

**Дополнение «Химия координационных соединений»
к программе -минимум кандидатского экзамена
по специальностям 02.00.01 «Неорганическая химия»
и 02.00.04 "Физическая химия"
по химическим и физико-математическим наукам**

I. Понятие о координационном соединении

Координационная теория Вернера. Понятие о центральном атоме, координации, лигандах, координационной сфере и координационном числе, о дентатности лигандов. Сходство и различие донорно-акцепторных и ковалентных связей.

Номенклатура координационных (комплексных) соединений. Виды изомерии координационных соединений (структурная, ионизационная, сольватная, координационная, изомерия связи, оптическая).

II. Основные классы координационных соединений, пути синтеза и свойства.

Классификация комплексов по ядерности и размерности (0-, 1-, 2-, 3-мерные координационные соединения). Примеры моноядерных и полиядерных комплексов, типичные мостиковые лиганды. Общие черты и отличия кластеров и полиядерных соединений. Координационные полимеры, строительные блоки, топологическая характеристика координационных полимеров.

Классификация комплексов по лигандам. Смешанные и однородные комплексы. Комплексы с моно- и полидентатными (политопными) лигандами, хелаты, комплексонаты, комплексы с макроциклическими лигандами, клатрохелаты. Темплатный синтез.

Различные типы донорных функциональных групп, одно- и многоцентровые лиганды. Примеры лигандов, донирующих различное число электронов, σ - и π -лиганды. π -Доноры и π -акцепторы. Обратное связывание. Металлолиганды. Антикрауны.

III. Теория строения координационных соединений.

Теория кристаллического поля. Расщепление орбиталей для октаэдрической и тетраэдрической симметрии. Высоко- и низкоспиновые комплексы. Влияние лигандов и центрального атома.

Теория поля лигандов. ЛКАО σ - и π -лигандов для различных координационных полиэдров. Сущность метода углового перекрытия орбиталей.

Теорема Яна-Теллера, ее применение к координационным соединениям. Электронные конфигурации, для которых возможно/наблюдается искажение Яна-Теллера в октаэдрическом поле лигандов. Структурные и спектроскопические проявления эффекта Яна-Теллера.

Термы. Диаграммы Оргелла и Танабе-Сугано. Квантово-химические объяснения магнитных и спектральных характеристик координационных соединений. Спин-кроссовер.

IV. Равновесия с участием химических форм координационных соединений в растворах.

Формальное описание равновесий ступенчатого комплексообразования в растворе. Материальный и зарядовый баланс.

Термодинамическое описание процесса комплексообразования в растворе, роль растворителя. Методы экспериментального определения стехиометрии комплексных форм в растворе и их термодинамических характеристик.

V. Комплексообразование в водном растворе.

Представления об акваионах, комплексообразовании, образовании гидроксо- и оксо-комплексов, замещении лигандов в водном растворе, образовании, полиядерных комплексов

Ряды устойчивости. Зависимость от характеристик центрального атома (заряд, размер, координационное число) и лигандов (заряд, размер, дентатность, хелат-эффект, правило циклов Чугаева). Спектрохимический ряд, ряд Ирвинга-Вильямса. Теория жестких и мягких кислот и оснований.

VI. Реакционная способность координационных соединений в растворе.

Реакции замещения лигандов. Механизмы S_{N1} и S_{N2} . Концепция изолобальности. Взаимное влияние лигандов, эффект транс-влияния. Инертные и лабильные комплексы.

Реакции координированных лигандов, роль центрального атома. Окислительно-восстановительные реакции с участием координационных соединений.

Литература

1. В.В. Скопенко, А.Ю. Цивадзе, Л.И. Савранский, А.Д. Гарновский. Координационная химия. М., Академкнига, 2007.
2. Ю.М. Киселев, Н.А. Добрынина. Химия координационных соединений. М., Академия, 2007.
3. Дж. Хьюи. Неорганическая химия. М., Химия, 1987.
4. Ю.Н. Кукушкин. Химия координационных соединений. М., Высшая школа, 1985.
5. М. Тоуб. Механизмы неорганических реакций. М., Мир, 1975.
6. К. Лэнгфорд, Г. Грей. Процессы замещения лигандов. М. Мир, 1969.
7. И.Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л., Химия, 1976.
8. Ю.Н. Кукушкин. Реакционная способность координационных соединений. Л., Химия, 1987.
9. В.Ю. Кукушкин, Ю.Н. Кукушкин. Теория и практика синтеза координационных соединений. Л., Наука, 1990.
10. Д. Киперт. Неорганическая стереохимия. М., Мир, 1985.
11. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. Часть 3. Химия переходных элементов. М., Мир, 1969.
12. Ф. Басоло, Р. Пирсон. Механизмы неорганических реакций. М., Мир, 1971.
13. А.А. Дроздов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов и др. Неорганическая химия в 3-х тт. Т.3 (кн. 1, 2). Химия переходных элементов. М., Академия, 2006.
14. Дж. Коллмен, Л. Хигедас, Дж. Нортон, Р. Финке, Металлоорганическая химия переходных металлов, М., Мир, 1989 (2 т.).
15. С.П. Губин, Г.Б. Шульпин. Химия комплексов со связями металл-углерод. Новосибирск, Наука, 1984.
16. М. Грин. Металлоорганические соединения переходных элементов. М., Мир, 1972.

Составил:

к.х.н. Бурдуков А.Б.

Утверждено Ученым Советом ИНХ СО РАН