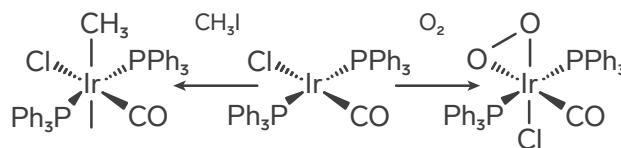
When the compound was heated under vacuum, it released carbon monoxide. To confirm the origin of this ligand, Vaska made the complex again, but this time he used ^{14}C -ethylene glycol as solvent. The product, processed as described previously, was found to contain 1.06 ^{14}C per formula weight of the compound.

Vocabulary:

Significant – значительный;
rapid – стремительный;
transition metals – переходные металлы;
to stir – перемешивать;
branch of chemistry – раздел химии;
coordination saturated – координационно насыщенный;

So, what makes Vaska's complex so special?

This compound has a planar square and has only 16 valence electrons. This is a common thing for complexes with d^8 electron configurations. You see this tendency in other platinum group metals like palladium and platinum as well. Because it only has 16 valence electrons, it's coordination unsaturated and reactive. It's eager to form new bonds! This is the key to its importance. Vaska's complex can react with molecules like HCl , Cl_2 , CH_3I , $t\text{BuI}$, O_2 , and even H_2 , forming 18-electron derivatives. Yet, there's still one big disadvantage as $(sp^2)\text{C-X}$ bonds, such as in iodobenzene stays untouched.



The process of Vaska's complex reacting with these molecules is called oxidative addition. Think of it as the iridium atom inserting itself into a bond in the molecule. This kind of reaction is a crucial step in homogeneous catalysis. Homogeneous catalysis is a technique that uses metal complexes dissolved in a solution to speed up chemical reactions. Because Vaska's complex was one of the first complexes to exhibit oxidative addition, it gave a huge boost to the field of metal complex catalysis, which is now widely used in organic chemistry.

Nerd's joke: Why did the palladium complex break up with the ligand?
Because they said they needed more personal space.

harsh – жесткий, суровый;
excess – избыток;
solvent – растворитель;
planar – плоский;
IR (infrared) spectrum – ИК-спектр.

В шутку и всерьёз

Какие вы знаете детские комплексы?

- маленький рост, писклявый голос, худоба
- никаких, только химические
- застенчивость
- без куклы лол
- комплекс незнания комплексов, не понимая, какие же там вообще координационные числа, а еще супер-мега длинные названия этих соединений (ПЖ! ВОЗЬМИТЕ В ЖУРНАЛ)
- у детей нет комплексов
- внешность
- непонимание физхимии
- комплексы с pd (red с латинского – ребёнок)
- Исходя из значения слова комплекс – это комплекс игрушек, либо комплекс действий в играх
- гидроксокомплексы
- комплексы Ba с $bpur$ и K с IDA
- боязнь танцев

Какой Вы знаете комплекс от всех болезней?

- витамины
- пофигизм
- витаминно-минеральный комплекс
- зенитно-ракетный комплекс
- комплекс спортивных мероприятий, не знаю, как называется, я всегда лежу на диване и болею
- глицин
- сон и покушать
- нагреть аммиакат и понюхать
- детские мишки-витамины
- бойцовский

- комплекс хорошего настроения

Какие комплексы вы цените в людях?

- аквакомплексы (поддерживать водный баланс полезно)
- ценим людей, которые не знают, что такое комплекс
- не очень люблю людей
- которые можно продать
- торговые комплексы
- комплекс Гольджи
- неполноценности, maybe
- скромность в меру, на этом всё
- не нужно циклиться на своих недостатках. Жизнь одна.
- белый касио
- людей, не знающих о комплексах
- я люблю закомплексованных, особенно медь и никель, они постоянно что-то придумывают, то хотят связаться с бидентатными оксалатами, то еще какую-то шумиху поднимают, но самое главное – у них нереально огромная палитра окраски соединений; даже круг Ньютона оттого и стал кругом, что просто не выдержал такого эмоционального давления со стороны комплексов никеля...

Анекдоты

- Ты знаешь, что у тебя комплекс бога?
- Ну откуда у богов комплексы, я тебя умоляю.
- Люся, ты что, без халата?
- Глупенький, я без комплексов!

