

ПРАВИЛО 18 ЭЛЕКТРОНОВ И СТРОЕНИЕ БЕНЗОЛКАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ

Карасев М.О.⁽¹⁾, Фомина В.А.⁽¹⁾, Карасева И.Н.⁽²⁾, Пушкин Д.В.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Самарский национальный исследовательский университет

443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34

⁽²⁾ Самарский государственный технический университет

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

В рамках стереоатомной модели строения кристаллов с использованием характеристик полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) осуществлен кристаллохимический анализ бензоатсодержащих соединений 3d-металлов, сведения о структуре которых содержатся в Кембриджском банке структурных данных.

Согласно полученным данным, бензоат-анионы по отношению к 3d-металлам проявляют 8 типов координации, при этом в связывании могут участвовать как атомы кислорода карбоксильной группы (типы координации M^1 , B^2 , B^3 , B^4 , B^{01} , B^{11} и B^{21}), так и бензольное кольцо (тип координации H^{000001}). Обозначение типов координации дано в соответствии с методикой [1].

В рамках стереоатомной модели строения кристаллов, количество электронов E_i , которые донорные атомы лиганда предоставляют атому комплексообразователю можно установить по уравнению:

$$E_i = (18-n) \cdot \Omega_i / 100,$$

где n – количество электронов, располагающихся на валентном уровне иона-комплексообразователя, а Ω_i – телесный угол грани ПВД, выраженный в процентах от полного телесного угла, равного 4π стерадиан, отвечающий связи М–Х (Х – донорный атом лиганда).

В соответствии с полученными данными, в пределах одного и того же типа координации электронодонорная способность бензоат-ионов закономерно уменьшается при переходе от Ti к Zn, что объясняется заполнением 3d-орбиталей при движении по периоду слева направо. В том случае, если бензоат-ионы играют роль монодентатного (тип координации M^1) или бидентатно-мостикового лиганда (типы координации B^2 и B^3), их электронодонорная способность по отношению к одному и тому же иону 3d-металла в пределах погрешности не изменяется.

1. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Crystallogr. 2009. Vol. B65, Nr 1. P. 45. DOI:10.1107/S0108768108038846.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10250).