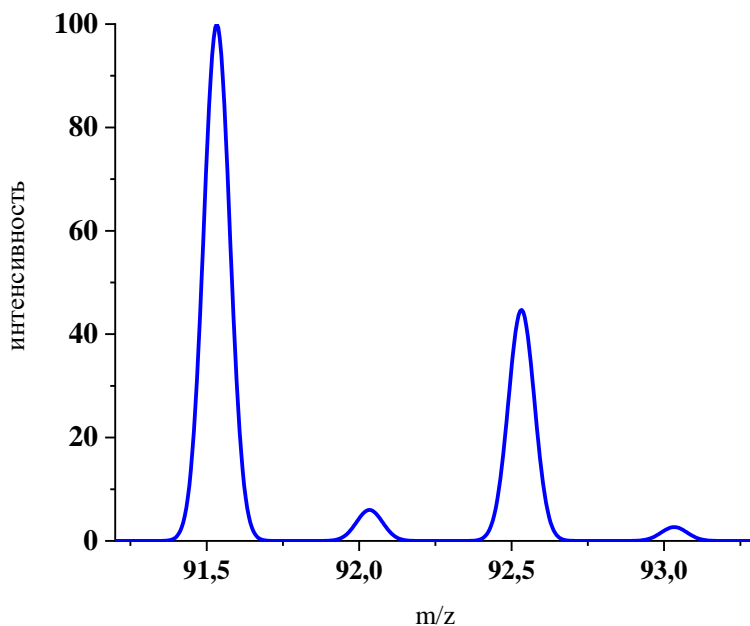


## Задача № 6

### Вариант А:

1. Особенностью металла X является высокая коррозионная устойчивость. По этой причине шведские учёные настоятельно рекомендуют осуществлять захоронение особо опасных радиоактивных изотопов в капсулах из этого металла, имеющих толщину стенки 5 см. Сквозная коррозия сможет разрушить такую капсулу через 500-700 тысяч лет!

Этот металл способен образовывать бесцветные комплексные соединения линейного строения и тетраэдрические и октаэдрические окрашенные комплексные соединения. Добавление к окрашенному водному раствору соли этого металла некоторого лиганда приводит к незначительному гипсохромному смещению полосы поглощения. Сам лиганд не имеет полос поглощения в видимой области спектра. Лиганд имеет симметричное строение, при нормальных условиях представляет собой жидкость с неприятным запахом, хорошо растворимую в воде и в этаноле. Является очень сильным основанием. Согласно результатам элементного анализа  $\omega(\text{C})=40\%$ ,  $\omega(\text{N})=46,67\%$ ,  $\omega(\text{H})=13,33\%$ . Для синтеза данного комплекса взяли навеску 61,56 г кристаллогидрата хлорида этого металла с неизвестным содержанием воды. После выдерживания этого кристаллогидрата в сушильном шкафу до постоянной массы оказалось, что масса соли уменьшилась на 21,05%. Эту навеску растворили в 50 мл воды и добавили эквивалентное количество лиганда, причём известно, что соотношение катиона металла и лиганда в комплексе=1:2. Для получения кристаллов комплексного соединения к раствору добавили 10 мл этанола и провели вакуумное фильтрование с использованием колбы Бунзена и воронки Бюхнера. Масс-спектр полученного соединения был зафиксирован в положительной моде и выглядел следующим образом.



Масс-спектрометрия – это физический метод, основанный на измерении отношения массы к заряду  $m/z$  ионов, образующихся при ионизации вещества.

**На основании данных задачи:**

1. Определите металл X.
2. Определите лиганд и установите строение комплексного соединения, его геометрическую форму. Какова дентантность лиганда в зашифрованном комплексе?
3. Приведите примеры линейного, октаэдрического и тетраэдрического комплексов этого металла, определите типы гибридизации катиона металла в этих комплексах.
4. Поясните два сигнала на масс-спектре при значении  $m/z$  91,54 и 92,54.
5. Приведите формулу кристаллогидрата.

**Решение:**

1. Определим качественный и количественный состав лиганда.

Исходя из данных элементного анализа  $\omega(C)=40\%$ ,  $\omega(N)=46,67\%$ ,  $\omega(H)=13,33\%$ .

Пусть масса навески = 100 г. Значит  $m(C)=40$  г,  $m(N)=46,67$  г,  $m(H)=13,33$  г, найдём количества веществ представленных атомов.

$$n(C) = \frac{40}{12} = 3,33 \text{ моль}$$

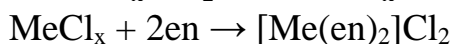
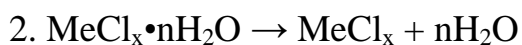
$$n(N) = \frac{46,67}{14} = 3,33 \text{ моль}$$

$$n(H) = \frac{13,33}{1} = 13,33 \text{ моль}$$

$$n(C):n(H):n(N) = 1:4:1$$

Согласно условию задачи, лиганд имеет симметричное строение. Значит истинная формула  $C_2H_4N_2$ . Данной формуле соответствует 1,2-диаминоэтан

(этилендиамин)  $\begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ / \quad \backslash \\ H_2N \quad NH_2 \end{array}$ . Этот лиганд бидентантный, координация к металлу осуществляется за счёт неподелённых электронных пар на атомах азота.



Изменение массы после выдерживания в сушильном шкафу связано с испарением воды.

$$\Delta m = 48,6 \text{ г}, n(CuCl_2) = \frac{48,6}{135} = 0,36 \text{ моль}$$

Проанализируем масс спектр. Его регистрация в положительной моде указывает на то, что комплекс существует в катионной форме. Известно, что на 1 катион металла должно приходиться два лиганда, следовательно, заряд внутренней сферы должен быть не менее  $2+$ . В масс спектре регистрируется отношение  $m/z$ , поэтому если мы допускаем, что заряд внутренней сферы  $2+$ , следует домножить значения, отвечающие сигналам на масс спектре, на 2. Рассмотрим наиболее интенсивные сигналы. Они отвечают значениям масс 183,08 и 185,08. Тогда, вычтя массу двух молекул этилендиамина, получим, что масса металла равна 63 и 65. Это медь.

Исходя из этого, определим формулу кристаллогидрата.

3. Комплекс  $[Cu(en)_2]Cl_2$  имеет тетраэдрическое строение. Ион меди  $Cu^{2+}$  находится в нём в состоянии  $sp^3$  гибридизации.

Октаэдрический комплекс:  $[Cu(H_2O)_2Cl_4]^{2-}$ , Гибридизация  $sp^3d^2$

Линейный комплекс:  $[Cu(CN)_2]^-$ ,  $[CuCl_2]^-$ . Гибридизация  $sp$

Тетраэдрический комплекс:  $[CuCl_4]^{2-}$ , Гибридизация  $sp^3$

4. Два сигнала при значении  $m/z$  91,54 и 92,54 связаны с тем, что медь представлена в земной коре двумя устойчивыми изотопами с массовыми числами 63 и 65. Её изотопное распределение отвечает распределению, представленному на масс спектре.

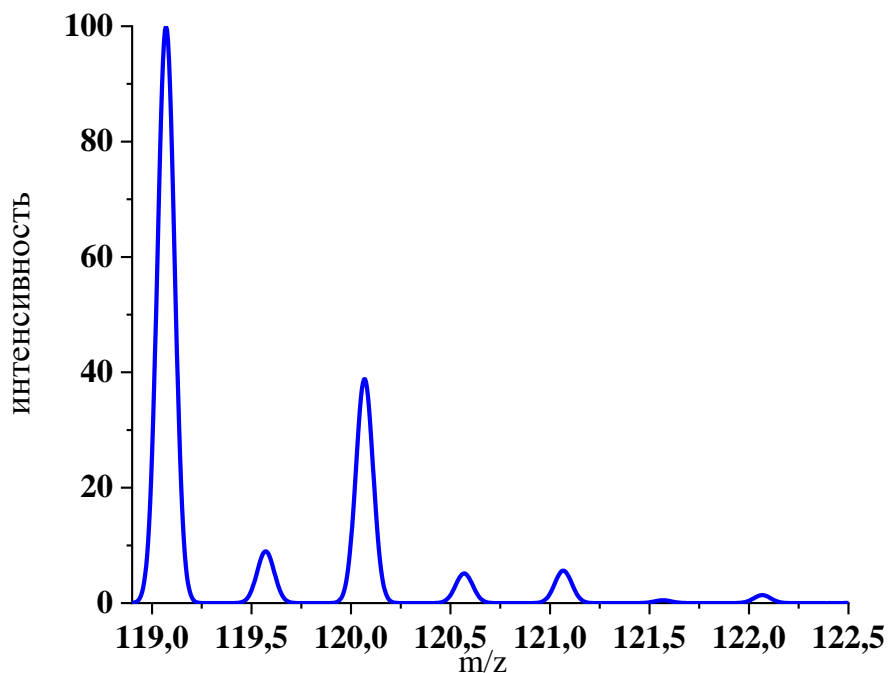
5. Ранее мы вычислили, что  $n(CuCl_2) = 0,36$  моль. Следовательно,  $n(CuCl_2 \cdot xH_2O) = 0,36$  моль;

$M(CuCl_2 \cdot xH_2O) = 171$  г/моль, отсюда следует, что  $x=2$ . Формула кристаллогидрата  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ .

### Вариант В:

Некоторый металл способен образовывать комплексные соединения с большим количеством различных по типу лигандов. В зависимости от силы поля лигандов они могут быть как бесцветными, так и окрашенными в жёлтый, красный, синий, зелёный и другие цвета. Также известно, что для этого металла преимущественно образуются октаэдрические комплексные соединения, но известны также и тетраэдрические, и плоскоквдратные комплексы. При полном растворении 1,761 г этого металла в избытке раствора соляной кислоты массой 100 г, масса раствора изменилась на 1,7%. Добавление к этому раствору эквивалентного количества лиганда, имеющего симметричное строение, приводит к гипсохромному смещению полосы поглощения. Известно, что этот лиганд – органическое соединение, представляющее собой жидкость с характерным запахом, хорошо растворимую в воде и не имеющую в видимой области спектра полос поглощения.

Сам комплекс представляет собой вещество, хорошо растворимое в воде, но нерастворимое в этаноле и эфире. По данным элементного анализа:  $\omega(\text{C})=23,25\%$ ,  $\omega(\text{H})=7,75\%$ ,  $\omega(\text{N})=27,12\%$ . Масс-спектр, зарегистрированный в положительной развёртке, представлен на рисунке.



Масс-спектрометрия – это физический метод, основанный на измерении отношения массы к заряду  $m/z$  ионов, образующихся при ионизации вещества.

#### На основании данных задачи:

1. Определите, о каком металле идёт речь
2. Определите, какой лиганд был использован, и установите состав комплексного соединения.

3. Почему добавление раствора лиганда к водному раствору хлорида металла приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения?
4. Проанализируйте масс-спектр и сделайте отнесение двух самых интенсивных сигналов.

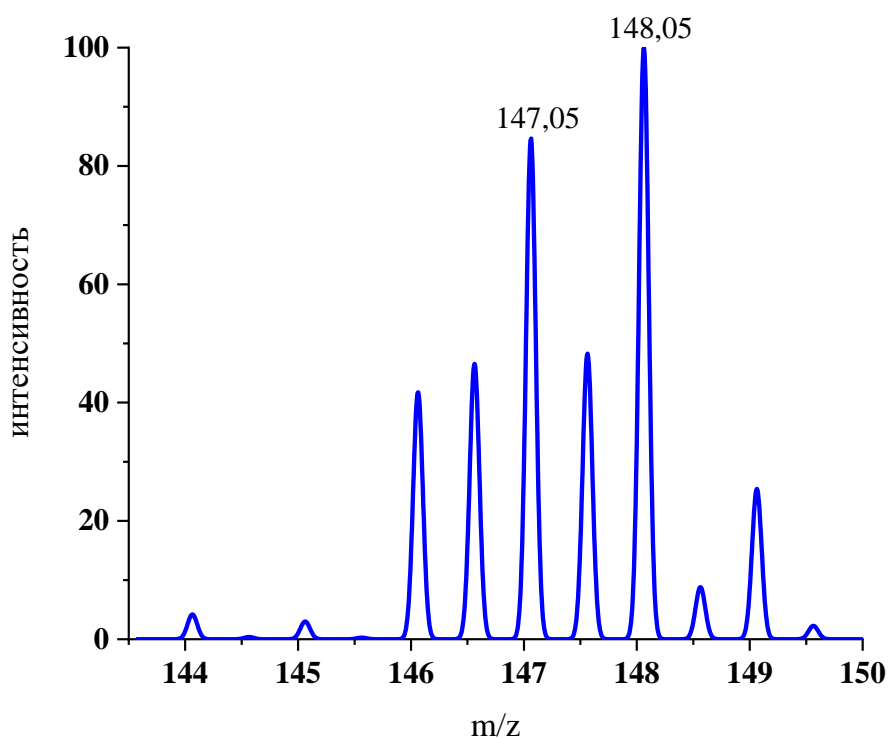
**Ответы:**

1. Металл – Ni
2. Лиганд – этилендиамин. Комплекс –  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ . Октаэдрический комплекс, гибридизация никеля  $sp^3d^2$
3. В растворе до добавления этилендиамина существовал аквакомплекс. Этилендиамин – лиганд более сильного поля, чем аммиак, поэтому добавление его к аквакомплексу приводит к гипсохромному сдвигу.
4. Масс спектр был зарегистрирован в положительной моде, следовательно, это катион. Домножив значения, приведённые на масс спектре, на 2, получим истинные массы внутренней сферы. Наличие двух интенсивных сигналов в указанных значениях связаны с изотопным распределением никеля.

### Вариант С:

Металл X ранее широко применялся в технике, в частности, для защиты от коррозии конструкций, работающих во влажной тропической атмосфере. Соединения данного металла в основном не имеют окраски. Для перевода в раствор навески металла X массой 5,62 г была взята порция соляной кислоты массой 250 г. После завершения реакции масса раствора изменилась на 5,52 г. Добавление к раствору хлорида данного металла эквивалентного количества лиганда Y ведёт к образованию комплексного соединения Z. О веществе Y известно, что это органическое соединение, представляющее собой жидкость с характерным запахом, хорошо растворимую в воде и не имеющую в видимой области спектра полос поглощения.

По результатам элементного анализа было установлено, что соединение Z содержит 19,81 % углерода, 23,12 % азота и 6,60 % водорода. Масс-спектр соединения Z, зарегистрированный в положительной развёртке, представлен на рисунке.



Масс-спектрометрия – это физический метод, основанный на измерении отношения массы к заряду  $m/z$  ионов, образующихся при ионизации вещества.

#### На основании данных задачи:

1. Определите, о каком металле идёт речь
2. Определите, какой лиганд был использован, и установите состав, тип гибридизации центрального атома и геометрическую форму комплексного соединения.
3. Приведите примеры окрашенных соединений металла X.

4. Проанализируйте масс-спектр и сделайте отнесение двух самых интенсивных сигналов.

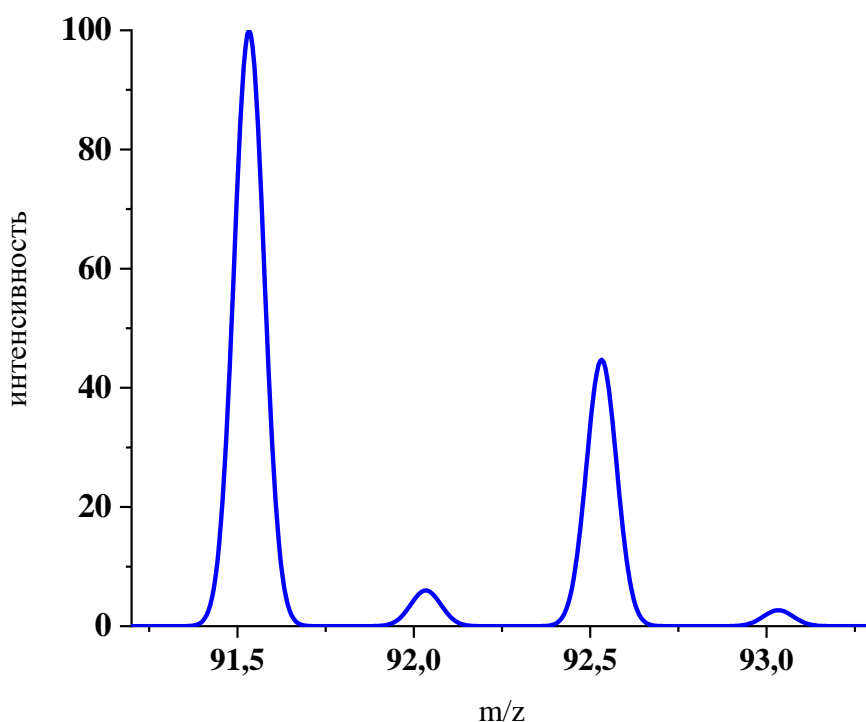
**Ответы:**

1. Металл – Cd
2. Лиганд – этилендиамин. Комплекс  $[\text{Cd}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$
3. CdS – жёлтый.
4. Сигналы на масс спектре соответствуют изотопному распределению кадмия.

### Вариант D:

Металл X образует бесцветные комплексные соединения линейного строения и тетраэдрические и октаэдрические окрашенные комплексные соединения. Кристаллогидрат данного металла, полученный осторожным выпариванием раствора, образующегося в результате растворения металла в азотной кислоте, содержит одинаковое количество атомов водорода и кислорода. Массовая доля последнего составляет 64,97 %. Добавление к окрашенному водному раствору нитрата этого металла некоторого лиганда приводит к незначительному гипсохромному смещению полосы поглощения. Сам лиганд не имеет полос поглощения в видимой области спектра, характеризуется симметричным строением, при нормальных условиях представляет собой жидкость с неприятным запахом, хорошо растворимую в воде и в этаноле.

По данным элементного анализа комплексного соединения  $\omega(\text{C})=15,61\%$ ,  $\omega(\text{H})=5,20\%$ ,  $\omega(\text{N})=27,32\%$ . Масс-спектр, зарегистрированный в положительной развёртке, представлен на рисунке.



Масс-спектрометрия – это физический метод, основанный на измерении отношения массы к заряду  $m/z$  ионов, образующихся при ионизации вещества.

#### На основании данных задачи:

1. Определите металл X.
2. Определите лиганд и установите строение комплексного соединения, его геометрическую форму. Какова дентантность лиганда в зашифрованном комплексе?



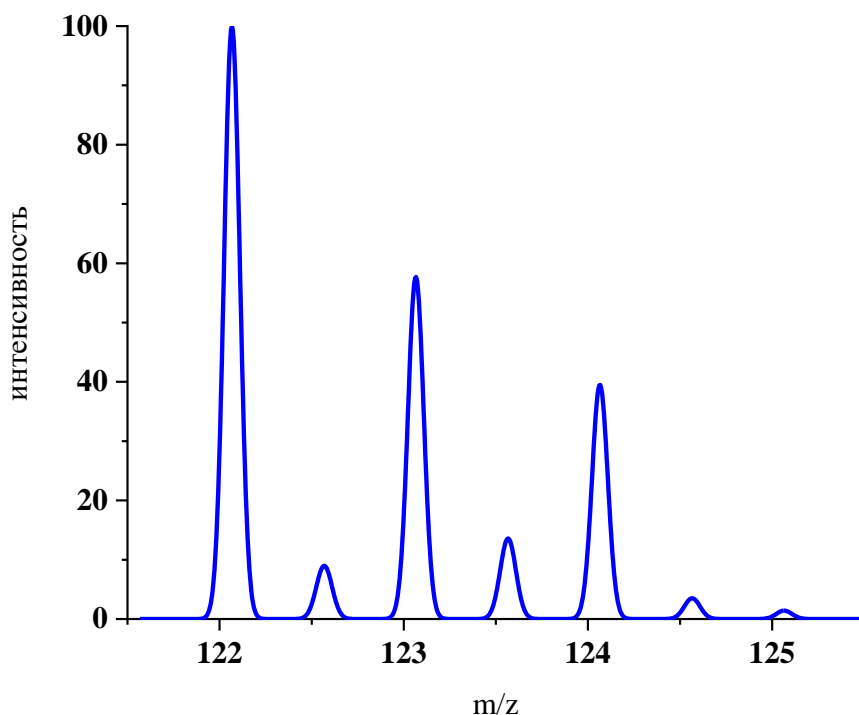
3. Приведите примеры линейного, октаэдрического и тетраэдрического комплексов этого металла, определите типы гибридизации катиона металла в этих комплексах.
4. Поясните два сигнала на масс-спектре при значении  $m/z$  91,54 и 92,54.
5. Приведите формулу кристаллогидрата.

**Ответы:**

1. Металл – Cu
2. Лиганд – этилендиамин - бидентантный. Комплекс  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$
3. Октаэдрический комплекс:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ , Гибридизация  $sp^3d^2$   
Линейный комплекс:  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{CuCl}_2]^-$ . Гибридизация  $sp$   
Тетраэдрический комплекс:  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ , Гибридизация  $sp^3$
4. Сигналы на масс спектре соответствуют изотопному распределению меди
5.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

### Вариант Е:

Металл X широко применяется в технике, в частности для защиты стали от коррозии в не сильно агрессивных средах. В кристаллогидрате данного металла, полученном осторожным выпариванием раствора, образующегося в результате растворения металла в серной кислоте, соотношение атомов водорода и кислорода составляет 14:11. Массовая доля водорода составляет 4,87 %. Органическое вещество Y представляющее собой жидкость с характерным запахом, хорошо растворимую в воде и не имеющую в видимой области спектра полос поглощения, даёт при добавлении к раствору сульфата металла X комплексное соединение Z. По данным элементного анализа комплексного соединения  $\omega(\text{C})=21,09\%$ ,  $\omega(\text{H})=7,03\%$ ,  $\omega(\text{N})=24,60\%$ . Масс-спектр, зарегистрированный в положительной развёртке, представлен на рисунке.



Масс-спектрометрия – это физический метод, основанный на измерении отношения массы к заряду  $m/z$  ионов, образующихся при ионизации вещества.

#### На основании данных задачи:

1. Определите, о каком металле идёт речь
2. Определите, какой лиганд был использован, установите состав и геометрическую форму комплексного соединения.
3. Проанализируйте масс-спектр и сделайте отнесение трёх самых интенсивных сигналов.
4. Приведите формулу кристаллогидрата.

**Ответы:**

1. Металл – Zn
2. Лиганд – этилендиамин - бидентантный. Комплекс  $[\text{Zn}(\text{en})_2]\text{SO}_4$
3. Сигналы на масс спектре соответствуют изотопному распределению цинка
4.  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$