

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. Р.Е. АЛЕКСЕЕВА»

В.И. НАУМОВ, Ж.В. МАЦУЛЕВИЧ, О.Н. КОВАЛЕВА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

*Рекомендовано Ученым советом Нижегородского государственного
технического университета им. Р.Е. Алексеева
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлениям
«Химическая технология» и «Биотехнология»*

Нижний Новгород 2019

УДК 546.05:541.49

ББК (Г) 24.12

Н 34

Рецензент

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой
фармацевтической химии и фармакогнозии
Приволжского исследовательского медицинского университета
Н.Б.Мельникова

Наумов В.И., Мацулевич Ж.В., Ковалева О.Н.

Н 34 **Комплексные соединения: учеб.пособие / В.И. Наумов,**
Ж.В. Мацулевич, О.Н. Ковалева; НГТУ им. Р.Е. Алексеева. –
Нижний Новгород, 2019. – 173 с.

ISBN 978-5-502-01254-6

Учебное пособие содержит обзор классификации, номенклатуры и типов изомеризации комплексных соединений, также рассмотрены теории образования комплексных соединений, объяснены причины появления разнообразия их пространственного строения, магнитных свойств, цветности и химической активности. Рассмотрены различные аспекты применения комплексных соединений.

Предназначено для бакалавров, магистрантов и аспирантов, обучающихся по направлению подготовки «Химическая технология» и «Биотехнология».

Рис. 66. Табл. 20. Библиогр.: 20 назв.

УДК546.05:541.49
ББК (Г)24.12

ISBN 978-5-502-01254-6

© Нижегородский государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева, 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕОРИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	7
1.1. Координационная теория Вернера.....	7
1.2. Типы лигандов.....	9
1.3. Комплексообразователи.....	12
1.4. Координационное число.....	17
1.5. Классификация комплексных соединений.....	21
1.6. Номенклатура комплексных соединений.....	32
1.7. Изомерия комплексных соединений	42
ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ	49
2.1. Метод валентных связей.....	51
2.2. Теория кристаллического поля.....	61
2.2.1. Параметр расщепления полем лигандов	63
2.2.2. Октаэдрические комплексы	63
2.2.3. Зависимость параметра расщепления от типа лигандов и природы комплексообразователя	66
2.2.4. Энергия стабилизации кристаллическим полем	67
2.2.5. Сильное и слабое поле лигандов	69
2.2.6. Тетраэдрические комплексы	72
2.2.7. Тетрагональные и квадратные комплексы	74
2.2.8. Эффект Яна – Теллера	75
2.3. Окраска комплексных соединений	76
2.4. Магнитные свойства комплексных соединений	81
2.5. Метод молекулярных орбиталей.....	85
ГЛАВА 3. РАЗНОВИДНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	97
3.1. Карбонильные соединения	97
3.2. Сэндвичевые и π – структуры в комплексных соединениях	102
3.3. Комплексы с молекулярным азотом	109
3.4. Комплексы с кислородом и аналогами	111
3.5. Карбеновые комплексы и их аналоги	112
3.6. Комплексы с фосфорсодержащими лигандами	115
3.7. Комплексы лантаноидов и актиноидов	117
3.7.1. Комплексы лантаноидов	117
3.7.2. Комплексы актиноидов	119
ГЛАВА 4. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	121

ГЛАВА 5. РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	130
5.1. Диссоциация комплексных соединений	130
5.2. Устойчивость комплексов.....	131
5.2.1. Термодинамический фактор	132
5.2.2. Кинетические характеристики комплексов.....	140
5.3. Двойные соли.....	142
ГЛАВА 6. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	143
6.1.Обменные реакции..	143
6.2. Окислительно-восстановительные реакции.....	144
6.3. Реакции изомеризации.....	145
ГЛАВА 7. ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	146
7.1. Металлокомплексный катализ в химико-технологических и природных процессах	146
7.2. Комплексные соединения в медицине	150
7.2.1. Хелатотерапия	155
7.3. Комплексные соединения в живых организмах	163
7.4. Комплексные соединения в технологиях	163
7.4.1. Комплексные соединения в промышленности	165
7.4.2. Фотохимические процессы и молекулярные приборы.....	167
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	171

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

КЧ	координационное число
МО	молекулярная орбиталь
β	общая константа устойчивости
$K_{уст}$	ступенчатая константа устойчивости
K_n	константа нестойкости
<i>en</i>	этилендиамин
ЭДТА	этилендиаминтетраацетат
<i>Ph</i>	фенил
<i>bipy</i>	бипиридин
<i>dmf</i>	диметилфумарат
<i>dmsO</i>	диметилсульфомид
<i>gly</i>	глицин
<i>dien</i>	диэтилендиамин
<i>Hb</i>	гемоглобин
ТКП	теория кристаллического поля
МВС	метод валентных связей
ММО	метод молекулярных орбиталей
ЭСКП	энергия стабилизации кристаллическим полем
ЭСПЛ	энергия стабилизации полем лиганда
ЭСОО	энергия стабилизации октаэдрического окружения
АТФ	аденозинтрифосфат
Д-ПАМ	D-пенициламин
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
МЖМКО	Метод жестких и мягких кислот и оснований

ВВЕДЕНИЕ

Комплексные (координационные) соединения чрезвычайно широко распространены в живой и неживой природе, применяются в промышленности, сельском хозяйстве, науке, медицине. Так, хлорофилл - это комплексное соединение магния с порфиринами, гемоглобин содержит комплекс железа(II) с порфириновыми циклами. Многочисленные минералы, как правило, представляют собой координационные соединения металлов (изумруд - $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, гранат - $(\text{FeMn})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2$). Значительное число лекарственных препаратов содержит комплексы металлов в качестве фармакологически активных веществ, например инсулин - комплекс цинка, витамин B_{12} - комплекс кобальта, платинол - комплекс платины.

Велико значение комплексных соединений для различных областей промышленности и техники. Способность веществ образовывать комплексные соединения используется для разработки эффективных методов получения химически чистых металлов из руд, редких металлов, сверхчистых полупроводниковых материалов, катализаторов, красителей, лекарственных препаратов, очистки природных и сточных вод, растворения накипи в парогенераторах и т. п.

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕОРИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Одно из ключевых положений теории валентности – постоянство валентности элементов и насыщенность химической связи. Теория валентности позволила описать множество химических соединений (H_2O , NH_3 , SO_3 , HCl , CuCl_2 , SiCl_4) и их свойства (химическую активность, порядок расположения атомов, дипольные моменты и т.д.). В тоже время данная теория не смогла объяснить механизмы образования, свойства и строение более разнообразного по химическому составу класса комплексных соединений, которые часто являются продуктами сочетания простых молекул с уже реализованными химическими связями: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{KOH}$, $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{KCl} \cdot \text{HgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Согласно классической теории, двухвалентная медь, например, должна существовать в виде солей типа CuSO_4 , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, однако в действительности помимо бледно-голубых кристаллов CuSO_4 , известны ярко-синие кристаллы комплексной соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, структура которых не находит объяснения в рамках общепринятых представлений о валентности.

1.1. Координационная теория Вернера

Основоположителем теории комплексных соединений можно считать немецкого ученого Альфреда Вернера, опубликовавшего в 1893 г. свою работу «О координационной теории комплексных соединений».

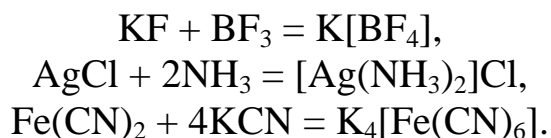
Главное ее положение состоит в признании факта, что молекулы, в которых с точки зрения классической теории валентности «соединительная способность» атомов исчерпана, все же могут принимать участие в дальнейшем построении более сложных молекул. Такая возможность связана с тем, что при образовании сложных соединений наряду со связями, называемыми «главными валентностями», принимают участие еще и другие связи, называемые «побочными валентностями» или координационными. При этом образуются соединения высшего порядка, которые были названы комплексными (координационными) соединениями.

Реакции, в результате которых образуются комплексные соединения, носят название реакций комплексообразования.



А. Вернер

Например:



Комплексными соединениями называются вещества, в узлах кристаллической решетки которых находятся сложные комплексные ионы или молекулы, способные к самостоятельному существованию как в растворе, так и в кристаллическом состоянии.

Основу координационной теории Вернера составляют следующие положения:

1. Центральное место в комплексных соединениях занимает **комплексообразователь (центральный атом)** – обычно положительно заряженный ион (чаще всего металл).

2. Вокруг комплексообразователя расположены или координированы **лиганды** (старое название адденды) – ионы противоположного знака или нейтральные молекулы.

3. Комплексообразователь и лиганды образуют **внутреннюю сферу (комплекс)** комплексного соединения. Внутреннюю сферу или комплекс принято заключать в квадратные скобки.

4. Ионы, не вошедшие во внутреннюю сферу, составляют **внешнюю сферу** комплексных соединений.

Заряд внутренней сферы равен алгебраической сумме зарядов центрального атома и лигандов.

Число лигандов в комплексе называется **координационным числом** (К.Ч.) комплексообразователя.

Например, комплексные соединения анионного $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и катионного $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ типа имеют строение, представленное на рис. 1

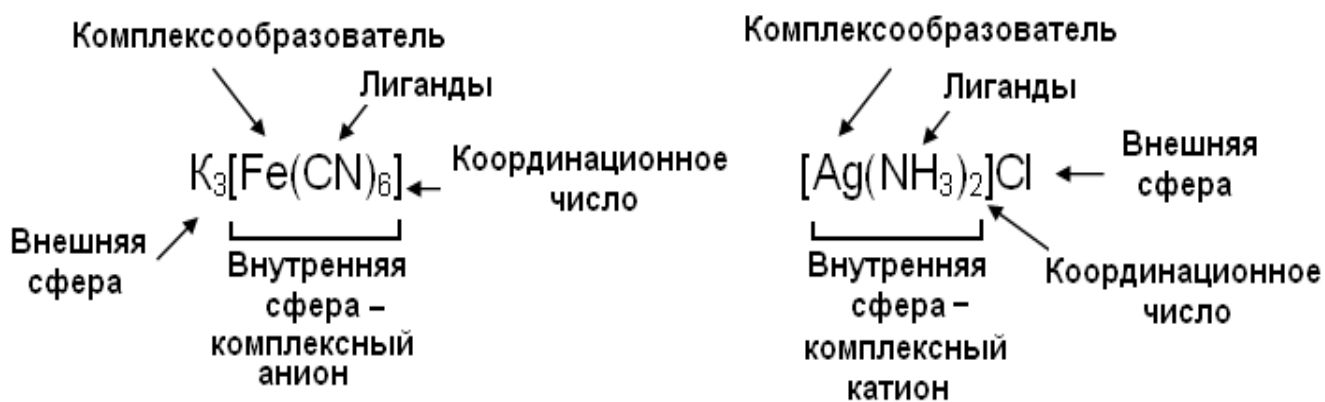


Рис.1. Состав катионного $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ и анионного $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ комплексов

1.2. Типы лигандов

В качестве лигандов могут выступать как ионы, так и нейтральные молекулы. Лиганды можно классифицировать по электростатическим признакам (табл.1), по дентатности (моно- и полидентатные), по способу связи с центральным атомом (в данном пособии не рассматривается).

Таблица 1

Классификация лигандов по электростатическим признакам

Заряженные частицы	Нейтральные молекулы			
	Незаряженные частицы	Сложные		
		Неполярные	Малополярные	Полярные
Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , CNS ⁻ , NO ₃ ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	N ₂ , O ₂ , Kr, Xe, Ar, I ₂	H ₂ C=CH ₂ , HC≡CH, C ₆ H ₆ ,	C≡O	H ₂ O, NH ₃ , C ₅ H ₅ N, (C ₆ H ₅) ₃ P

Число донорных атомов лиганда, образующих координационные связи с центральным атомом, называется **дентатностью (координационной емкостью)** лиганда. В зависимости от числа донорных атомов различают лиганды различной дентатности.

Если лиганд образует одну координационную связь с центральным атомом, то лиганд **монодентатный**. Монодентатные лиганды содержат один донорный атом, а число монодентатных лигандов во внутренней сфере равно координационному числу центрального атома (табл. 2).

Таблица 2

Наиболее распространенные монодентатные лиганды

Донорный атом	Лиганды
O	H ₂ O, OH ⁻ , ONO ⁻ , ROH, RCHO
N	NH ₃ , C ₅ H ₅ N, NO ₂ ⁻ , RNH ₂ , N ₂ H ₄ , N ₃ ⁻ , RCN, NCS ⁻
S	R ₂ S, SCN ⁻ , S ²⁻
P	R ₃ P, PX ₃ (X = Cl ⁻ , Br ⁻ , F ⁻ , I ⁻)
C	CO, RCN, CN ⁻
Hal	Cl ⁻ , Br ⁻ , F ⁻ , I ⁻

Бидентатные лиганды содержат два донорных атома и образуют две координационные связи с центральным атомом. Бидентатными могут быть как ионы CO₃²⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻, C₂O₄²⁻, так и молекулы H₂N—CH₂—CH₂—H₂N (этилендиамин), H₂N—CH₂—COOH (аминоуксусная кислота).

Примером *тридентатного* лиганда может служить диэтилентриамин – соединение, содержащее три аминогруппы, которые могут образовывать три координационные связи.

Существуют и полидентатные лиганды, содержащие больше двух донорных атомов. К ним относится *гексадентатный лиганд* – ион этилендиаминтетрауксусной кислоты. Он образует комплексы со многими металлами за счет атома кислорода каждой из четырех карбоксильных групп и за счет обоих атомов азота. Типичные полидентатные лиганды представлены в табл. 3, строение некоторых комплексов – на рис. 2,3.

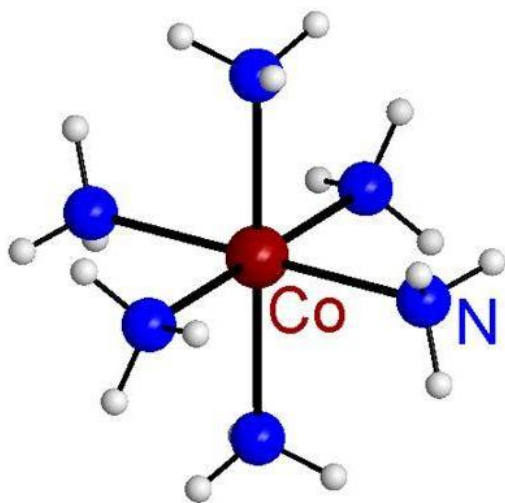


Рис. 2. Структура комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

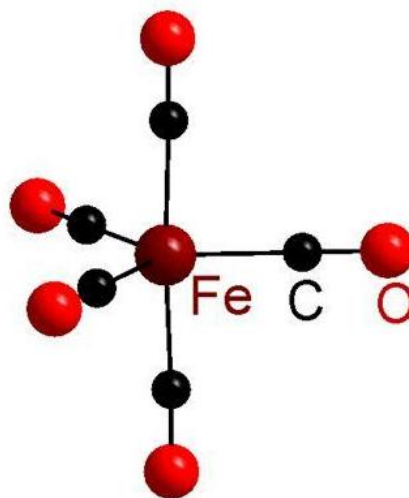
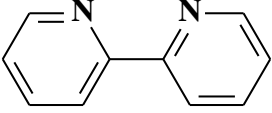
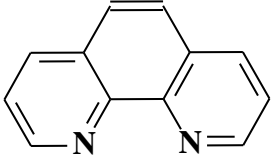


Рис. 3. Структура комплекса $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Таблица 3

Полидентатные лиганды

Название	Формула	Донорные атомы
Ацетилацетонат	$[\text{CH}_3\text{-CO-CH-CO-CH}_3]^-$	2: O
Оксалат	$^{--}\text{OOC-COO}^{--}$	2: O
Этилендиамин (en)	$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-H}_2\text{N}$	2: N
2,2'-бипиридин		2: N
1,10-фенантролин		2: N

1,2- диметоксиэтиленгликоль (диглим)	$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	3: O
Диэтилентриамин	$\text{NH}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2$	3: N
Этилендиаминтетраацетат (ЭДТА)	$(\text{OOC}-\text{CH}_2)_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}(\text{CH}_2-\text{COO}^-)_2$	4: O

Если строение лигандов позволяет им образовывать одновременно несколько координационных связей с одним и тем же атомом или ионом комплексообразователя, то лиганды называются *хелатными* (клешневидными от греческого *χελη* – клешня). Образно представляют, что происходит захват атома комплексообразователя клешнями рака (рис. 4).

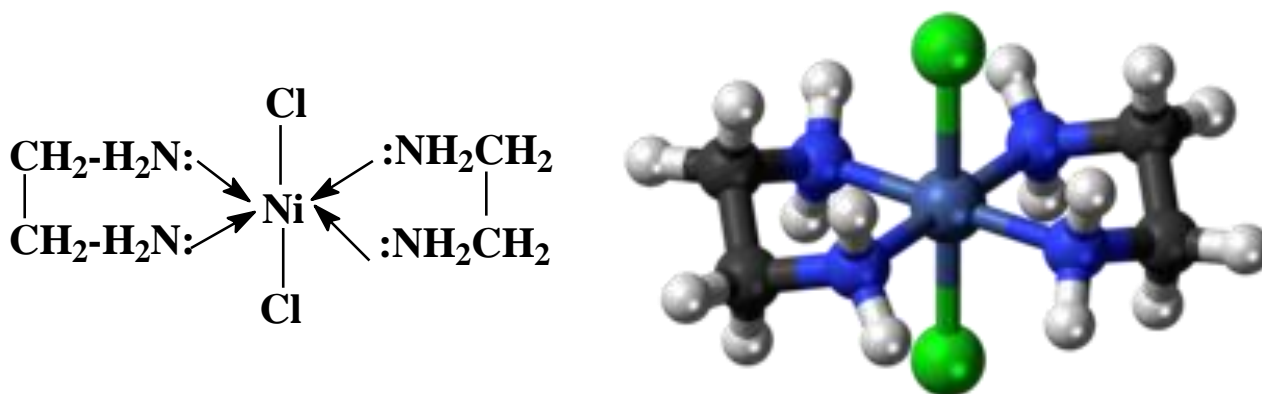


Рис. 4. Структура комплекса $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2$

Существуют лиганды, способные присоединяться к комплексообразователю двумя или более способами – *амбидентантные* лиганды.

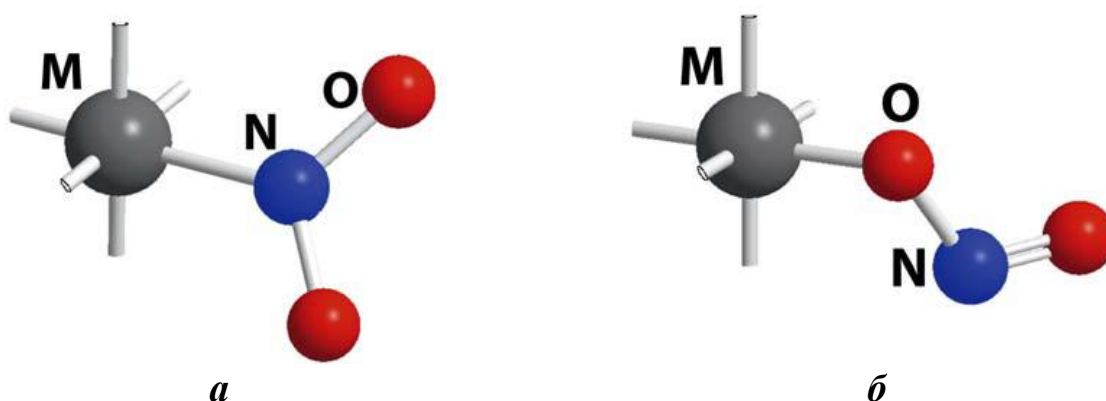


Рис. 5. Структура амбидентатного лиганда NO_2^- :
a – нитро-лиганд; *б* – нитридо-лиганд

Так, группы NCS^- могут координироваться атомами азота или серы. В первом случае образуются изотиоцианатные комплексы – $[\text{V}(\text{NCS})_6]^{3-}$, а в случае координирования атомом серы – тиоцианатные комплексы $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Амбидентатными лигандами являются также группы NO_2 , CN , CO и молекулы $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (рис. 5).

1.3. Комплексообразователи

Комплексообразователями могут выступать почти все элементы периодической системы Д.И.Менделеева, имеющие свободные атомные орбитали и являющиеся акцепторами электронных пар, включая группу VIIA.

Различают две группы комплексообразователей:

- Катионы s -, p -, d - и f -элементов: K^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , La^{3+} , Nd^{3+} и др.; некоторые p -элементы в положительной степени окисления: V^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} , S^{6+} , I^{7+} .
- Нейтральные атомы d -элементов: Fe , Co , Ni , Cr и т.д., а также атомы благородных газов.

Способность элементов к комплексообразованию зависит от прочности связи, возникающей между комплексообразователем и лигандами, что связано со строением взаимодействующих атомов, а в конечном итоге с их положением в Периодической системе элементов.

d -элементы. Наибольшей комплексообразующей способностью обладают положительно заряженные ионы d -металлов. Это объясняется тем, что d -элементы имеют маленькие радиусы, большие или сравнимые заряды, вследствие чего они обладают большим поляризующим действием, чем s - и p -элементы.

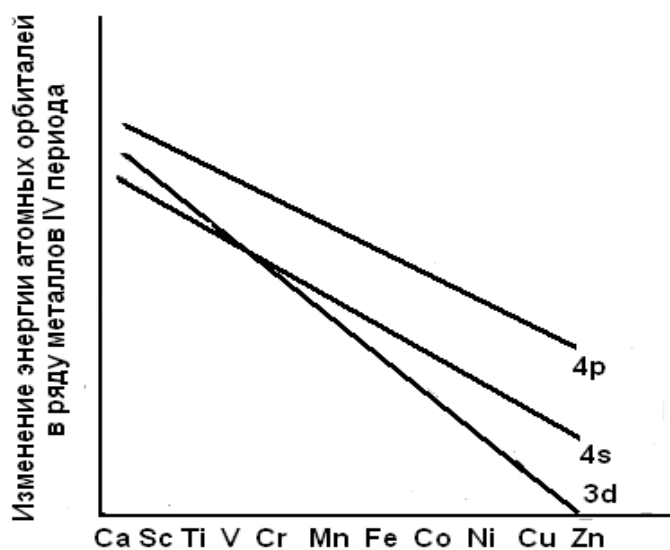


Рис.6. Изменение энергии 4s -, 4p- и 3d- орбиталей для переходных металлов 4 периода

Кроме того, *d*-электроны экранируют заряд ядра слабее, поэтому энергия *d*-орбиталей ниже, чем энергия орбиталей *s*- и *p*-элементов. На рис. 6 представлено сравнение энергии *s*-, *p*- и *d*-орбиталей для элементов 4-го периода.

Из приведенных данных можно сделать следующие выводы:

1) *3d*-орбитали скандия и титана довольно высоки по энергии и они вряд ли играют важную роль в образовании связи металл-лиганд;

2) начиная с ванадия и далее по периоду, энергия *3d*-орбиталей становится ниже, чем энергии *4s*-, *4p*-подуровней, и разрыв между энергиями различных орбиталей все более увеличивается.

По данной причине эти металлы легко образуют комплексы различного типа с большинством лигандов, а максимальная способность к комплексообразованию принадлежат элементам VIIIБ группы (Fe, Co, Ni).

Аналогичная картина наблюдается и для *4d*- и *5d*-металлов.

Лантаноиды (*4f*-элементы). В отличие от *d*-элементов, лантаноиды образуют сравнительно небольшое число комплексов. Это объясняется неспособностью внутренних *f*-орбиталей к гибридизации, которая могла бы привести к появлению прочных ковалентных связей, а также более значительными размерами ионов *4f*-элементов по сравнению с ионами *d*-элементов. Увеличение размеров ионов приводит к ослаблению электростатического притяжения комплексообразователя и лигандов. В комплексах с участием *4f*-элементов связи металл-лиганд носят почти исключительно ионный характер.

Актиноиды (*5f*-элементы) более склонны к образованию комплексов, чем лантаноиды (*4f*-элементы). Различие вызвано участием *5f*-орбиталей в гибридизации с образованием ковалентных связей с лигандами. Энергии *5f*-, *6d*-, *7s*- и *7p*-орбиталей сравнимы между собой и, следовательно, переход электронов с одной атомной орбитали на другую не требует существенных затрат энергии. Поэтой причине часто для *5f*-элементов невозможно точно указать, какие именно орбитали участвуют в образовании связей в комплексах, а также определить характер данной связи как ионной или ковалентной.

***s*-элементы** не относятся к типичным комплексообразователям (за исключением бериллия и отчасти магния).

Катионы *s*-элементов (K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} и др.), обладающие относительно большим радиусом и малым эффективным зарядом, имеют низкую комплексообразующую способность.

Щелочные металлы, благодаря низким значениям энергий ионизации и сродства к электрону, образуют ионные связи, и образование ковалентных связей для них не характерно.

При обработке NaI жидким аммиаком образуется термически устойчивый жидкий комплекс $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]\text{I}$, в котором связь Na–I осуществляется в основном за счет ион-дипольных сил.

Щелочные металлы образуют карбонильные комплексы (K_2CO , $\text{K}_2(\text{CO})_2$, $\text{Na}_2(\text{CO})_2$, KCO) и очень устойчивые внутрисферные комплексы с краун-эфирами (рис.7).

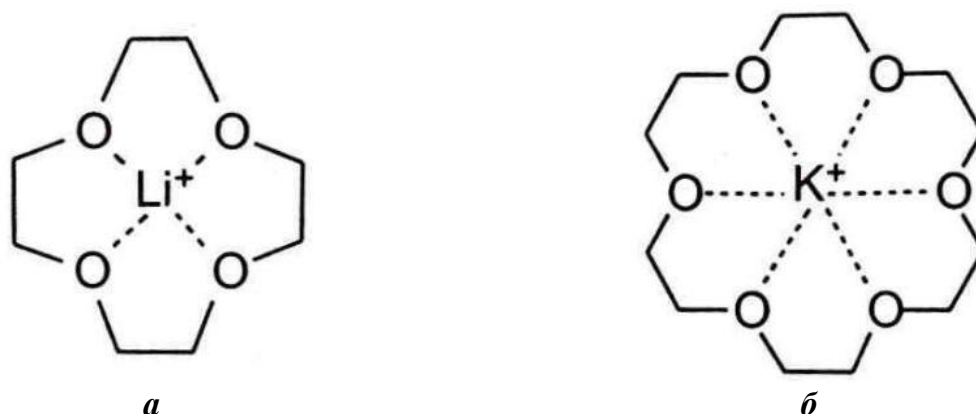


Рис.7. Комплексы с краун-эфирами:

a – комплекс лития с полиэфиром 12-краун-4;

б – комплекс калия с полиэфиром 18-краун-6

***p*-элементы.** По-сравнению со щелочными металлами Be, Mg, Ca и Sr обладают более сильно выраженной способностью к комплексообразованию. Особенно выделяется в этом ряду Be, что связано с наличием большей плотности положительного заряда у его иона, радиус которого значительно меньше, чем у магния или кальция.

Комплексообразующая способность магния находится ближе к бериллию, чем к кальцию.

Кальций обладает сравнительно небольшими комплексообразующими свойствами и дает прочные соединения только с хелатирующими лигандами типа ЭДТА.

Способность к комплексообразованию во IIА-группе резко уменьшается по ряду $\text{Be} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Ra}$, уже кальций, как и щелочные элементы, практически не имеет устойчивых комплексных соединений с нехелатирующими лигандами.

Комплексные соединения, в которых центральный атом щелочноземельного, тем более щелочного металла, имеет нулевую степень окисления, – неизвестны.

В комплексах *s*-элементов за счет *s*- и свободных *p*-орбиталей может быть реализовано только КЧ = 4. Но, начиная с магния, за счет свободного

3d-подуровня, ионы нижележащих элементов могут проявлять и КЧ = 6, например, в комплексе $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Для бериллия известен широкий круг комплексных ионов типа $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$.

p-элементы могут быть (зависит от положения в Периодической системе) и комплексообразователями, и лигандами.

Для галогенов более характерна роль лигандов, однако такие элементы VIIA группы, как At, I и Br могут выполнять и функции комплексообразователей: $\text{Rb}[\text{ICl}_4]$; $\text{K}[\text{I}(\text{I})_2]$; $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$.

У элементов VIA группы способность к комплексообразованию увеличивается от кислорода к полонию по мере увеличения металличности. Так, теллур и полоний являются комплексообразователями в комплексных соединениях типа $\text{Cs}[\text{TeBr}_6]$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_3[\text{PoCl}_6]$ и $[\text{H}_x\text{PoCl}_{4+x}]$.

Среди элементов VA и IVA групп наибольшей склонностью к комплексообразованию обладают Sb, Bi, Sn и Pb, в меньшей степени мышьяк и германий, являющиеся полуметаллами.

Все элементы IIIA группы (B, Al, Ga, In, Tl) обладают достаточно высокой комплексообразующей способностью из-за наличия свободного *d*-подуровня. Эти элементы обычно образуют комплексные соединения с КЧ=6, например, в комплексах $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, $[\text{GeF}_6]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ и $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Комплексообразующая способность ионов, имеющих электронную конфигурацию инертного газа ns^2np^6 (K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+}), а также ионов металлов III-VIII групп побочных подгрупп с завершенными $(n-1)d^{10}$ – (Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sn^{4+} , Pb^{4+} , Sb^{5+} , Bi^{5+}) и $d^{10}s^2$ – (Ga^+ , In^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}) подуровнями, зависит в основном от радиуса и эффективного заряда центрального иона.

Если отношение заряда катиона к его радиусу принять за ϕ – *ионный потенциал*, то способность к образованию комплексных соединений увеличивается по мере возрастания ионного потенциала.

Наблюдаемая на практике последовательность возрастания комплексообразующей способности для ионов с одним и тем же зарядом подтверждает такое предположение: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$; $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ra}^{2+}$; $\text{Al}^{3+} > \text{Sc}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{La}^{3+}$. Аналогичная закономерность свойственна ионам с различными зарядами, но примерно одинакового размера: $\text{Y}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$; $\text{La}^{3+} > \text{Sr}^{2+} > \text{K}^+$.

Несоответствие возникает при сравнении близких по размеру и заряду представителей одной и той же группы Периодической системы, например: K^+ и Cu^+ , Ca^{2+} и Cd^{2+} , Ga^{3+} и Sc^{3+} .

Элементы побочной подгруппы всегда являются более сильными комплексообразователями по сравнению с элементами главной подгруппы, и причина этого кроется в различии электронных конфигураций.

Ионы элементов главной подгруппы имеют конфигурацию инертного газа ns^2np^6 , а ионы побочной – конфигурации псевдоинертных $(n-1)d^{10}$ и $(n-1)d^{10}ns^2$ газов. Две последние конфигурации в меньшей степени экранируют заряд ядра положительного иона, из-за чего эффективный заряд ядра для ионов элементов побочной подгруппы выше, чем для ионов элементов главной подгруппы. Например, для Cu^+ эффективный заряд иона больше, чем для иона K^+ , так как радиус иона Cu^+ из-за лантаноидного сжатия электронных оболочек меньше радиуса иона K^+ (0,98 и 1,33 Å соответственно).

Самую высокую комплексообразующую способность проявляют ионы переходных металлов с незаполненными d -орбиталями $(n-1)d^{1-9}$. Это означает, что для формирования донорно-акцепторных связей и образования устойчивых комплексных соединений принципиальное значение имеет не только величина ионного потенциала катиона, но и наличие свободных орбиталей на d -подуровне, которые могут быть «заселены» неподеленными парами электронов лиганда.

Подытоживая сказанное, можно выявить определенные закономерности в способности элементов к комплексообразованию в связи с их положением в Периодической системе элементов:

- элементы, отличающиеся наиболее стабильными электронными конфигурациями (щелочные металлы и галогены), обладают минимальной способностью к комплексообразованию;
- максимумальную способность к образованию комплексов проявляют элементы VIII группы (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) и расположенные в центре больших периодов $3d$ -металлы (Cr, Mn, Cu, Zn), $4d$ -металлы (Mo, Ag, Cd) и $5d$ -металлы (W, Re, Au, Hg);
- в главных подгруппах I и II групп Периодической системы способность к комплексообразованию падает с увеличением порядкового номера элемента;
- в главных подгруппах IV-VII групп способность к комплексообразованию растет с увеличением порядкового номера элемента; главная подгруппа III группы занимает в этом отношении промежуточное положение;
- в рядах $Cu < Ag < Au$ и $Zn < Cd < Hg$ и $Ga < In < Tl$ наблюдается увеличение способности к комплексообразованию по мере увеличения порядковых номеров;
- для ионов металлов с конфигурацией инертного газа комплексообразование не характерно;

- способность к образованию комплексных соединений увеличивается по мере возрастания отношения заряда к радиусу иона (ионного потенциала).

1.4. Координационное число

Центральный атом комплексного соединения координирует вокруг себя лиганды внутренней сферы и геометрически правильно располагает их в пространстве. Число лигандов, определенным образом расположенных в пространстве относительно центрального иона и непосредственно связанных с ним, называют **координационным числом** (КЧ) центрального иона или **координационной валентностью**.

Координационное число не является неизменной величиной. Его максимальное значение определяется соотношением сил отталкивания между лигандами, возникающими по мере накопления их в координационной сфере и уравновешивающими эти силы силами притяжения лигандов к центральному иону. Когда внесение следующего лиганда приводит к такому возрастанию сил отталкивания, которое уже не компенсируется притяжением лигандов к комплексообразователю, координирование прекращается.

На величину координационного числа влияет ряд факторов:

- химическая природа комплексообразователя и лиганда, их заряд и радиус;
- поляризуемость комплексообразователя и поляризуемость лигандов;
- условия комплексообразования: концентрация лигандов и температура.

Заряд (степень окисления) комплексообразователя. Поскольку основным фактором, определяющим число лигандов во внутренней сфере комплекса, остается равенство сил притяжения лигандов к комплексообразователю и сил отталкивания между лигандами, то заряд центрального иона в большинстве случаев является определяющим фактором для значения координационного числа.

Существует статистическое правило, связывающее заряд центрального иона (степень окисления) и координационное число, согласно которому характерные координационные числа, чаще всего, превышают заряд центрального иона в два раза.

Приведенные в табл. 4 максимальные значения координационных чисел соответствуют максимальному насыщению координационной сферы лигандами и отвечают координационно-насыщенным соединениям.

Координационные числа некоторых комплексообразователей

Ионы	Заряд комплексообразователя	Характерное координационное число
$\text{Au}^+, \text{Ag}^+, \text{Cu}^+$	+1	2; 3 и 4
$\text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$	+2	4; 6
$\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{3+}$	+3	4; 6
$\text{Mo}^{4+}, \text{W}^{4+}$	+4	8

Радиус комплексообразователя и лигандов. Величина координационного числа зависит от размера комплексообразователя и лигандов. Чем больше размер комплексообразователя и меньше размер лигандов, тем выше координационное число, и наоборот.

Сравним два комплексообразователя с одинаковым зарядом, но разными радиусами – B^{3+} и Al^{3+} . В качестве лигандов в обоих случаях используем одинаковые ионы F^- (рис. 8). В соединениях $\text{H}[\text{BF}_4]$ и $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ координационное число алюминия равно 6, а бора – только 4. Изменение координационного числа связано с тем, что радиус иона B^{3+} равен 0,021 нм, а иона Al^{3+} – 0,057 нм, поэтому больший размер ионов Al^{3+} позволяет расположить возле него большее количество лигандов F^- .

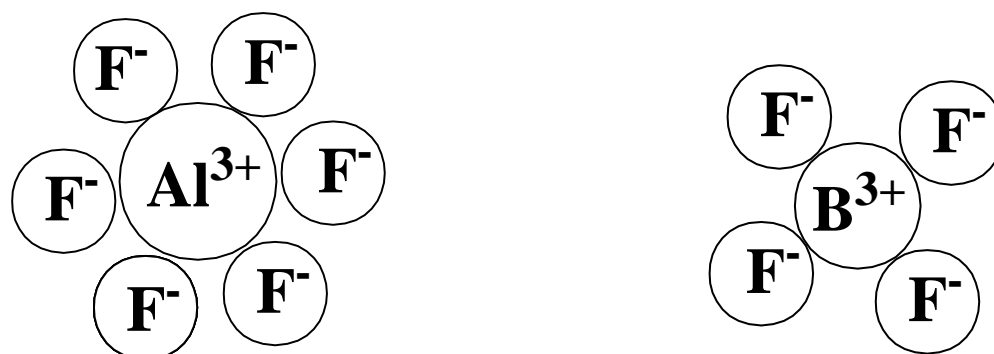


Рис.8. Влияние размера комплексообразователя на величину координационного числа

В соединении $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ координационное число алюминия равно 6, а в $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ снижается до 4. Это связано тем, что радиус иона F^- равен

0,133 нм, а иона Cl^- – 0,181 нм. Если в качестве лигандов используются более крупные ионы Cl^- , то координационное число алюминия снижается до 4 (рис. 9).

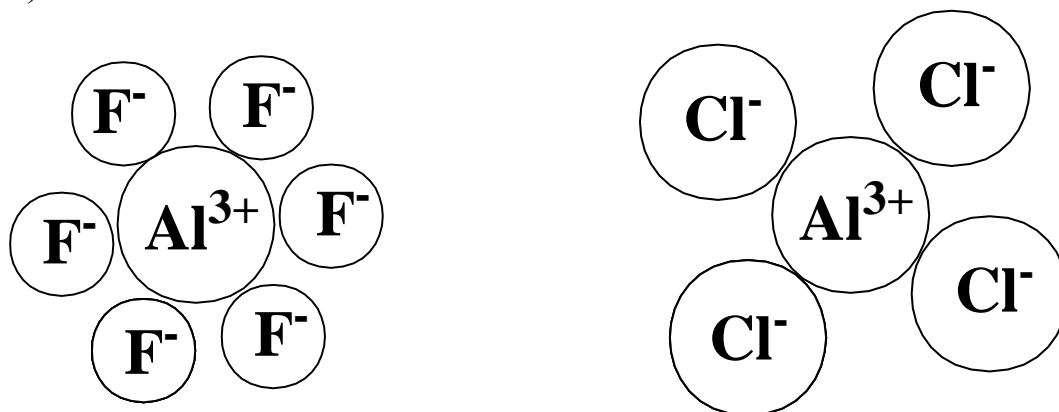


Рис. 9. Влияние размера лигандов на величину координационного числа

Количество лигандов, которые могут разместиться вплотную к центральному иону, зависит от соотношения между его радиусом r_{Me} и радиусом лигандов $r_{\text{л}}$. Малые лиганды разместятся вокруг катиона, не касаясь друг друга. При большом размере лигандов они касаются друг друга и центрального иона. Отвечающее этому значение $\frac{r_{\text{л}}}{r_{\text{Me}}}$ называется *критическим*. При дальнейшем увеличении радиуса лиганда ($r_{\text{л}}$) получится конфигурация, в которой лиганды удалены от центрального иона, но касаются друг друга. Такая конфигурация неустойчива и преобразуется в более устойчивую удалением лишнего лиганда из внутренней сферы комплекса, то есть уменьшением координационного числа.

Таким образом, по критическому отношению $\frac{r_{\text{л}}}{r_{\text{Me}}}$ (табл. 5) можно судить о максимальном КЧ, допускаемом пространственными факторами. Если, $4,4 < r_{\text{л}}/r_{\text{Me}} < 6,5$, то максимальное КЧ = 3. При этом лиганды касаются центрального иона, но не соприкасаются друг с другом. Увеличение КЧ до четырех невозможно, так как лиганды за счет взаимного отталкивания отодвинутся и перестанут касаться центрального иона.

В некоторых случаях размер лиганда оказывается намного больше размера центрального иона. Это ведет к ограничению координационного числа центрального иона, поскольку делает физически невозможным присоединение к нему большого числа лигандов из-за стерических (пространственных) затруднений.

Установлено, если отношение радиусов лигандов и центрального иона больше 6,5, то максимальное координационное число не может быть больше двух. Но даже и в этом случае, когда отношение радиусов очень

большое, основным фактором, определяющим число лигандов во внутренней сфере комплекса, остается равенство сил притяжения лигандов к комплексообразователю и сил отталкивания между лигандами.

Природа лигандов. В соединениях $K_3[NiCl_4]$ и $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ комплексообразователь имеет одинаковую степень окисления (+2), но координирует различные лиганды. Из-за электростатического отталкивания отрицательно заряженных анионов хлора во внутренней сфере первого комплекса уменьшается число лигандов и соответственно координационное число ($KЧ = 4$); в случае нейтральной молекулы NH_3 отталкивание между лигандами не столь значительно, что и приводит к увеличению $KЧ$, которое во втором комплексе равно шести.

Таблица 5

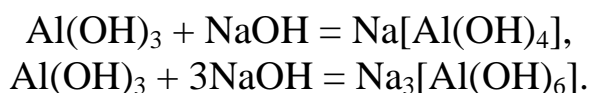
Критические значения отношений радиусов лиганда ($r_{л}$) и комплексообразователя ($r_{ме}$) для разных значений $KЧ$

$KЧ$	$r_{л}/r_{ме}$	$KЧ$	$r_{л}/r_{ме}$
3	6,5	8	1,5
4	4,4	9	1,4
5	2,4	10	1,2
6	2,4	11	1,1
7	1,7	12	1,1

Поляризация ионов. Чем больше поляризующее действие комплексообразователя и поляризуемость лигандов, тем выше координационное число.

Условия комплексообразования. При одной и той же природе комплексообразователя и лиганда координационное число зависит и от агрегатного состояния комплекса, от концентрации компонентов и температуры раствора. Например, при pH 2-5 образуются гексамолибдаты $[HMo_6O_{21}]^{5-}$, а при $pH \leq 1,25$ – додекамолибдаты $[H_7Mo_{12}O_{41}]^{3-}$. Подобная картина наблюдается и для комплексов вольфрама.

При возрастании концентрации лиганда увеличивается содержание комплексов с большим координационным числом и уменьшается концентрация свободных ионов металла. Например:



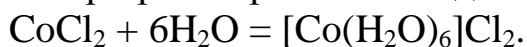
Таким образом, координационное число не является постоянной величиной, так как $KЧ$ комплексообразователя, помимо основных (заряд, размер центрального иона и лиганда), зависит и от концентрации исходных компонентов и температуры раствора.

1.5. Классификация комплексных соединений

Комплексные соединения классифицируются по принадлежности к определенному классу соединений, природе лигандов и характеру комплексных ионов.

Чаще комплексные соединения классифицируются *по природе лиганда*. Следуя этому принципу, можно выделить следующие группы комплексных соединений: аммиакаты и аминаты, аквакомплексы, ацидокомплексы, полигалогениды и др.

Аквакомплексы – комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы воды ($[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$). Образуются аквакомплексы при растворении безводных солей в воде.



При кристаллизации аквакомплексов образуются кристаллогидраты. Строение их не во всех случаях установлено, поэтому в химических формулах кристаллогидратов присоединение воды обычно указывают посредством точки: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллогидраты сульфатов некоторых тяжелых металлов, имеющие названия алхимического происхождения «купоросы», содержат число молекул воды, иногда превышающее координационное число иона-комплексобразователя: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Это объясняется присоединением дополнительной молекулы воды за счет водородных связей. То есть происходит внешнесферная координация молекулы воды с сульфат-анионом и последующее образование водородных связей с лигандами-молекулами воды (рис. 10).

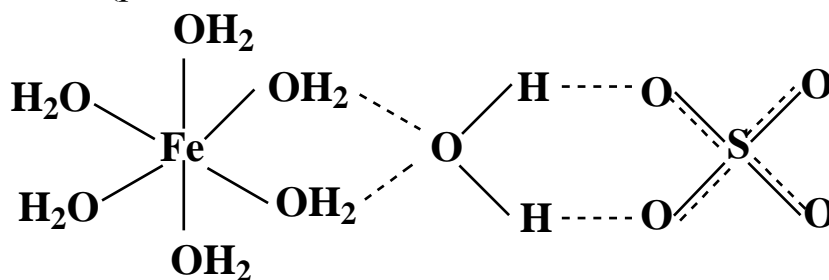


Рис.10. Структура кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

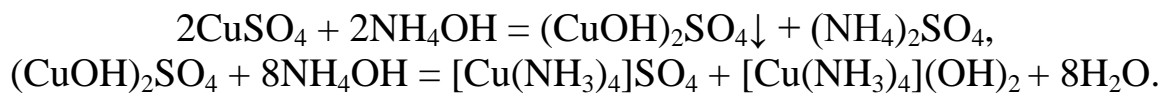
Гидроксокомплексы – комплексные соединения, в которых в качестве лигандов выступают гидроксид-ионы: $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Cs}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

Образование гидроксокомплексов характерно для амфотерных элементов



Аммин (аммиакаты) – содержат аммин-комплексы, в которых в качестве лигандов выступают молекулы аммиака (NH₃): [Zn(NH₃)₄]Cl₂, [Ag(NH₃)₂]Cl.

Аммиакаты меди, серебра, никеля легко образуются при смешении растворов соответствующей соли и аммиака. При этом сначала образуется основная соль, которая затем растворяется вследствие процесса комплексобразования:

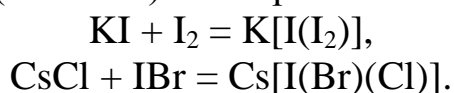


Аминаты – комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов различные органические амины, чаще всего этилендиамин H₂N-CH₂-CH₂-NH₂, который занимает обычно два координационных места. Таковы соединения [PtEn₂]Cl₂, [CoEn₃]Cl₃, [NiEn₃]Br₂, где En – молекула этилендиамина.

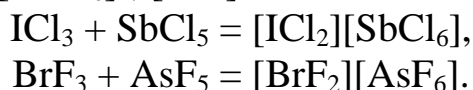
Ацидокомплексы – комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов кислотные остатки как кислородсодержащих, так и бескислородных кислот (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ и др.), например: K₄[Ni(CN)₆], Na₂[FeCl₄], K₂[PtCl₄], K₃[Ag(S₂O₃)₂].

Ацидокомплексы могут содержать лиганды, одновременно относящиеся к различным классам приведенной классификации, например: K[Pt(H₂O)₃Br₃], [Cr(NH₃)₄Br₂]Br, K[Pt(NH₃)Cl₃].

Анионгалогенаты – соединения состава M[ЭΓ_x^IΓ_y^{II}], где Э – галоген-комплексобразователь (Э = Cl; Br; I); Γ^I и Γ^{II} – галогенидные лиганды; M – катион металла. Анионгалогенаты подразделяются на две группы: изополигетерогалогенаты (Э=Γ^I=Γ^{II}) и гетерополигалогенаты (Э≠Γ^I≠Γ^{II}):



Катионгалогенаты – соединения состава [ЭΓ_x^IΓ_y^{II}]Z, где Э – галоген-комплексобразователь; Γ^I и Γ^{II} – галогенидные лиганды; Z – основание Льюиса типа [SbF₆]⁻, [AsCl₆]⁻, [BF₄]⁻.



Карбонилы – комплексы, в которых лигандами являются только молекулы оксида углерода (II), а атом металла имеет нулевую степень окисления. σ-связи в карбонилах образуются по донорно-акцепторному механизму за счет электронной пары атома углерода в молекуле CO и вакантных орбиталей комплексобразователя, которым является атом d-металла, например, [Ni(CO)₄].

Стехиометрический состав карбониллов удобно объяснять с помощью правила эффективного атомного номера (правило Сиджвика). Английский химик Н.-В. Сиджвик сформулировал эмпирическое правило, согласно

которому «устойчивые металлоорганические комплексы характеризуются наличием 18 электронной валентной оболочки» из s -, p -, d - электронов металла и X электронных пар лигандов. Сиджвик предположил, что атом металла должен принять столько электронных пар, сколько ему не хватает до электронной конфигурации инертного газа; иначе говоря, атом металла в образованном комплексе будет иметь эффективный атомный номер, равный порядковому номеру следующего инертного газа.

Например, в комплексе железа с карбонильными лигандами атом Fe ($3d^64s^2$) имеет 8-электронную валентную оболочку. Каждая молекула CO является донором электронной пары, поэтому образование устойчивой 18-электронной конфигурации для атома железа происходит при наличии пяти лигандов – CO с образованием устойчивого комплекса – пентакарбонил железа $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.

Аналогично, в карбонильном комплексе никеля атом Ni ($3d^84s^2$) имеет 10-электронную валентную оболочку и для образования устойчивой 18-электронной структуры карбонил никеля должен содержать четыре лиганда – CO с образованием тетракарбонил никеля $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

Если комплексообразователь имеет нечетное количество электронов, то он использует один электрон для связи со вторым таким же атомом. При этом образуется биядерный комплекс. Например, в карбонильном комплексе кобальта атому кобальта с девятью электронами Co ($3d^74s^2$) до 18-электронной конфигурации необходимо девять электронов. Один электрон расходуется на образование связи металл-металл, а четыре лиганда CO являются донорами восьми электронов. При этом образуется биядерный комплекс с металл-металл связью $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{Co}(\text{CO})_4]$.

π -комплексы – соединения, содержащие в качестве лигандов непредельные органические производные: этилен C_2H_4 , бензол C_6H_6 , циклопентадиен C_5H_6 и т.п.

Своеобразное строение имеют продукты присоединения плоских циклических молекул (C_6H_6 , C_5H_5) к атомам переходных металлов. Таким веществом является дибензолхром $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$. Химические связи в нем образуются по донорно-акцепторному механизму при участии 12 электронов от двух молекул бензола и шесть свободных орбиталей хрома ($3d^0d^04s^04p^0_xp^0_y p^0_z$) и по дативному механизму за счет трех электронных пар атома хрома ($3d^2d^2d^2$) и вакантных $\pi^{\text{разр}}$ -орбиталей молекул бензола. В результате атом хрома располагается в центре между двух колец молекул бензола, и образуется двухслойная «бутербродная» структура. Такие соединения состава металл – циклический углеводород получили название *сэндвичевых* (рис.11).

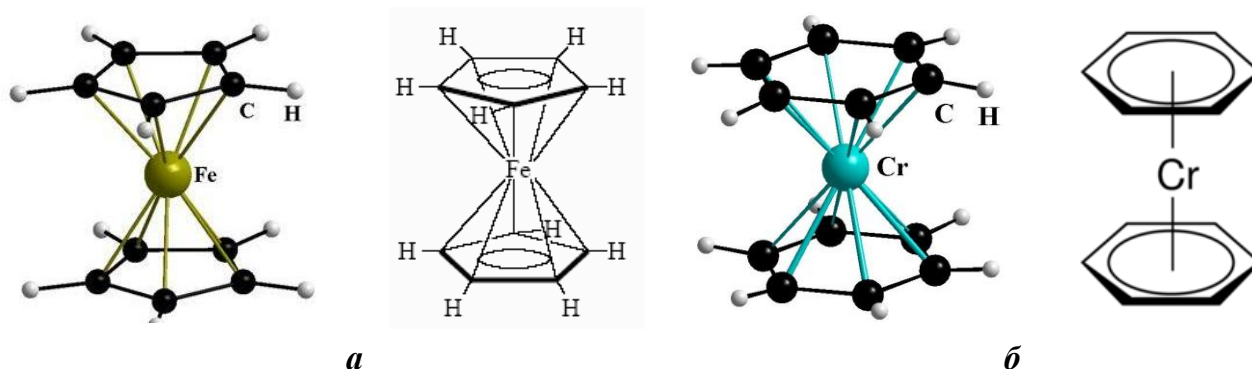


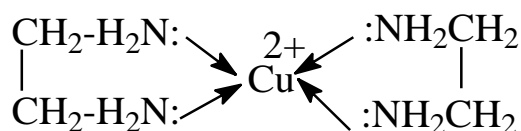
Рис.11. Сендвичевые структуры:

a – дициклопентадиенил железа $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$; *б* - дибензол хрома $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

Так как π -электроны в ферроцене или дибензолхrome делокализованы по всему углеродному кольцу, то атом металла симметрично связан с кольцом одной ковалентной связью, а не с каким-либо отдельным атомом углерода в нем.

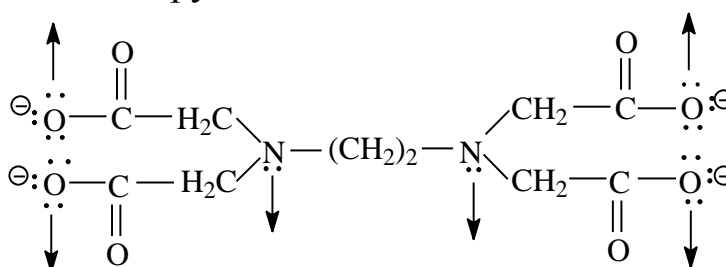
Хелаты – соединения, содержащие би- или полидентатные лиганды, связанные с центральным ионом более чем одной σ -связью и образующие один или несколько замкнутых циклов. В зависимости от соотношения заряда иона металла и координируемого им лиганда хелаты можно разделить на три группы: катионные, анионные и нейтральные.

Катионные хелаты. Наиболее распространенными хелатами этой группы являются комплексы полиаминов с ионами металлов. Рассмотрим прстейший из них – этилендиамин (en). С ионами меди (II) он образует комплекс следующего состава:



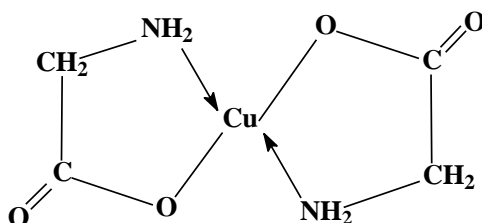
Поскольку лиганды в этом случае являются нейтральными частицами, то общий заряд комплексной частицы определяется зарядом иона металла (центрального иона).

Анионные хелаты. Типичные анионные хелаты – комплексы ионов металлов с ионом этилендиаминотетрауксусной кислоты (ЭДТА). Он образует комплексы со многими металлами за счет атома кислорода каждого из четырех карбоксильных групп и за счет обоих атомов азота:



Нейтральные хелаты (внутрикомплексные соединения). Понятие «внутрикомплексная соль» введено В. Леем в 1904 г. В современной трактовке оно означает, что при образовании хелата положительный заряд центрального атома нейтрализуется присоединением равного числа отрицательно заряженных лигандов с образованием «внутренней соли». В таких соединениях один и тот же лиганд связан с комплексообразователем как обычной, так и координационной связью.

В качестве примера можно привести описанный Леем гликолят меди



При образовании этого комплекса положительный заряд меди нейтрализуется ацетатными группами хелатообразующего реагента, в то время как незаряженные аминогруппы координационно связаны с медью. В целом частица координационного соединения электронейтральна.

Комплексы хелатообразующих реагентов по сравнению с комплексами их монодентатных аналогов обладают повышенной устойчивостью (так называемый *хелатный эффект*). Например, комплексы этилендиамина устойчивее, чем аммиачные комплексы: ион $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в миллион раз обладает меньшей устойчивостью, чем этилендиаминовый комплекс кадмия $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$. Константы устойчивости этих комплексов $K_y = 3,63 \cdot 10^6$ и $K_y = 1,91 \cdot 10^{12}$ соответственно.

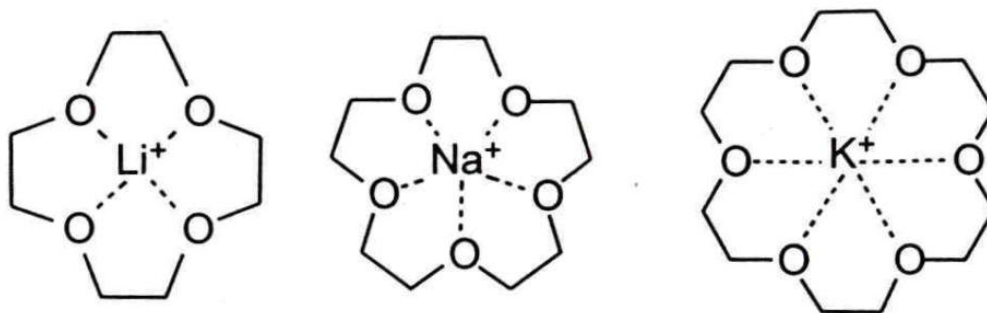
Объясняется это тем, что при координации лигандов этилендиамина $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ во внутренней сфере этилендиаминового комплекса кадмия образуется два пятичленных цикла, существенно затрудняющие распад и диссоциацию комплекса.

Устойчивость хелатного цикла зависит от числа атомов в нём; наиболее устойчивы пяти- и шестичленные циклы, так как в этом случае валентные углы отвечают оптимальному пространственному расположению гибридных орбиталей атомов, входящих в цикл, он получается ненапряженным.

В отдельную группу выделяют комплексы с макроциклическими лигандами. Макроциклические лиганды – это гетероциклические соединения, содержащие несколько донорных атомов, связанных мостиками таким образом, что образуется полость определенного размера. Такие лиганды называются «хозяин», а центральный атом – «гость». «Гость»,

размещенный во внутренней полости «хозяина», изолирован от окружающей среды.

Синтетическими макроциклическими лигандами являются краун-эфиры, образующие прочные комплексы практически со всеми металлами, в широким числе и с катионами щелочных и щелочноземельных металлов: Li^+ , Na^+ , K^+ и Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} :



Во внутреннюю полость краун-эфира легко входит катион металла и прочно удерживается за счет полярных взаимодействий с эфирным фрагментом, имеющим свободные неподеленные пары электронов, принадлежащих атомам кислорода. Меняя геометрические параметры краун-эфиров, можно заранее наметить размер получающегося цикла и тем самым «настроить» его на катион определенного размера (Li^+ , Na^+ , K^+ и т.д.). Это заметно повышает растворимость конкретного неорганического соединения и увеличивает реакционную способность освобожденного аниона.

Гемоглобин (*Hb*) – хелат железа (гемм), связанный с белком (глобином), хлорофилл – хелат магния. Оба хелата содержат четыре кольца пиррола, координированных к центральному иону металла и связанных между собой мостиковыми группами $=\text{CH}-$ (рис.12). В результате образуется порфириновая структура.

Координационное число катиона Fe^{2+} в этой молекуле равно шести, но лишь четыре положения заняты атомом азота порфирированного лиганда, образуя гемм, пятое положение занято азотом гистидина в глобине, а шестое – молекулой воды, которая связана с комплексообразователем лабильно. При оксигенации молекула O_2 занимает шестое вакантное место в координационной сфере Fe^{2+} , связывание происходит обратимо, без изменения степени окисления Fe^{2+} с образованием стабильного оксигенированного комплекса HbO_2 . В процессе оксигенации гемоглобин проявляет «кооперативный» эффект: одновременно кислород транспортирует четыре гема, связанные с четырьмя молекулами глобина, таким образом, одновременно переносится четыре молекулы O_2 .

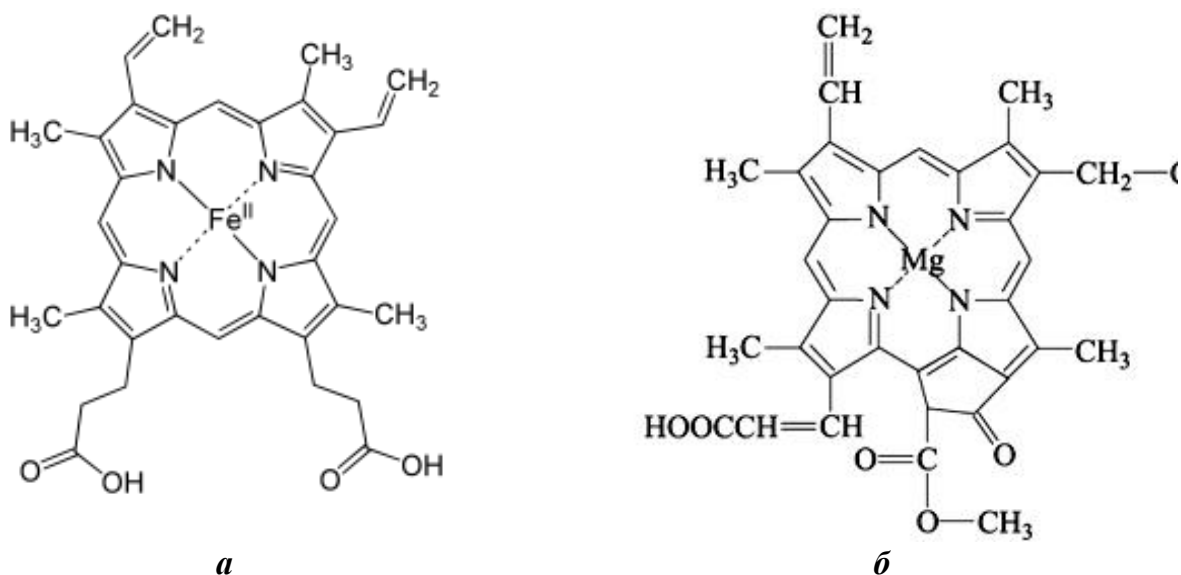


Рис.12. Молекулы гемоглобина (а) и хлорофила (б)

Некоторые газы (СО, Н₂С) реагируют с гемоглобином с образованием более устойчивых веществ, чем продукт его реакции с О₂. Токсичное действие СО объясняется образованием устойчивого комплекса СО с гемоглобином, что нарушает важную функцию гемоглобина – переносчика О₂ в организме и может привести к летальному исходу.

Хлорофилл является мощным фоторецептором, осуществляющим фотосинтез и преобразующим энергию солнечного света в химическую энергию, необходимую для формирования органической материи в растениях.

Криптанды – макрогетероциклические соединения, состоящие из двух или более циклов, содержащих гетероатомы, соединенные между собой этиленовыми мостиками. Криптанды являются полидентатными лигандами в комплексах с катионами металлов. В молекулах криптандов атомами, общими для всех циклов (узловыми атомами), могут быть углерод и азот, атомами в циклах – кислород, сера и азот (рис. 13).

Криптанды – жидкости или кристаллические вещества, растворимые в воде и органических растворителях. С катионами щелочных, щёлочно-земельных и некоторых других металлов, нейтральными молекулами (Н₂О), анионами (Сl⁻, Br⁻ и др.) образуют макроциклические комплексные соединения (**криптаты**), в которых «гость» расположен в трёхмерной внутримолекулярной полости криптанда и экранирован от взаимодействия с растворителем и противоионом. Своё название они получили из-за способности сферически окружать ионы металлов (от греч. *κρυπτός* – скрытый). Щелочные металлы в присутствии криптандов растворяются в координирующих органических растворителях.

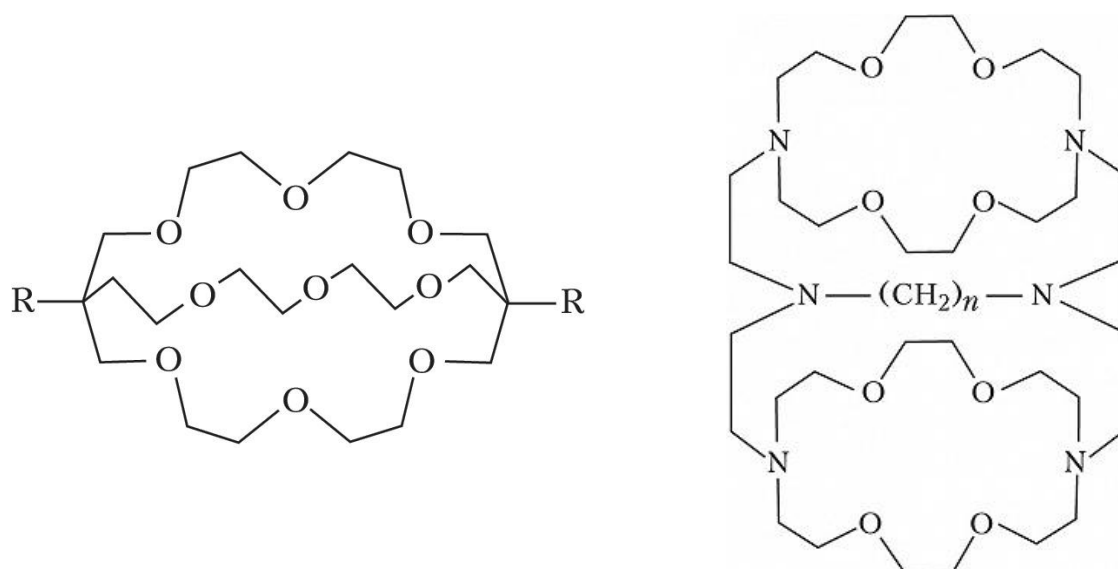


Рис. 13. Молекулы сферических криптандов

Криптаты – катализаторы и модификаторы различных химических реакций в органическом синтезе, высокоселективные сорбенты, экстрагенты для металлов, мембраноактивные соединения в ионоселективных электродах.

Ионофоры – органические вещества, осуществляющие перенос катионов щелочных и щелочноземельных металлов или NH_4^+ через биологические мембраны. К ионофорам относят многие антибиотики, например, валиномицин (рис. 14), нактины, энниатины, моненсин, кальцимин, некоторые макроциклические полиэферы.

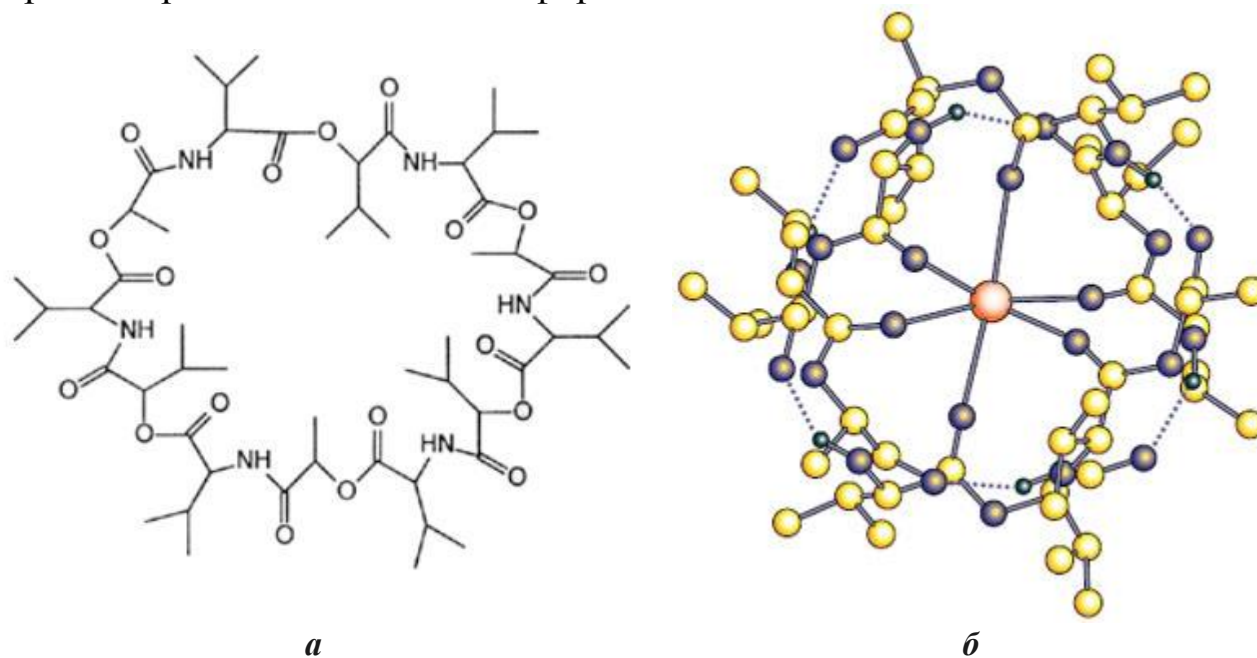


Рис.14. Валиномицин (а) и кристаллическая структура K^+ -комплекса валиномицина (б)

В основе действия ионофоров лежит их способность образовывать комплексы с транспортируемыми катионами. Ионофор формирует полость, в которой катион удерживается координационными связями с участием атомов кислорода полярных групп, выстилающих поверхность полости. При этом резко ослабляется взаимодействие катиона с растворителем и противоионами, а комплекс претерпевает конформационную перестройку, в результате которой его периферийная (внешняя) часть становится заполненной преимущественно углеводородными радикалами. Это обеспечивает его растворимость в липидах.

Ионофоры используют для регуляции ионного транспорта через мембраны, в химии – для экстракции ионов и мембранного катализа, в технике – для создания ионселективных электродов.

При классификации комплексных соединений **по характеру комплексных ионов** различают: катионные, анионные, катионно-анионные и нейтральные комплексы.

Катионные комплексы имеют положительный заряд и образуются, когда вокруг положительного иона (комплексообразователя) координированы нейтральные молекулы, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Анионные комплексы имеют отрицательный заряд и образуются, если вокруг положительного центрального иона координированы лиганды с отрицательной степенью окисления, например, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$.

Нейтральные комплексы не заряжены и не имеют внешней сферы. Они могут образовываться при координации вокруг центрального атома нейтральных лигандов, а также при одновременной координации вокруг центрального положительно заряженного иона отрицательных ионов и молекул: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

По принадлежности к определенному **классу соединений** комплексные соединения подразделяются:

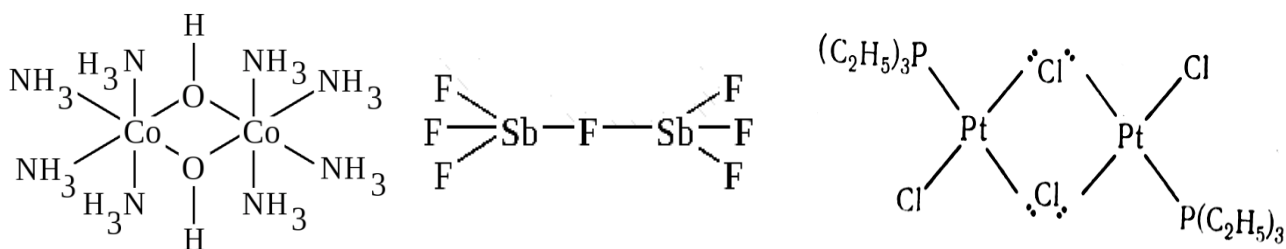
- на комплексные кислоты: $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{H}[\text{AuBr}_4]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$;
- комплексные основания: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$;
- комплексные соли: $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{Cs}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

Комплексные соединения могут классифицироваться по внутренней структуре, т.е. по числу атомов комплексообразователя.

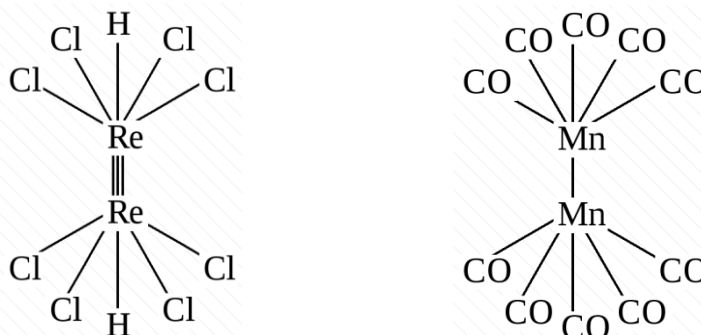
Комплексное соединение является **однойядерным**, если содержит один центральный атом ($\text{K}_2[\text{Be}(\text{SO}_4)_2]$) и **многоядерным** (полиядерным), если содержит два и более центральных иона ($[\text{CrFe}(\text{NH}_3)_6(\text{CN})_6]$). Комплексообразователи в многоядерных комплексах могут быть одной или разной природы: $[\text{Co}(\text{CN})_6][\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8(\text{OH})_2]\text{Cl}_4$.

Среди полиядерных комплексов выделяют мостиковые, кластерные и многоядерные комплексы смешанного типа.

В комплексах с **мостиковыми лигандами** атомы комплексообразователя связаны с помощью мостиковых лигандов, функции которых выполняют ионы OH^- , Cl^- , NH_2^- , SO_4^{2-} и др.



В том случае, когда атомы комплексообразователя связаны между собой непосредственно, многоядерный комплекс относят к **кластерному типу**. Так, кластерами являются комплексные соединения $\text{H}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ и $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$:



Особенно большое число кластерных комплексов насчитывается среди производных *d*-элементов.

Известны соединения с группами M_n ($n = 2, 3, 4$ и 6), состоящими из атомов одного и того же металла или из разных металлов. При классификации этих соединений следует различать комплексы с двухцентровыми связями $\text{M}-\text{M}$ и соединения с многоцентровыми связями (группы M_3 , M_4 и M_6 (табл. 6, рис. 15).

Таблица 6

Комплексные соединения с группами Me_n

Число атомов n в группе Me_n	Примеры
2	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Re}(\text{CO})_5$, $\text{R}_3\text{Sn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$
3	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, Nb_3Cl_8 , $\text{Zn}[\text{Mo}_2\text{O}_8]$, $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$,
4	$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2-}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$.
6	$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$, W_6Br_{16} , $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$

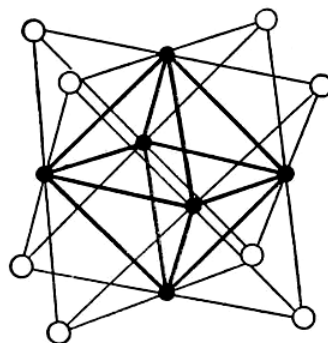
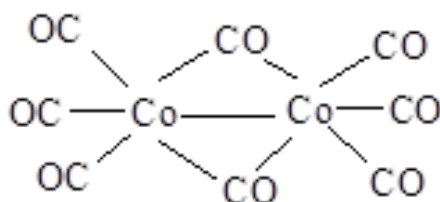


Рис. 15. Строение кластерной ячейки Mo_6Cl_8 в комплексе $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{X}_4$:
 ● – Mo; ○ – Cl

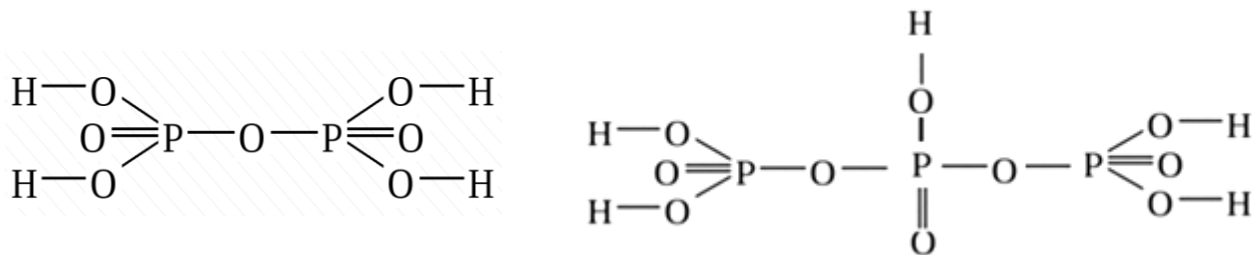
Многоядерные комплексы смешанного типа содержат как связь комплексообразователь – комплексообразователь, так и мостиковые лиганды. Примером комплекса смешанного типа может служить карбонильный комплекс кобальта состава $[\text{Co}_2(\text{CO}_8)]$, имеющий следующее строение:



К классу полиядерных соединений относят изополисоединения и гетерополисоединения.

Изополисоединения – полиядерные соединения с комплексными анионами, в которых комплексообразователями выступают атомы одного и того же элемента, а в качестве лигандов (в том числе и мостиковых) – оксид-ионы O^{2-} : $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{7-}$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2]^-$; $[\text{La}(\text{P}_3\text{O}_9)]^0$.

Наиболее распространенными из комплексов этого типа являются изополикислоты и их соли ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.) с пространственным расположением атомов:



Гетерополисоединения – полиядерные соединения, в комплексных ионах которых содержатся более двух центральных атомов разных элементов, а в качестве лигандов (в том числе и мостиковых) выступает много мостиковых групп O^{2-} : $H_4[GeMo_{12}O_{40}]$, $Na_2H_6[Ge(Mo_2O_7)_6]$, $H_3[PW_{12}O_{40}]$, $H_5[VMo_{12}O_{40}]$, $H_3[PMo_{12}O_{40}]$, $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$, $H_{10}[Co_4(PW_9O_{34})_2(H_2O)_2]$, $(NH_3)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$, $H_6[P_2W_{18}O_{62}]$, $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$.

Гетерополиокислоты – производные кислородных кислот, в которых ионы O^{2-} полностью или частично заменены на кислотные остатки других кислот. Их можно представить общей формулой $[X_nM_mO_y]$, где X – центральный или комплексообразующий гетероатом; M – металл V или VI группы (Mo, W, реже Nb, Ta или смесь этих элементов в высших степенях окисления). Преобладающие по числу атомы металла вместе с атомами кислорода образуют лиганды комплексов.

1.6. Номенклатура комплексных соединений

Номенклатура координационных соединений предписана Международным союзом по теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC), а в нашей стране рекомендована группой по номенклатуре Российской академии наук.

Номенклатура основана на системе комплексных соединений, впервые созданной А.Вернером. До его работ таковая отсутствовала, а соединения называли по их окраске (например, аммониево-кобальтовая пурпурео- (красная) соль $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ либо лутео- (желтая) соль $[Co(NH_3)_6Cl]Cl_3$), по имени химика, впервые сообщившего о получении комплекса (например, соль Фишера $K_3[Co(NO_2)_6]$, соль Рейнеке $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$), и др.

Составление формул комплексных соединений. При написании формулы внутренней сферы одноядерного комплекса, содержащей один вид лигандов L, записывают центральный атом M, затем лиганды с указанием их числа n; внутреннюю сферу заключают в квадратные скобки.

Внешнесферные катионы X с указанием их числа m помещают слева от внутренней сферы, а внешнесферные анионы Y – справа: $X_m[ML_n]$, $[ML_n]Y_m$.

Различные по знаку лиганды располагаются в следующем порядке: $[M(L^+)(L^0)(L^-)]$. При равенстве зарядов лигандов учитывают расположение элементов в периодах Периодической системы. Например, формулу H_2O записывают левее NH_3 , C_5H_5N – левее CO .

Более простые лиганды в формулах указывают левее более сложных; так, формулу N_2 пишут левее NH_3 , NH_3 – левее N_2H_4 , N_2H_4 – левее NH_2OH .

В формулах многоядерных комплексов указывают число центральных атомов, например $[M_xL_y]$.

Формулы комплексных соединений читают строго **справа налево**, соблюдая указанный в формуле порядок расположения лигандов.

Формулы и названия лигандов. Называя лиганд, учитывают является он анионом, катионом или нейтральной молекулой.

Отрицательно заряженные лиганды. Если в качестве лигандов выступают одноэлементные анионы, то названия таких лигандов состоят из полного названия или корня названия аниона соединительной гласной **о-**. Например: фторо-, хлоро-, гидридо- и т.д. По традиции сульфид-ион (S^{2-}) именуют – тио.

Если в качестве лигандов выступают многоэлементные анионы, имеющие специальные названия, то названия лигандов строятся аналогично, например: гидроксо-, циано-, амидо- и т.д.

По традиции гидросульфид-ион (HS^-) именуют – меркапто.

Если в качестве лигандов выступают анионы оксокислоты их производные, то при построении названий лигандов к традиционным названиям этих анионов добавляют соединительную гласную **о-**. Например: карбонато-, нитрато-, сульфато- и т.д.

Названия лигандов, содержащих кислотный остаток и катионы металла, представляют собой одно слово, состоящее из названия кислотного остатка с соединительной гласной **о-** и названия катиона, например: $NaSO_3^-$ – сульфитонатрий.

Анионы органических соединений в качестве лигандов называют аналогично анионам оксокислот: формиато-, оксалато-, ацетато-.

Анионы углеводов в качестве лигандов называют без соединительной гласной: метил-, этил-, фенил- и т.д.

Положительно заряженные лиганды. Если в качестве лигандов выступают многоэлементные катионы с названиями на **-ий**, то в комплексных соединениях эти названия сохраняются; если свободные катионы называются иначе, то при их использовании в качестве лигандов к названиям добавляют **-ий**. Например, гидразиний, нитрозилий и т. д.

По традиции катион водорода в качестве лиганда называют – гидро.

Названия катионов металлов в качестве лигандов используют без изменений, например, Ag^+ – серебро (I). Названия положительно заряженных лигандов, содержащих катион металла и анионы, представляют собой одно слово, состоящее из названия аниона (как лиганда) и названия катиона. Например: $HgCl^+$ – хлорртуть (I); HgI^+ – иодортуть (I); $HgOH^+$ – гидроксортуть (I).

Нейтральные лиганды. Для обозначения в качестве лигандов нейтральных групп атомов (молекул) используют их названия без изменений.

По традиции для некоторых лигандов применяют специальные названия: H_2O – аква, NH_3 – аммин, NO – нитрозил, CO – карбонил, CS - тиокарбонил.

Названия наиболее распространенных лигандов приведены в табл. 7.

Таблица 7

Названия лигандов

Формула лиганда	Название	Формула лиганда	Название
<i>анионные лиганды</i>		<i>катионные лиганды</i>	
F^-, Cl^-, Br^-, I^-	фторо, хлоро, бромо, иодо	$N_2H_5^+$	гидразиний
CN^-	циано	NO_2^+	нитроиллий
NCS^-	тиоциано	NO^+	нитрозилий
SCN^-	изотиоциано	<i>нейтральные лиганды</i>	
CO_3^{2-}	карбонато	H_2O	аква
NO^-	нитрозо	NH_3	аммин
NO_2^-	нитро (связь через азот) нитрито (связь через кислород)	NO	нитрозил
NO_3^-	нитрато-	CO	карбонил
N_3^-	азидо	$(NH_2)_2CO$	карбамид
SO_4^{2-}	сульфато	$(NH_2)_2CS$	тиокарбамид
$S_2O_3^{2-}$	тиосульфато	C_6H_6	бензол
$C_2O_4^{2-}$	оксалато	C_5H_5N	пиридин
ClO_4^-	перхлорато	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	этилендиамин
H^-	гидридо	H_2N-NH_2	гидразин
OH^-	гидроксо	NH_2OH	гидроксиламин
O^{2-}	оксо	CH_3CN	ацетонитрил
O_2^{2-}	пероксо	SO_2	диоксосера
S^{2-}	тио	N_2	дiazот
HS^-	меркапто	O_2	дизкислород
$NCSe^-$	селедианато	$(C_5H_4N)_2$	2,2'- бипиридин
NH^{2-}	имидо	$P(C_2H_5)_3$	триэтилфосфин
NH_2^-	амидо	$P(C_6H_5)_3$	трифенилфосфин

Сокращенные обозначения лигандов. Многие органические лиганды имеют сложные формулы, пользоваться которыми при составлении формул комплексных соединений затруднительно. В этих случаях возможно применение буквенных сокращений вместо химических формул лигандов. Однако использование сокращений (кроме самых известных и общепринятых) не является обязательным номенклатурным требованием

и нуждается в расшифровке. Примеры сокращенных обозначений лигандов приведены в табл. 8.

Таблица 8

Название лигандов и их сокращенное обозначение

Формула лиганда	Название	Сокращение
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}^-$	ацетилацетонато	acac
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$	2,2'-бипиридин	bipy
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	карбамид	ur
$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	тиокарбамид	thio
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	пиридин	py
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	оксалато	ox
C_5H_5^-	циклопентадиенил	cp
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	этилендиамин	en
$[(\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2]^{4-}$	этилендиаминтетраацетато	edta
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$	глицинато	gly

Особенности записи формул лигандов. Число лигандов. В названии внутренней сферы число одинаковых лигандов (больше единицы) указываются числовыми приставками:

1 – моно	5 – пента	9 – нона
2 – ди	6 – гекса	10 – дека
3 – три	7 – гепта	11 – ундека
4 – тетра	8 – окта	12 – додека

Числовые приставки пишутся слитно с названиями лигандов, например: Br_2 – дибромо, $(\text{H}_2\text{O})_4$ – тетрааква, $(\text{NH}_3)_5$ – пентааммин.

Если в названии сложного лиганда уже имеется числовая приставка, например O_2 – диоксиген или $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ – этилендиамин, то для указания числа таких лигандов во внутренней сфере комплексного соединения применяют умножающие числовые приставки: 2 – бис; 3 – трис; 4 – тетракис; 5 – пентакис, а название самого лиганда заключают в скобки, например, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ – трис(триэтилфосфин).

Название лиганда заключают также в скобки, если в нем имеются цифры или символы атомов элементов, например, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ – (2,2'-бипиридил).

Рекомендуется выделять также круглыми скобками названия лигандов с приставками (пер-, тио-, пероксо-, гидро-, орто-, мета- и др.) и названия сложных неорганических и органических лигандов, например: ор-

топериодато, гидросульфито, тиокарбамид, семикарбазид, ацетилацетонато, ацетонитрил.

Составление названий комплексных соединений. При составлении названий комплексных соединений следует руководствоваться следующими правилами:

1. Первым в именительном падеже называют анион (он может быть комплексный или внешнесферный), а затем – в родительном падеже катион.

2. В названии комплексного иона лиганды называют в первую очередь, а комплексообразователь – в последнюю.

3. Называя лиганд, учитывают, является ли он анионом, катионом или нейтральной молекулой.

Лиганды-анионы называют, используя их полное название или корень слова и добавляя окончание **-о**.

Лиганды-катионы с названием на **-ий** сохраняют свое название, а в некоторых случаях такое окончание добавляют.

Лиганды-нейтральные молекулы сохраняют свои обычные названия.

4. Число лигандов выражается числовыми приставками: моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта-, нона-, дека-.

5. Степень окисления центрального иона металла (комплексообразователя) указывают римской цифрой в круглых скобках, например, платина(II) или платина(IV).

6. Формулы комплексных ионов читают справа налево. Если в комплекс входит несколько лигандов, то их включают в следующем порядке: катионные, нейтральные, анионные. Соответственно в названии комплекса их перечисляют в обратном порядке.

Одноядерные комплексные соединения. Комплексное соединение с одним центральным атомом (комплексообразователем) во внутренней сфере называется одноядерным. Такое соединение может содержать комплексный катион или (и) комплексный анион, но может быть и нейтральным (без внешней сферы).

Соединения без внешней сферы. Систематическое название комплексного соединения без внешней сферы составляется следующим образом. Сначала перечисляются лиганды с отвечающими им числовыми приставками, а затем указывают комплексообразователь, т.е. русское название химического элемента; все название комплексного соединения пишется слитно и в именительном падеже.

Примеры систематических названий комплексных соединений без внешней сферы:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	трихлоротриамминкобальт
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_2)_2]$	динитротетрааквакобальт
$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$	добензолхром
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{ox})\text{Cl}]$	хлоро(оксалато)триаквахром

$[\text{MnH}(\text{CO})_5]$	пентакарбонилгидромарганец
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	тетракарбонилникель
$[\text{Ni}(\text{NO}^+)(\text{OH})_3]$	тригидроксонитрозилийникель
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{ClO}_4)_2]$	диперхлоратотетра(ацетонитрил)никель
$[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]$	гексаамминосмий
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$	дибромодиамминплатина
$[\text{Pt}\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2\text{Cl}_2]$	дихлоробис(триэтилфосфин)платина
$[\text{Zn}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$	дихлороди(пиридин)цинк

Соединения с комплексными катионами. Систематическое название соединения с комплексным катионом формируется следующим образом. Вначале называют в именительном падеже внешнесферный анион, затем в родительном падеже – комплексный катион: перечисляют лиганды, комплексообразователь (русское название элемента) и его степень окисления. Названия аниона и катиона пишут раздельно.

Примеры соединений с комплексными катионами:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$	перхлорат диамминсеребра(I)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	гидроксид тетраамминмеди(II)
$[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]\text{I}$	иодид тетраамминнатрия(I)
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$	бромид гексаакваалюминия (III)
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	хлориддиамминсеребра(I)
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	хлорид тетраамминцинка (II)
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	хлорид пентаамминхлорокобальта (III)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$	хлорид аквапентаамминкобальта (III)
$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2(\text{OH})]\text{NO}_3$	нитрат гидроксодиамминакваплатины(II)
$[\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]\text{Br}_2$	бромид дихлородигидразинийплатины(II)
$[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$	хлорид трис(2,2'-бипиридил)железа(II)
$[\text{Fe}(\text{NO}^+)(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$	сульфат пентаакванитрозилийжелеза(I)

При наличии двух разных комплексных катионов их названия разделяют дефисом:

$[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$	сульфат гексааквагаллия(III) – гексааквацезия(I)
$[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_4$	хлорид хлоротетраамминплатины(IV) – тетраамминплатины(II)

Соединения с комплексными анионами. Систематическое название соединения с комплексным анионом строится следующим образом. Сначала называют в именительном падеже комплексный анион, затем в родительном падеже – внешнесферный катион. В названии комплексного аниона перечисляют лиганды, комплексообразователь, суффикс **-ат** и сте-

пень окисления центрального атома. Названия катиона и аниона пишут отдельно.

Примеры соединений с комплексными анионами:

$K[Al(OH)_4]$	тетрагидроксоалюминат (III) калия
$Na_4[Fe(CN)_6]$	гексацианоферрат (II) натрия
$K[Ag(CN)_2]$	дицианоаргенат (I) калия
$(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4]$	тетрахлородигидроксоплатинат (IV) аммония.
$(NH_4)_2[PdCl_4]$	тетрахлоропалладат (II) аммония
$K[Pt(NH_3)Br_5]$	пентабромоамминплатинат (IV) калия
$K_2[Hg(NO_3)_4]$	тетранитратомеркурат(II) калия
$K[Nd(SO_4)_2]$	ди(сульфато)неодимат(III) калия
$K_2[Ni(CN)_4]$	тетрацианониколят(II) калия

При наличии двух разных комплексных анионов их названия разделяют дефисом, например,

$Rb_4[Sb^{III}Cl_6][Sb^VCl_6]$ – гексахлоростибат(V)- гексахлоростибат(III) рубидия

Соединения с комплексными катионом и анионом. Названия этих соединений составляются по правилам построения названий комплексных катионов и анионов. Вначале называют в именительном падеже комплексный анион, затем в родительном падеже – комплексный катион; названия катиона и аниона пишут отдельно. В формуле аниона указывают степень окисления центрального атома.

Примеры соединений с комплексными катионом и анионом:

$[Cu(en)_2][Pt^{II}Cl_4]$	тетрахлороплатинат(II)бис (этилендиамин)меди(II)
$[Pt(py)_4]_2[Fe^{II}(CN)_6]$	гексацианоферрат(II)тетра(пиридин) платины(II)
$[Co(NH_3)_6][Co^{III}(NH_3)_2(NO_2)_4]_3$	тетранитродиаамминкобальтат(III) гексаамминкобальтата(III)
$[NbF_4][Sb^VF_6]$	гексафторостибат(V) тетрафторонибия(V)
$[Pd(NH_3)_4][Pd^{IV}Cl_6]$	гексахлоропалладат(IV) тетраамминпалладия(II)
$[Ni(CH_3CN)_6][Ni^{II}I_4]$	тетраиодониколят(II)гекса (ацетонитрил)никеля(II)
$[Mn(CO)_6][Al^{III}Cl_4]$	тетрахлороалюминат(III) гексакарбонилмарганца(I)

Многоядерные комплексные соединения. Комплексное соединение, содержащее два или более центральных атома (комплексообразователя) во внутренней сфере, называется многоядерным. Эти соединения, как

и одноядерные комплексные соединения, могут содержать комплексный катион или (и) комплексный анион, но могут быть и нейтральными.

Систематические названия многоядерных комплексных соединений строятся по их молекулярным формулам аналогично названиям одноядерных комплексных соединений, но при этом обязательно указывается число комплексообразователей с помощью числовых приставок.

Примеры названий нейтральных многоядерных комплексных соединений:

$[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ додекакарбонилтриосмий
 $[\text{Pd}_3(\text{bipy})_2(\text{CO})_2]$ дикарбонилбис(2,2'-бипиридил)трипалладий
 $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_4]$ тетракис(трифенилфосфин)трикарбонилтриплатина

Примеры названий соединений с многоядерным комплексным катионом:

$[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}](\text{ClO}_4)_6$ перхлорат додекагидроксооксогексависмута(III)
 $[\text{Cr}_2(\text{en})_4(\text{OH})_2]\text{Br}_4$ бромиддигидроксотетракис(этилендиамин)дихрома(III)
 $[\text{Mo}_6(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ хлорид октахлорогексааквамолибдена(II)
 $[\text{Sb}_6\text{F}_{13}][\text{Sb}^{\text{V}}\text{F}_6]_5$ гексафторостибат(V) 13-фторогексасурьмы(III)

Примеры названий соединений с многоядерным комплексным анионом:

$\text{K}_4[\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4]$ тетрагидроксотриарсенатотетраферрат(III)калия
 $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Br}_8]$ октабромодиренат(III) калия
 $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ нонахлородивольфрамат(III) калия
 $\text{Cs}_3[\text{Zn}_2(\text{N}_3)_7]$ гептаазидодицинкат(II) цезия

Соединения с мостиковыми лигандами. Центральные атомы в многоядерных комплексных соединениях могут быть связаны непосредственно между собой или через лиганды. Эти данные передаются развернутыми молекулярными формулами; некоторые особенности имеют и правила построения названий таких соединений.

Лиганды многоядерного комплексного соединения, связанные одновременно с более чем одним комплексообразователем, называют мостиковыми, а само соединение – многоядерным комплексным соединением с мостиковыми лигандами.

Наиболее простые из многоядерных комплексных соединений – двухъядерные – можно представлять развернутыми молекулярными формулами, в которых мостиковые лиганды L' помещаются между центральными атомами M , а немостиковые лиганды L – соответственно слева или справа от тех атомов M , которые координируют эти лиганды: $[(L)M(L')M(L)]$ (заряд комплекса не указан).

В названии внутренней сферы порядок перечисления лигандов и центральных атомов следующий: мостиковые лиганды, немостиковые лиганды с правым центральным атомом, немостиковые лиганды с левым

центральным атомом. Название мостикового лиганда отличают предшествующей буквой **μ** (через дефис) и заключают в скобки.

При симметричном расположении немостиковых лигандов название внутренней сферы укорачивается за счет использования умножающей числовой приставки **бис-**.

Примеры названий многоядерных комплексных соединений с мостиковыми лигандами:

$[(\text{NO})_2\text{CoCl}_2\text{Co}(\text{NO})_2]$	ди(μ -хлоро)бис(динитрозил-кобальт)
$[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_5\text{PtCl}_2]$	ди(μ -гидразин)бис(дихлороплатина)
$[\text{BrAlBr}_2\text{AlBr}_2]$	ди(μ -бromo)бис(дибромом-алюминий)
$[(\text{NH}_3)_5\text{CrOCr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_4$	хлорид (μ -оксо)бис{пентааммин-хрома(III)}
$[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_4$	нитрат (μ -нитро)(μ -амидо)бис {тетраамминкобальта(III)}

Если приставка **бис-** уже использована внутри названия одной симметричной части комплекса, то в качестве умножающей приставки применяют приставку **ди-**, например, $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_2)\text{Co}(\text{en})_2]\text{Br}_2$ – бромид(μ -амидо)(μ -сульфато)ди {бис(этилендиамин)кобальта(III)}.

Сложные комплексные соединения с мостиковыми лигандами изображаются обычно структурными (пространственными) формулами.

В названиях, построенных по таким формулам, должно быть указано пространственное расположение центральных атомов и лигандов.

Кластерные соединения. Центральные атомы в многоядерных комплексных соединениях могут быть связаны между собой непосредственно. Такие соединения принято называть кластерными. В них могут присутствовать и мостиковые лиганды.

В развернутых молекулярных формулах двухъядерных кластерных соединений прямую связь между центральными атомами показывают одной чертой (M–M), независимо кратности данной связи. В систематических названиях этих соединений наличие связи M–M указывают в круглых скобках после названия. Если формула внутренней сферы симметрична относительно связи M–M, то названия упрощаются за счет использования умножающей приставки **бис-**.

Примеры названий кластерных соединений:

$[(\text{CO})_5\text{Re} - \text{Mn}(\text{CO})_5]$	пентакарбонилмарганецпентакарбонилрений(Mn–Re)
$[(\text{CO})_5\text{Mn} - \text{Mn}(\text{CO})_5]$	бис(пентакарбонилмарганец)(Mn–Mn)

$K_2[Cl_4Re - ReCl_4]$	бис{тетрахлороренат(III)} калия(Re–Re)
$K_4[(CN)_3Ni - Ni(CN)_3]$	бис{трицианониколлат(I)} калия(Ni–Ni)
$Ba_2[(CO_3)_2Rh - Rh(CO_3)_2]$	бис{дикарбонатородат(II)} бария(Rh–Rh)

Изополисоединения. Многоядерные соединения с комплексными анионами, в которых комплексообразователями являются атомы одного и того же элемента, а в качестве лигандов (в том числе и мостиковых) выступают оксид-ионы O^{2-} , называют изополисоединениями.

Если изополисоединения изображаются развернутыми молекулярными формулами, характеризующими их как комплексные соединения с мостиковыми лигандами, то систематические названия следует строить в соответствии с правилами для соединений с мостиковыми лигандами, например:

$H_4[O_3POPO_3]$	(μ -оксо)бис{триоксофосфат(V)} водорода
$K_2[O_3S(O)SO_3]$	(μ -оксо)бис{триоксосульфат(VI)} калия
$Ca_2[O_4IOIO_4]$	(μ -оксо)бис{тетраоксоиодат(VII)} кальция

Существуют изополисоединения, содержащие в качестве лигандов оксидные и гидроксидные группы. К таким соединениям относят, в частности, декагидрат тетрабората натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. В соответствии с номенклатурой комплексных соединений его систематическая формула и название следующие: $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ – октагидрат тетрагидроксопентаоксотетраборат(III) натрия.

Многие соединения такого типа – комплексные бораты, силикаты, фосфаты, ниобаты, танталаты, молибдаты и вольфраматы – имеют очень сложное строение, поэтому эти соединения обычно называют по их суммарным молекулярным формулам в соответствии с общими правилами.

Примеры названий изополисоединений:

$K_4H_4Si_4O_{12}$	додекаоксотетрасиликат тетраводорода
$NaZn_2P_3O_{10}$	декаоксотрифосфат дицинка
$K_2Mg_2V_{10}O_{28}$	28-оксодекаванадат димагния-дикалия
$H_4Mo_8O_{26}$	26-оксооктамолибдат(VI) водорода
$Na_6H_2W_{12}O_{40}$	40-оксодекавольфрамат диводорода-гексанатрия

Гетерополисоединения. Многоядерные соединения, в комплексных анионах которых содержатся центральные атомы разных элементов, а в качестве лигандов, в том числе и мостиковых, выступают оксид-ионы O^{2-} , называют гетерополисоединениями. К таким соединениям относят в первую очередь гетерополикислоты общей формулой $H_{8-n}[M^nM_{12}^{VI}O_{40}]$, где $M - B^{III}, Si^{IV}, Ge^{VI}, Ti^{IV}, P^V, Mo^{VI}, W^{VI}$. Замещением водорода на эквива-

лентное число катионов других элементов (например Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ или NH_4^+), получают соли соответствующих кислот. Строение этих соединений весьма сложно, поэтому систематические названия составляют по суммарным молекулярным формулам. При этом M^{VI} называют **молибдо** (для Mo) или **вольфрамо** (для W), степень окисления (VI), совпадающую с номером группы Периодической системы, не указывают.

Примеры названий гетерополисоединений:

$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	40-оксододекавольфрамофосфат(V)-ион
$[\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$	40-оксододекамолибдоборат(III)
$\text{Na}_4[\text{TiMo}_{12}\text{O}_{40}]$	40-оксододекамолибдотитанат(IV) натрия
$\text{H}_4[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]$	40-оксододекамолибдогерманат(IV) водорода

Встречаются гетерополисоединения других составов; их систематические названия строят аналогично:

$[\text{IW}_6\text{O}_{24}]^{5-}$	24-оксогексавольфрамоиодат(VII)-ион
$[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	62-оксо-18-молибдодифосфат(V)-ион
$(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$	24-оксогексамолибдотеллулат(VI) аммония
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_6[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]$	42-оксододекамолибдоцерат гексаводорода-диаммония

1.7. Изомерия комплексных соединений

В химии комплексных соединений широко распространено явление изомерии, т.е. способность вещества образовывать два и более соединений одинакового состава, но с различным строением, а следовательно, и свойствами. Это явление обусловлено различным расположением лигандов в пространстве вокруг комплексообразователя.

Различают следующие основные виды изомерии:

- пространственная (геометрическая и оптическая);
- координационная и полимеризационная;
- ионизационная и гидратная;
- изомерия связи;
- конформационная;
- структурная.

Геометрическая изомерия выражается в различном пространственном положении лигандов вокруг комплексообразователя. К геометрической изомерии в первую очередь относится **цис-** и **транс-**изомерия, про-

являющаяся в основном в плоско-квадратных и октаэдрических комплексах.

Так, для плоско-квадратных комплексов с лигандами двух типов (например, NH_3 и Cl) возможно транс- (лат. trans- напротив) и цис- (лат. cis- вместе) положение вокруг комплексообразователя (рис. 16).

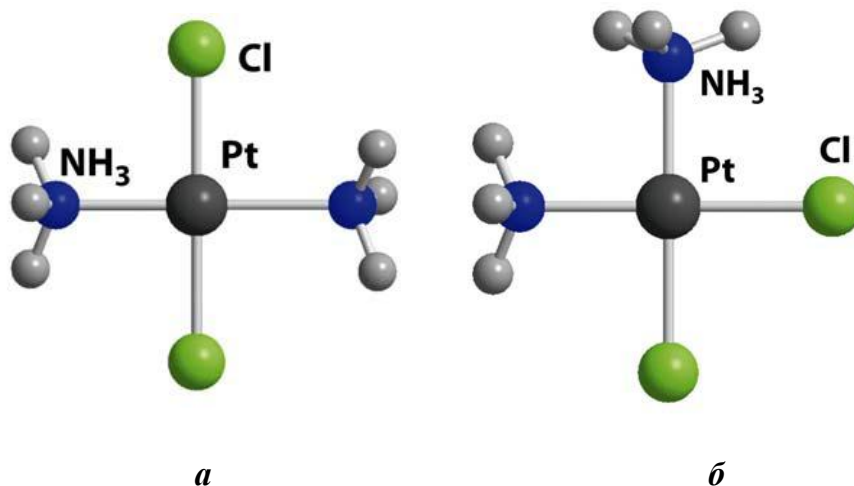


Рис. 16. Геометрические изомеры $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$:
a - транс-; *б* - цис-

Для шестикоординационных комплексов металлов $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Rh}(\text{III})$, $\text{Ru}(\text{III})$, $\text{Pt}(\text{IV})$ и других распространены комплексы типа $\text{Me}(\text{a}_4\text{b}_2)$ и $\text{Me}(\text{a}_3\text{b}_3)$.

В первом случае обозначение **цис-** дается конфигурации, когда пара одинаковых заместителей расположена под углом в 90° . Обозначение **транс-** присваивают конфигурации с парой одинаковых заместителей, расположенных под углом 180° (рис. 17).



Рис.17. Геометрические изомеры $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$:
a - цис-; *б* - транс-

Для случая $\text{Me}(\text{a}_3\text{b}_3)$, если все три одинаковых лиганда расположены на одной грани октаэдра, т.е. находятся в цис-положении по отношению друг к другу, изомер зовется **гран-** или **fac-** (англ. facial- лицевой).

Если хотя бы один из трех идентичных лигандов будет расположен в транс- положении по отношению к другому идентичному заместителю, изомер будет носить название **ос-** или **mer-** (англ. meridional меридиональный) (рис. 18).



Рис.18. Геометрические изомеры $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$:
a - *гран-*; *б* - *ос*

Различие в структурах обуславливает различную химическую и физиологическую активность таких соединений. Например, малотоксичный плоско-квадратный *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ обладает противоопухолевой активностью и находит свое применение в качестве лекарственного препарата, а транс-изомер токсичен и не проявляет какого-либо противоопухолевого действия.

Изомер *ос*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ окрашен в зеленовато-желтый цвет; его растворимость в воде составляет 5,64 мас.%, тогда как *гран*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ бледно-желтого цвета и растворим почти в четыре раза хуже (1,49 мас. %).

Оптическая изомерия связана с явлением оптической активности некоторых соединений – вращением плоскости поляризации света. Оптическая изомерия открыта в 1848 г. Л. Пастером, получившим оптические изомеры винной кислоты с вращением плоскости поляризации света в разных направлениях и высказывавшим гипотезу о **зеркальной симметрии** оптических изомеров. Центральный атом, вокруг которого могут образовываться такие изомеры, называется **хиральным** (или ассиметричным) центром.

Основным условием наличия оптической изомерии является ассиметричное строение химического соединения. Так, если атом углерода в органическом соединении связан с четырьмя разными атомами или радикалами, то при одном и том же составе возможны два типа пространственного расположения, относящиеся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение (рис. 19).

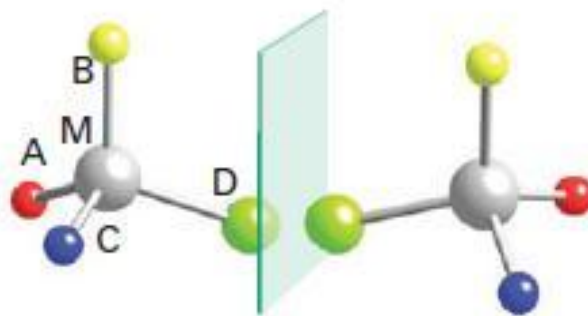


Рис. 19. Оптические изомеры

Такие изомеры называют **оптическими антиподами** или **энантиомерами**. Один из оптических изомеров способен вращать плоскость поляризованного света вправо (*d*-изомер), а второй – влево (*l*-изомер).

В обычном световом луче электромагнитные колебания совершаются в различных плоскостях. Если такой луч пропустить через систему специальных оптических призм, то он станет **плоскополяризованным**.

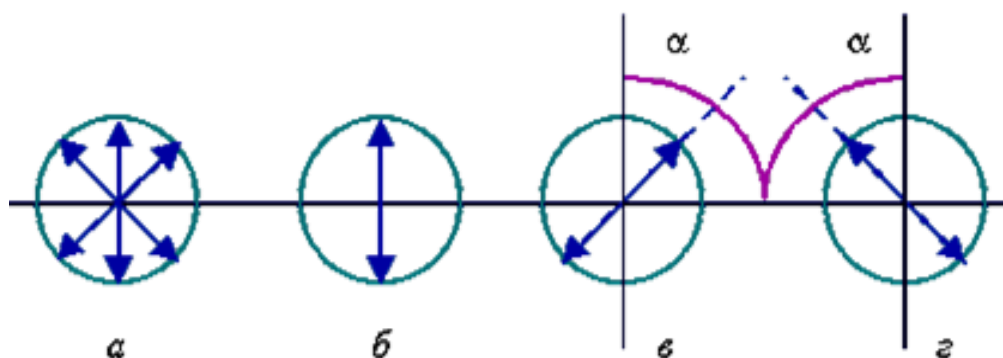


Рис. 20. Схемы поляризации обычного света (*a*), плоскополяризованного (*b*) и плоскости вращения света при прохождении через *D*-изомер (*c*) и *L*-изомер (*d*) (α - угол вращения плоскости поляризации света)

На рис. 21 показана плоскость поляризации обычного и плоскополяризованного света; стрелками показано, в каких направлениях происходят электромагнитные колебания при прохождении света через *d*- и *l*-изомер соответственно.

А. Вернер применил представления Л. Пастера к октаэдрическим комплексам.

Октаэдрический комплекс $[\text{Ru}(\text{en})_3]^{3+}$, где в качестве бидентатного лиганда выступает этилендиамин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{H}_2\text{C}-\text{NH}_2$ (*en*), не имеет плоскости симметрии, что определяет возможность существования его двух оптических изомеров (рис. 21).

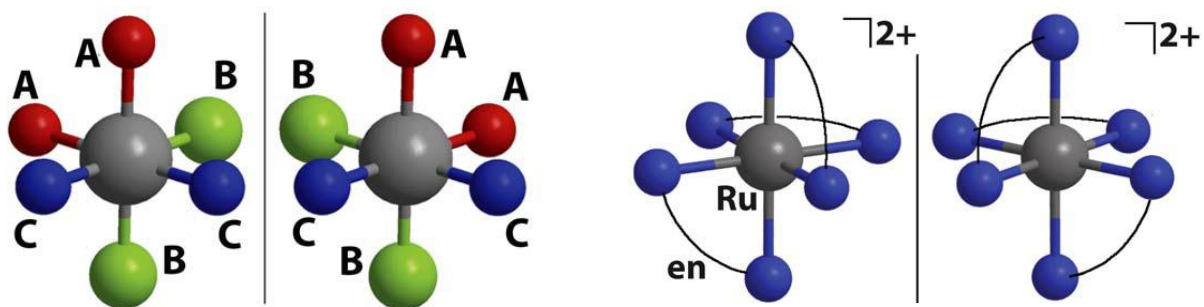


Рис. 21. Энантиомеры в октаэдре

По сравнению с октаэдрическими тетраэдрические комплексы имеют оптические изомеры только в случае четырех лигандов разной природы. По своим физико-химическим свойствам оптические изомеры практически не отличаются друг от друга, и их разделение представляет собой трудную технологическую задачу.

Следует отметить, что все оптически-активные комплексы биологического происхождения вращают плоскополяризованный свет исключительно влево, а искусственно синтезированные всегда представляют собой смесь *d*- и *l*- изомеров в соотношении 1:1.

Координационная изомерия выражается в различной координации двух типов лигандов относительно двух разных комплексообразователей. Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Co}(\text{CN})_6][\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$ или $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$.

К координационным изомерам относятся также соединения, образованные ионами одного и того же металла, но в разных степенях окисления: $[\text{PtPy}_4][\text{PtCl}_6]$ и $[\text{PtPy}_4\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]$.

Полимеризационная изомерия – явление, при котором одному и тому же аналитическому составу соединения соответствует несколько веществ, отличающихся молекулярной массой или типом электролитической диссоциации: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4] = \text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Все они координационные полимеры

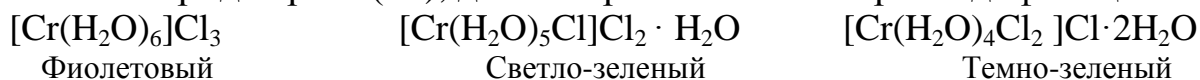
Ионизационная изомерия обусловлена различным распределением неодинаковых по своей природе ионов между внутренней и внешней координационными сферами, что приводит к изменению цвета, химической активности и степени диссоциации комплексного соединения. Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ – красно-фиолетовый; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{Br}$ – красный, в большей степени подвергающийся электролитической диссоциации комплекс.

Характер диссоциации этих комплексных соединений различен. В растворе соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ ионов Br^- практически нет, и ионы SO_4^{2-} легко обнаружить осаждением Ba^{2+} в виде BaSO_4 . Наоборот, в растворе

соли $[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ ионы SO_4^{2-} практически отсутствуют, а ионы Br^- легко можно обнаружить осаднением Ag^+ с образованием черного осадка AgBr .

Гидратная изомерия – частный случай ионизационной изомерии; обусловлена различным распределением молекул воды между внутренней и координационными сферами.

Классическим примером гидратной изомерии служит изомерия гексааквахлорида хрома(III), для которого известны три модификации:



Конформационная изомерия связана с изменением строения координационной сферы, например, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ образует разные пространственные структуры (рис.22).

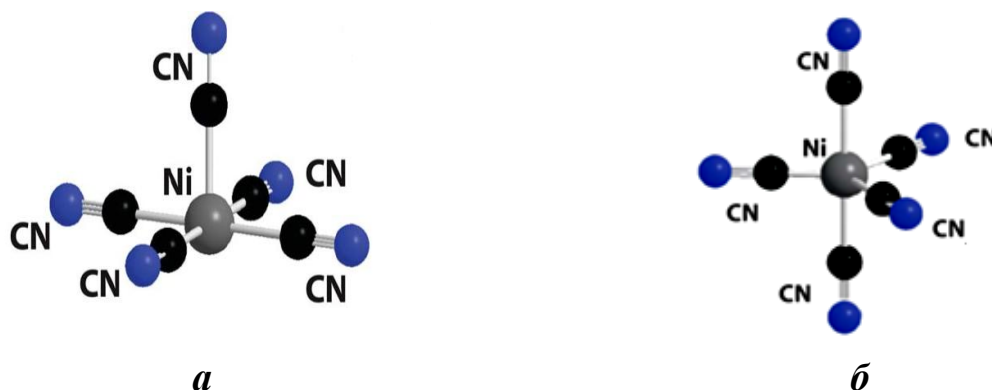


Рис.22. Конформационная изомерия $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$:
a – квадратная пирамида; *б* – тригональная бипирамида

Нейтральный комплекс $[\text{NiBr}_2(\text{PEt}_3)_2]$ в зависимости от условий синтеза может образовывать тетраэдрическую или квадратную структуру. В первом случае комплекс окрашен в растворе в зеленый цвет, а второй – в коричневый.

Молекулы, находящиеся в различных конформационных состояниях, имеют различную энергию, поэтому химические свойства этих комплексов также отличаются.

Связевая изомерия проявляется в координационных соединениях в тех случаях, когда лиганд может координироваться вокруг центрального атома несколькими способами, оставаясь при этом монодентатным. Связевая изомерия встречается в координационных соединениях с амбидентатными лигандами, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ – ион пентаамминнитрокобальта (III) и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ – ион пентаамминнитриткобальта (III).

Тиоцианат ион SCN^- координируется к комплексообразователю либо атомом серы (в тиоцианатных комплексах $\text{M-S-C}\equiv\text{N}$), либо атомом азота (в изотиоцианатных комплексах M-N=C=S).

Структурная изомерия связана с различным составом периферийных и мостиковых лигандов во внутренней сфере полиядерных комплексов, например, $[(\text{CO})_4\text{Co-Co}(\text{CO})_4]$ и $[(\text{CO})_3\text{Co}(\mu\text{-CO})_2\text{Co}(\text{CO})_3]$.

ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ



Вальтер Коссель



Невил Сиджвик



Лайнус Поллинг

Этапы развития теорий химической связи в комплексных соединениях

Электростатическая теория Косселя 1916 г.	Теория Сиджвика о донорно-акцепторном взаимодействии 1927 г.	Метод валентных связей Полинга 1931-1933 гг.	Теория кристаллического поля лигандов Бете и Ван Флейк 1933-1936 гг.	Метод молекулярных орбиталей ММО 1940-1950 гг.
Электростатическая	Ковалентная	Ковалентная	Электростатическая	Ковалентная

Первые попытки количественно объяснить такие характеристики комплексных соединений, как координационное число, геометрию расположения лигандов вокруг центрального атома и даже энергию образования, были предприняты в 30-е годы XX в. на основе чисто электростатических представлений.

В этих моделях рассматривалось исключительно кулоновское взаимодействие между центральным атомом определенного радиуса, который несет определенный положительный заряд, и лигандами, характеризующиеся определенными размерами, зарядом и (или) дипольным моментом (электростатическая теория В.Косселя).

В 1927 г. Н.Сиджвик предположил, что связь в комплексах является ковалентной, образованной по донорно-акцепторному механизму. При этом комплексообразователь предоставляет на связь определенное количество свободных валентных орбиталей. Каждый лиганд предоставляет на связь неподеленную пару электронов.

В 1931 - 1933 гг. американский химик Л.Полинг, опираясь на идею о ковалентной связи, разработал для комплексных соединений метод локализованных валентных орбиталей и высказал идею о гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя под действием лигандов.

Метод валентных связей из них наиболее простой, наглядный и объясняет многие характеристики комплексов: гибридизацию, пространственную структуру, магнитные свойства и относительную химическую активность.

С изучения этого метода обычно и начинается первоначальное знакомство с комплексными соединениями.

В 1933 –1936 гг. физики Бете и Ван Флейк разработали теорию кристаллического поля (ТКП) для объяснения окраски и магнитных свойств кристаллов гидратированных солей *d*-металлов. Отсюда и название – теория кристаллического поля.

Теория кристаллического поля объясняет многие свойства комплексов, особенно физические, и по этой причине она широко используется и по настоящий день. Лиганды в этой теории рассматриваются как точечные электрические заряды и во внимание принимаются атомные орбитали только центрального иона.

В более поздней теории кристаллического поля учитываются не только орбитали комплексообразователя, но и близкие ему по энергии и соответствующим образом ориентированные к центральному иону орбитали лигандов.

В соответствии с ТКП, в электростатическом поле возможно расщепление вырожденных по энергии *d*-орбиталей катиона металла. Электростатическое поле создают окружающие катион металла анионы или полярные молекулы. В результате расщепления *d*-орбиталей возникает тот или иной набор орбиталей, близких по энергии.

Если энергии орбитали лиганда (с неподеленной парой электронов) и комплексообразователя близки, то вклад ковалентности в связь велик. При больших различиях в энергии вклад ковалентности понижается, и связь между лигандом и центральным ионам приближается к электростатической.

В действительности, ковалентный и электростатический характер связи – это два предельных случая, а в реальности связь варьируется между ними в широких пределах. По этой причине совместно существуют теории химической связи, основанные как на электростатической, так и ковалентной природе химической связи.

Современная теория химической связи в комплексах – это теория молекулярных орбиталей. Орбитали всех лигандов вместе с валентными орбиталями комплексообразователя участвуют в формировании системы

молекулярных орбиталей комплекса в целом. Электроны заполняют молекулярные орбитали по тем же принципам, что и орбитали в атоме. Но распределение молекулярных орбиталей по энергии в конкретных комплексах является не простой задачей, хотя по мере развития компьютерных технологий она решается все более успешно.

2.1. Метод валентных связей

В рамках метода валентных связей (ВС) химические связи между комплексообразователем и лигандами имеют следующие особенности:

- являются локализованными двухцентровыми, двухэлектронными и образуются по донорно-акцепторному механизму;
- донорами электронной пары выступают лиганды, акцептором – комплексообразователь, предоставляющий свободные валентные орбитали, гибридизованные в соответствии с пространственным положением лигандов вокруг комплексообразователя;
- в зависимости от природы лигандов в гибридизации и образовании химической связи с лигандами могут участвовать внутренние $(n-1)d$ - или внешние nd -валентные орбитали комплексообразователя, что приводит к образованию **внутриорбитальных** и **внешнеорбитальных** комплексов;
- участие внутренних $(n-1)d$ валентных орбиталей металла в качестве свободных акцепторных орбиталей может приводить к изменению его числа неспаренных электронов и к различию магнитных свойств внутри- и внешнеорбитальных комплексов. Это явление называют **магнитный критерий химической связи**.

Рассмотрим эти положения подробнее.

В основу метода ВС положено допущение, что комплексный ион или комплексное соединение образуется по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленных электронных пар лигандов (доноров) и свободных гибридных орбиталей комплексообразователя (акцептора).

Электронные пары, находящиеся на гибридных орбиталях комплексообразователя, стремятся занять в пространстве такое положение, при котором их взаимное отталкивание будет минимально. Это приводит к тому, что структура комплексных ионов и молекул оказывается в определенной зависимости от типа гибридизации.

В образовании связей в комплексе могут участвовать s -, p - и d -орбитали комплексообразователя в состоянии гибридизации.

Для элементов второго периода таблицы Д.И. Менделеева возможна гибридизация только s - и p - орбиталей. К числу таких комплексных со-

единений относятся, например, $K_2[BeF_4]$, $K_2[Be(SO_4)_2]$, где комплексообразователь находится в состоянии sp^3 -гибридизации.

Для элементов с четвертого по шестой периоды в гибридизации принимают участие и d -орбитали (2–5 периоды), а с шестого по восьмой период к ним присоединяются и f -орбитали.

Таким образом, у элементов каждого нового периода сохраняются возможности комплексообразования предыдущего периода и появляются новые. При последовательном переходе от одного периода к другому растет и максимально возможное координационное число. Например, f -элементы проявляют самые высокие по отношению к другим, в частности к d -элементам, координационные числа, которые могут достигать значения $KЧ = 12$.

Изложенное позволяет отметить, что способность к комплексообразованию – это общее свойство химических элементов периодической системы, и эта способность уменьшается в порядке: $f > d > p > s$.

В табл. 9 приведены типы гибридизации атомных орбиталей и обусловленные ими пространственные конфигурации соединений.

Таблица 9

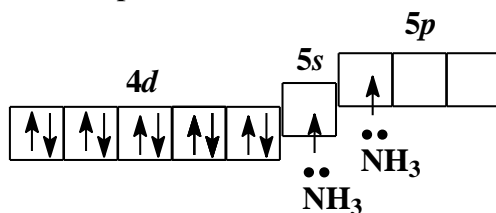
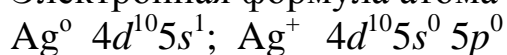
Типы гибридизации комплексообразователей и структура комплексов

Тип гибридизации	КЧ	Геометрия комплекса	Комплексообразователь	Примеры
sp	2	линейная	Ag^+, Cu^+	$[Cu(NH_3)_2]^+$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$
sp^2	3	треугольная	Hg^{2+}	$[HgI_3]^{2+}$
sp^3	4	тетраэдр	$Be^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+},$ Fe^{3+}	$[Be(OH)_4]^{2-}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[MnCl_4]^{2+}$
dsp^2	4	квадрат	$Cu^{2+}, Ni^{2+}, Au^{3+}, Pt^{2+}$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]^0$
$sp^3d(z^2)$	5	тригональная бипирамида	Cd^{2+}, Fe^0	$[CdCl_5]^{3-}$, $[Fe(CO)_5]^0$
$sp^3d(x^2-y^2)$	5	квадратная пирамида	Mn^{2+}, Ni^{2+}	$[MnCl_5]^{3-}$, $[Ni(CN)_5]^{3-}$
sp^3d^2, d^2sp^3	6	октаэдр	$Al^{3+}, Sn^{4+}, Co^{3+}, Fe^{3+}$	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[SnCl_6]^{2-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$
sp^3d^3	7	пентагональная бипирамида	V^{3+}, Zr^{4+}	$[V(CN)_7]^{4-}$, $[ZrF_7]^{3-}$

Рассмотрим с позиций метода валентных связей образование некоторых комплексных соединений.

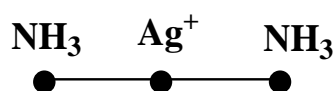
[Ag(NH₃)₂]Cl

Электронная формула атома серебра и центрального иона:



В пределах валентной оболочки иона Ag^+ имеются вакантные $5s$ - и $5p$ -орбитали, являющиеся акцепторами неподделенных электронных пар молекул аммиака. Эти орбитали образуют две гибридные sp -орбитали.

Комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ имеет линейное строение:



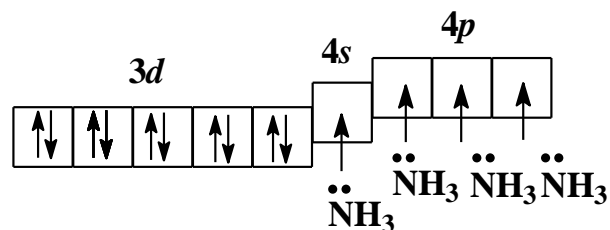
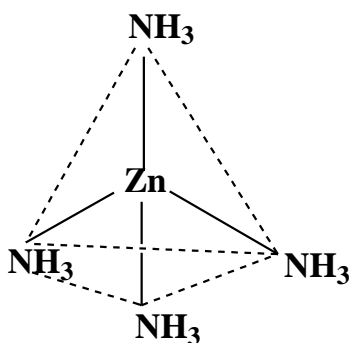
Судя по количеству свободных орбиталей, ион Ag^+ может образовывать комплексы с координационным числом 2, 3 и 4. Такие комплексы были получены, но самыми устойчивыми и прочными оказались комплексы с КЧ = 2.

[Zn(NH₃)₄]Cl₂

Комплексообразователь в ионе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ имеет полностью заполненный электронами предвнешний $3d^{10}$ и незаполненные $4s$ - и $4p$ - подуровни: $\text{Zn}^{2+} 3d^{10} 4s^0 4p^0$.

Вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали иона цинка образуют четыре sp^3 -гибридные орбитали, ориентированные к вершинам тетраэдра.

За счет неподделенных электронных пар молекул аммиака образуется тетраэдрический комплексный катион тетраамминцинка(II) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

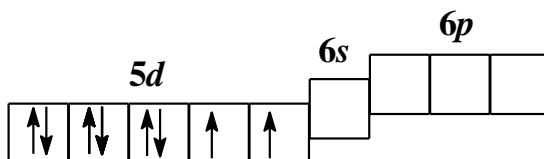


У комплексов с ионом Zn^{2+} наблюдается и КЧ = 6 за счет незаполненного электронами $4d$ -подуровня, при этом реализуется sp^3d^2 -

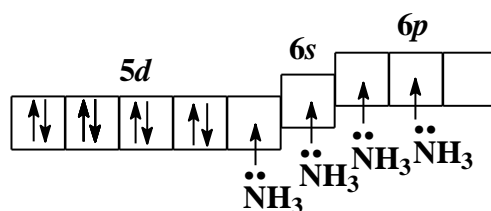
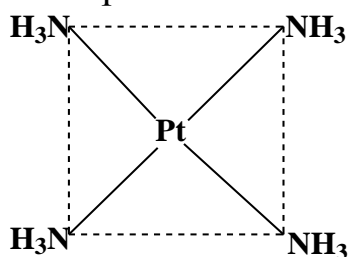
гибридизация атомных орбиталей комплексообразователя, но данный комплекс ($[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) существует только в кристаллах.



Электронная конфигурация иона $\text{Pt}^{2+} - 5d^8$



В соответствии с правилом Хунда, в свободном ионе Pt^{2+} на 5d-орбиталях имеются два неспаренных электрона. Для образования с лигандами более прочных связей энергетически выгодным оказывается спаривание этих электронов:



Орбитали 5d-, 6s- и две орбитали 6p- образуют четыре dsp^2 -орбитали, направленные к вершинам квадрата.

Комплексный ион $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ имеет плоскоквадратную конфигурацию.

Четвертый, пятый и шестой периоды периодической системы отличаются от первых трех наличием переходных элементов. Все они проявляют большую склонность к комплексообразованию, поэтому в химии комплексных соединений им уделяется особенно большое внимание.

Для катионов d-элементов в основном характерны октаэдрические комплексы. При их образовании возможны два типа гибридизации – d^2sp^3 и sp^3d^2 -, в зависимости от того, какие d-орбитали комплексообразователя доступны для лигандов.

Гибридизация d^2sp^3 осуществляется в том случае, если в образовании σ -связей участвуют s- и p-орбитали внешнего уровня и две d-орбитали предвнешнего уровня. Этот вид гибридизации называется **внутренней гибридизацией**, а образующиеся комплексы **внутриорбитальными**.

Если на образование σ -связей комплексообразователь поставляет орбитали только внешнего d-подуровня, то осуществляется sp^3d^2 гибридизация. Такую гибридизацию называют **внешней**, а образующиеся комплексы **внешнеорбитальными**.

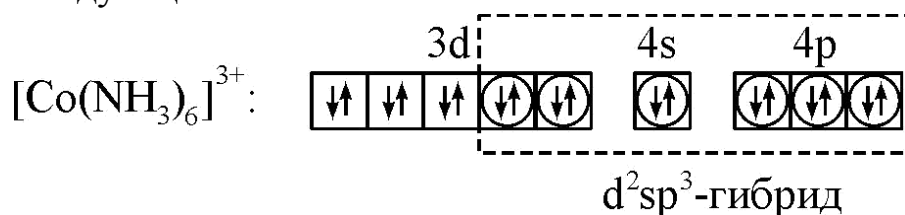
Рассмотрим образование внутри- и внешнеорбитальных комплексов кобальта $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Атом кобальта имеет следующую валентную электронную конфигурацию:



При образовании иона Co^{3+} освобождается $4s$ -орбиталь, а на $3d$ -орбитали остается шесть валентных электронов, расположенных в соответствии с правилом Хунда:

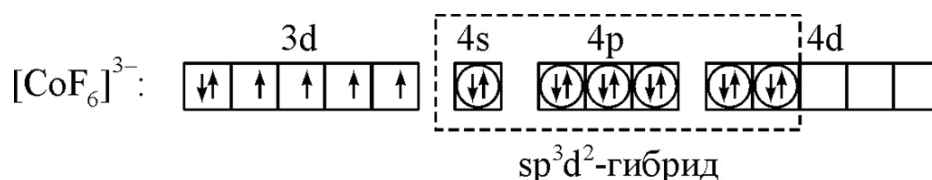


Образующие октаэдрический комплекс шесть лигандов $:\text{NH}_3$ предоставляют на связь с комплексообразователем шесть неподеленных электронных пар. Если их влияние на комплексообразователь проявляется достаточно сильно, то электроны на $3d$ -орбиталях спариваются и освобождают две $3d$ -орбитали, которые используются электронными парами двух лигандов. Таким образом, при внутриорбитальной гибридизации электронные пары лигандов (обведены в круг) заполняют валентные орбитали по следующей схеме:



Из приведенной электронной структуры видно, что все валентные электроны спарены и комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ должен быть диамагнитным, что и согласуется с экспериментом.

Если лиганды недостаточно активны и спаривания электронов на внутренних d -орбиталях комплексообразователя не происходит, то в гибридизации участвуют внешние d -орбитали и реализуется sp^3d^2 -гибридизация. Примером внешнеорбитального комплекса может служить ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$:



В этом случае четыре электрона комплексообразователя остаются неспаренными и комплекс $[\text{CoF}_6]^{3-}$ проявляет парамагнитные свойства.

На рис. 23 и рис. 24 показаны схема образования химической связи вовнутри- и внешнеорбитальных комплексах и их структура.

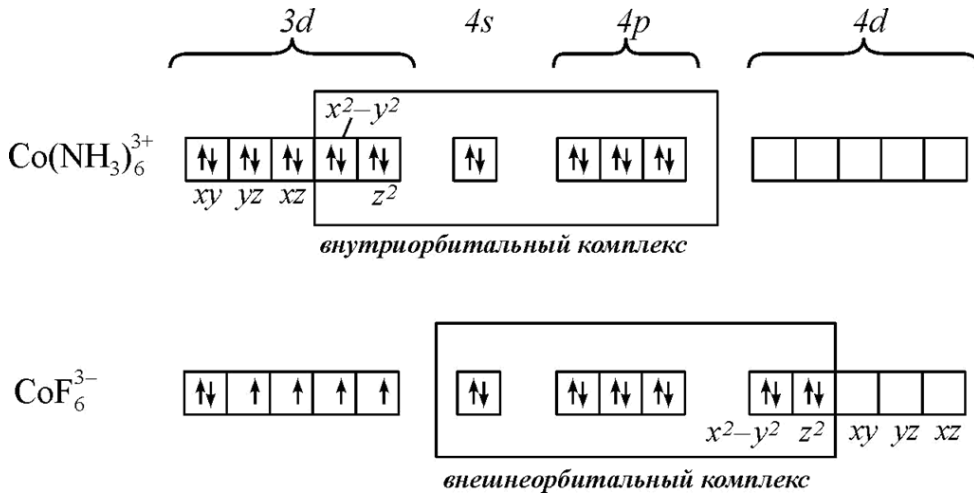


Рис. 23. Схема образования химической связи во внутри- и внешнеорбитальных комплексах в теории валентных связей

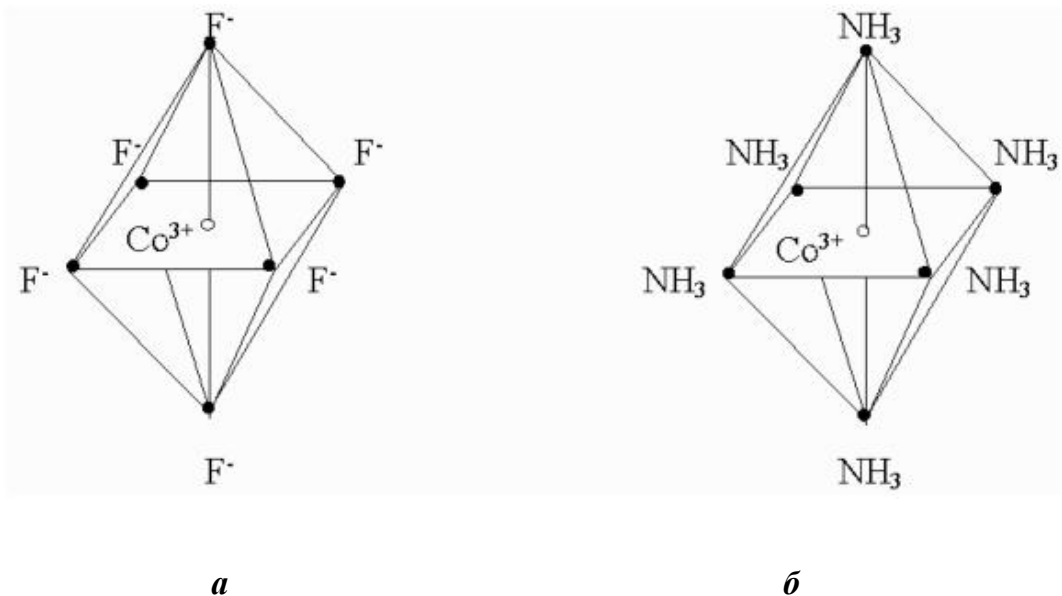


Рис.24. Октаэдрическая конфигурация комплексов кобальта:
a – внешнеорбитальный $[\text{CoF}_6]^{3-}$; *б* – внутриорбитальный $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

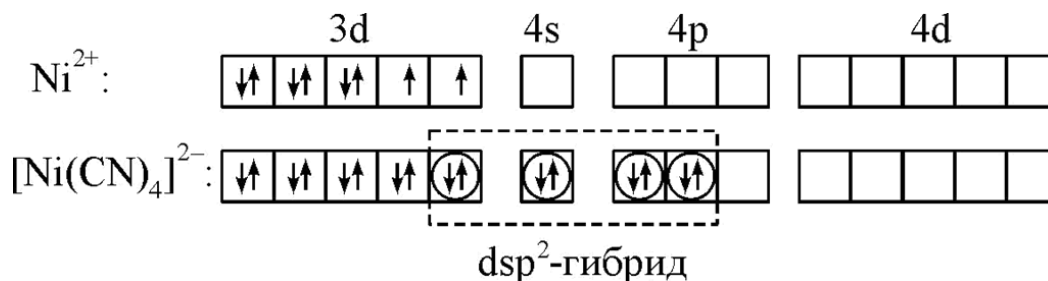
При взаимодействии лигандов с комплексообразователем заполненные электронами орбитали лигандов, внедряясь в электронную оболочку комплексообразователя по донорно-акцепторному признаку, оказывают влияние на состояние электронов комплексообразователя, находящихся на d -подуроне. При этом неспаренные электроны комплексообразователя, испытывая отталкивание от электронных пар лигандов, могут спариваться, переходят на более дальние от лигандов орбитали центрального атома. Наиболее сильное влияние на неспаренные электроны комплексообразователя оказывают атомы лигандов с относи-

тельно низким значением электроотрицательности (например, Р, N и др.). Донорные атомы с большим значением электроотрицательности прочнее удерживают свою неподеленную пару и труднее передают ее комплексообразователю. На силу поля лигандов влияют также и размеры донорных атомов лигандов. Чем больше их размер, тем меньше концентрация электронной плотности и меньше сила поля лиганда. Следовательно, большей силой поля обладают лиганды, содержащие небольшие по размерам атомы и обладающие низкой электроотрицательностью. Лиганды по возрастанию силы поля можно расположить в следующий ряд:

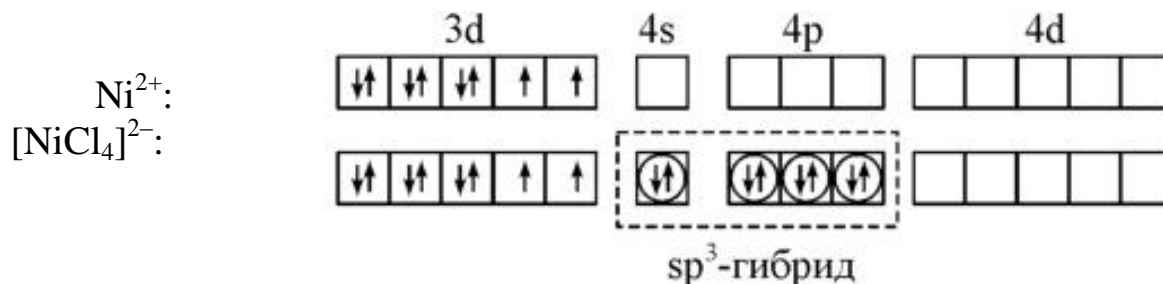


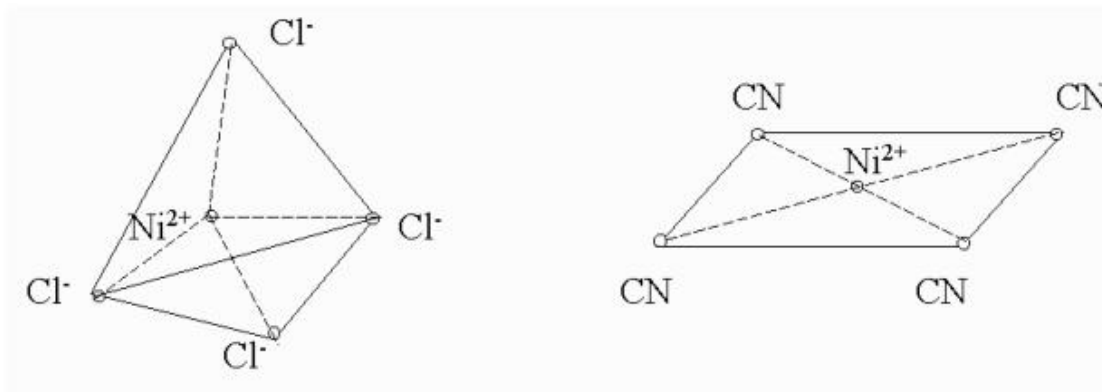
В приведенных примерах ион фтора F^- расположен в первой половине ряда, а молекулы аммиака – во второй половине данного ряда. Следовательно, сила поля у лигандов NH_3 значительно больше, чем у ионов фтора, и лиганды NH_3 приводят к смешиванию (к спариванию) электронов на d -подуровне и образованию внутриорбитального комплекса.

Если комплексообразователь при спаривании валентных электронов на внутренних d -орбиталях может освободить только одну квантовую ячейку, то d^2sp^3 -гибридизация осуществиться не может. В этом случае имеет место dsp^2 -гибридизация, и комплексный ион имеет квадратное строение с координационным числом $KЧ=4$. Примером может служить образование иона тетрацианоникеля (II):



В сочетании с другими лигандами, не вызывающими спаривание валентных электронов на внутренних d -орбиталях, у иона Ni^{2+} может осуществляться и другой тип гибридизации – sp^3 , что соответствует тетраэдрической координации:





У комплексов с КЧ = 4 имеются две возможности пространственного расположения лигандов:

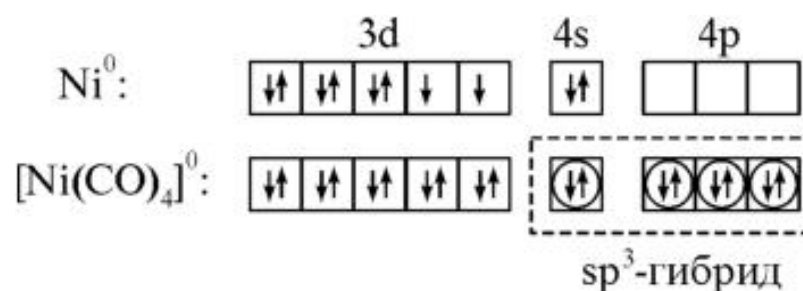
- тетраэдрическое размещение с комплексообразователем в центре тетраэдра (sp^3 -гибридизация):
 $[BF_4]^-$, $[ZnCl_4]^{2-}$, $[Hg(CN)_4]^{2-}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$;
- плоскоквадратное расположение лигандов вокруг находящегося в центре квадрата атома комплексообразователя (гибридизация типа dsp^2).

Большинство комплексных соединений, имеющих координационное число четыре, имеет структуру тетраэдра, так как такая геометрия энергетически более выгодна, чем квадратная.

Плоскоквадратная конфигурация комплексов типична для таких комплексообразователей, как Pt(II), Ni(II), Cu(II): $[PtCl_4]^{2-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Достоинством МВС является объяснение образования карбониллов металлов, в которых и комплексообразователь и лиганды нейтральны. В карбонилах металлов роль комплексообразователя играют атомы переходных металлов с нулевой степенью окисления. Лигандами являются нейтральные молекулы оксида углерода (II).

Рассмотрим образование карбонила никеля $[Ni(CO)_4]$:



При образовании комплекса $[Ni(CO)_4]$ сначала 4s-электроны никеля под влиянием поля лигандов переходят в освободившуюся за счет спаривания электронов 3d-орбиталь, затем происходит sp^3 -гибридизация и образуются по донорно-акцепторному механизму ковалентные связи с участием четырех неподеленных электронных пар молекул CO.

Отметим, что донорно-акцепторная связь лиганда $:C \equiv O:$ с комплексообразователем образуется за счет атома углерода, так как энергия неподеленных электронных пар у него выше, чем у атома кислорода и по этой причине они легче вступают во взаимодействие с комплексообразователем. Энергия электронных пар у атома углерода составляет 19 эВ, а у кислорода 34 эВ. Такая разница в энергиях связана с разностью в электроотрицательностях атомов в молекуле. В данном случае $\chi_C = 2,5$, а у кислорода $\chi_O = 3,5$. Поэтому в образовании донорно-акцепторной связи с центральным ионом в большинстве случаев участвует атом углерода, а не кислорода.

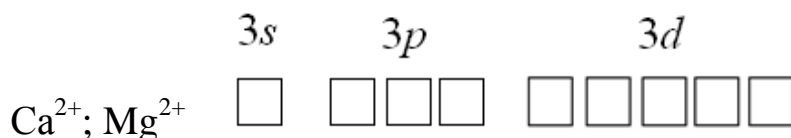
Энергия связей, образованных при внешней гибридизации орбиталей комплексообразователя, меньше, чем при внутренней гибридизации, поэтому внешнеорбитальные комплексы обладают меньшей прочностью из-за большей удаленности лиганда от ядра комплексообразователя.

При низкоспиновом состоянии иона переходного металла в комплексе его валентная электронная оболочка становится компактнее, а ионный радиус меньше.

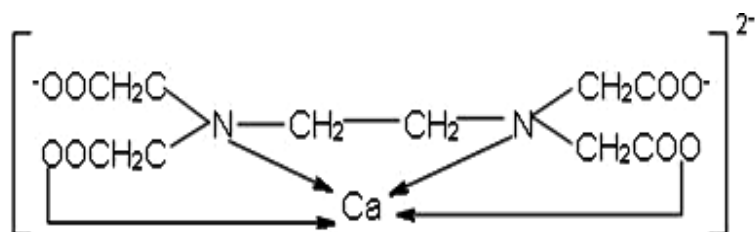
Так, для ионов Fe^{2+} с КЧ = 6 в низкоспиновом состоянии радиус иона равен $0,75 \text{ \AA}$, а в высокоспиновом – $0,92 \text{ \AA}$, а для ионов Fe^{3+} с электронной конфигурацией $3d^5$ при том же координационном числе ионный радиус в низко- и высокоспиновом состояниях равны соответственно $0,69$ и $0,79 \text{ \AA}$.

Рассмотрим другие примеры образования комплексов, в формировании которых участвуют преимущественно ns^0np^0 .

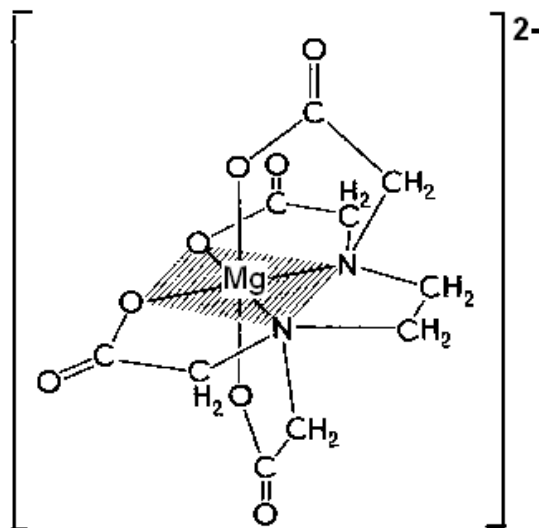
Двухзарядные ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} имеют электронную конфигурацию $3s^03p^0$.



Эти ионы образуют тетраэдрические комплексы с координационным числом, равным четырем и sp^3 -гибридизацией, например, ион этилендиаминтетраацетат кальция(II):



Эти же ионы могут образовывать комплексы с КЧ = 6 и sp^3d^2 -гибридизацией, как в комплексе иона магния с трилоном Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), являющимся гексадентатным лигандом, образующим связи с центральным ионом через атомы кислорода (четыре атома – четыре связи) и азота (два атома – две связи):



Любая теория образования и строения комплексных соединений должна объяснить:

- изменение химического поведения;
- изменение валентности;
- изменение окраски;
- изменение магнитных свойств;
- наличие разных видов изомерии;
- лабильность и инертность.

Метод валентных связей простой, наглядный и позволяет определить вид гибридизации, структуру, КЧ, магнитные свойства, относительную химическую активность, но не может объяснить целый ряд свойств и строение некоторых комплексов.

К недостаткам метода ВС можно отнести следующее:

- метод ВС является методом локализованных электронных пар, что плохо применимо для комплексных соединений с делокализованными химическими связями;
- не объясняет и не предсказывает оптические свойства (цветность) комплексных соединений, так как не учитывает переход валентных электронов в возбужденное состояние под действием квантов света;

- не позволяет объяснить конкуренцию между тетраэдрическими и квадратными комплексами, в результате которой плоскоквадратное строение комплексов часто становится предпочтительным;
- не объясняет силу лигандов, т.е. способность их в одних случаях спаривать электроны комплексообразователя, а в других – оставлять валентную структуру комплексообразователя без изменений.

В связи с этим необходимо рассмотреть другие теории химической связи, к которым относятся теория кристаллического поля и теория молекулярных орбиталей.

2.2. Теория кристаллического поля

В тридцатых годах XX в. в координационной химии возникло новое направление, которое явилось развитием на новом уровне электростатических представлений. Это направление получило название **теории кристаллического поля** (ТКП).

В ТКП химическая связь комплексообразователь – лиганд считается электростатической. Химическая связь между центральным ионом и лигандом является либо ионной, как в ионе $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, либо ион-дипольной $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Основные идеи этой теории, сформулированные Х.А. Бете и Дж. Ван-Флеком, состоят в том, что электронные уровни центрального атома могут претерпевать изменения под влиянием окружающих его лигандов.

Основные принципы теории кристаллического поля состоят в следующем:

- между центральным атомом и лигандами действуют силы электростатического притяжения двух типов: ион-ионное ($[\text{CoF}_6]^{3-}$) и ион-дипольное ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$). Равновесная конфигурация комплекса определяется результирующим действием сил притяжения и отталкивания ионов (или иона и диполей);
- окружающие центральный атом лиганды рассматриваются как бесструктурные частицы определенного заряда и радиуса (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) или как частицы с определенными дипольными моментами (H_2O , NH_3), создающими вокруг центрального иона электростатическое поле;
- центральный атом рассматривается детально с учетом его электронной структуры и применением квантово-химического подхода для описания поведения электронов, находящихся на *d*- и *f*-оболочках.

В этой теории принимается, что лиганды располагаются вокруг комплексообразователя в вершинах правильных многогранников (полиэдров) в виде точечных зарядов. Лиганды как точечные заряды создают вокруг

комплексообразователя электростатическое поле («кристаллическое поле», если рассматривать кристалл комплексного соединения), в котором энергетические уровни комплексообразователя и, прежде всего, d -подуровни расщепляются, и их энергия изменяется. Характер расщепления, энергия новых энергетических уровней зависит от симметрии расположения лигандов (октаэдрическое, тетраэдрическое или иное кристаллическое поле).

Для рассмотрения процесса расщепления d -орбиталей центрального атома целесообразно вспомнить некоторые сведения, касающиеся атомных орбиталей центрального иона в газообразном состоянии, свободного от воздействия на него лигандов.

Валентные электроны переходных металлов находятся, главным образом, на d -орбиталях, поэтому эти орбитали представляют наибольший интерес. На рис. 26 изображены граничные поверхности для d -атомных орбиталей.

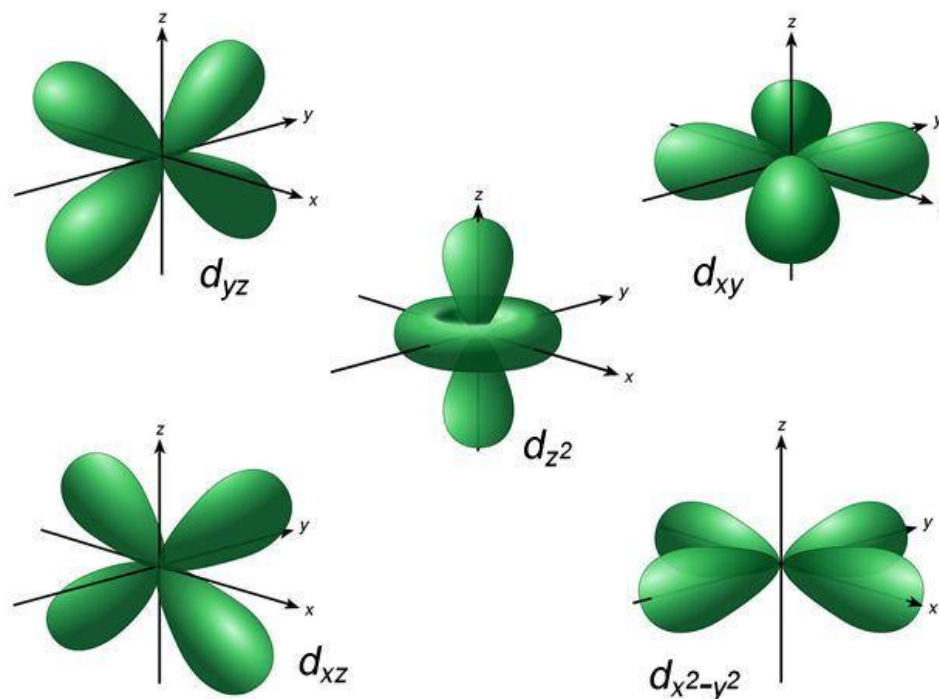


Рис. 26. Ориентация атомных d -орбиталей

Орбитали d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} взаимно перпендикулярны, и каждая из них имеет четыре чередующиеся положительные и отрицательные доли в соответствующих плоскостях, расположенные под углом 45° к осям координат. Три другие орбитали $d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2-y^2}$ и $d_{x^2-z^2}$ также взаимно перпендикулярны, и каждая имеет четыре доли, располагающиеся вдоль соответствующих осей в одной из трех перпендикулярных плоскостей. Однако из этих трех эквивалентных орбиталей только две независимы, т. е. взаимно ортогональны. Обычно рассматривают гибридную орбиталь, образуемую

двумя последними орбиталями, и обозначают ее как d_z^2 -орбиталь. Она имеет большие положительные доли вдоль оси z и отрицательный пояс в виде кольца вокруг оси z , расположенного в плоскости xy .

В изолированном газообразном ионе или в сферически симметричном поле все пять d -орбиталей имеют одну и ту же энергию, иными словами, уровень d -орбиталей пятикратно вырожден. Однако в комплексных соединениях наличие лигандов приводит к понижению симметрии, а это вызывает расщепление энергетических уровней. Характер расщепления зависит от того, как расположены лиганды.

2.2.1. Параметр расщепления полем лигандов

2.2.2. Октаэдрические комплексы

В используемой теории кристаллического поля модели октаэдрического комплекса шесть лигандов помещают в декартовы оси координат, а в начале координат оказывается ион металла. Лиганды сильно взаимодействуют с центральным ионом металла, и в значительной степени этим обеспечивается устойчивость комплекса. Существует более слабый вторичный эффект, возникающий из-за того, что электроны, находящиеся на различных d -орбиталях, в разной степени взаимодействуют с лигандами. Этот эффект составляет чуть более 10% от общей энергии взаимодействия металл – лиганд, но он оказывает решающее влияние на свойства комплексов.

Рассмотрим случай октаэдрического расположения лигандов (например, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$). В центре октаэдра находится атом-комплексообразователь M^{3+} с электронами на d -атомных орбиталях, а в его вершинах – лиганды в виде точечных отрицательных зарядов (ионы F^- или полярные молекулы типа NH_3).

Если бы заряды лигандов были равномерно распределены по поверхности сферы, а не локализованы вдоль осей связывания, то в результате энергия каждой орбитали увеличилась бы на одинаковую величину.

Но заряды локализованы на x -, y -, z - осях и соответственно оказывают большее влияние на орбитали d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$, чем на орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} .

Две атомные орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, вытянутые вдоль осей координат, ближе всего подходят к лигандам (рис. 27, а). Между этими орбиталями и лигандами, находящимися в вершинах октаэдра, возникают значительные силы отталкивания, приводящие к увеличению энергии орбиталей, которые подвергаются максимальному воздействию поля лигандов.

Другие три d -АО – d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , расположенные между осями координат и между лигандами (рис. 27, б), находятся на более значительном рас-

стоянии от них. Взаимодействие таких d -АО с лигандами минимально, а следовательно, энергия этих орбиталей понижается по сравнению с энергией свободного иона, не связанного с лигандами.

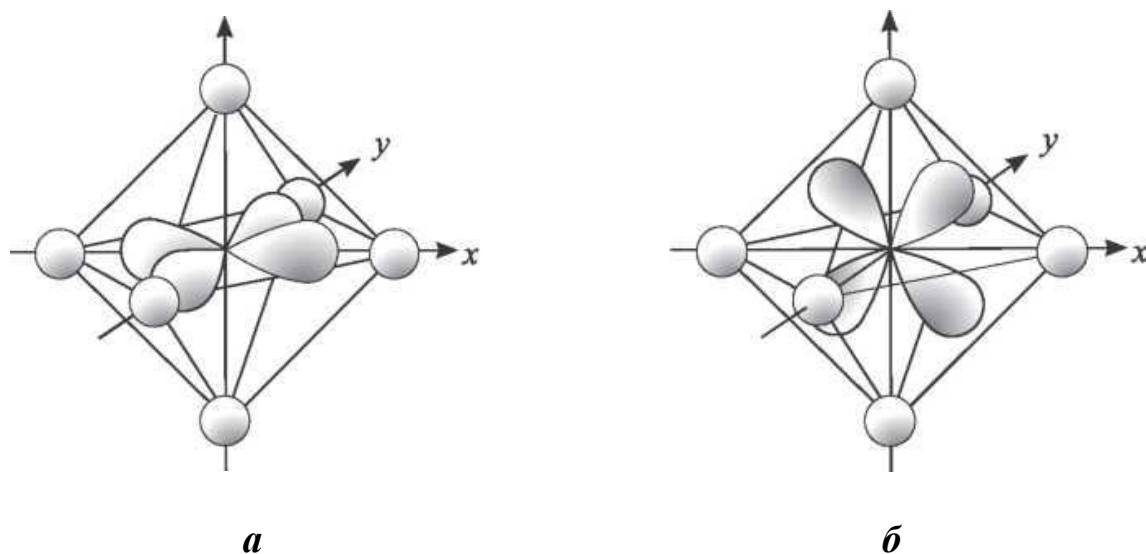


Рис. 27 . Схема расположения лигандов и атомных орбиталей в октаэдрическом комплексе:
 $a - d_{x^2-y^2}$; $b - d_{xy}$

Таким образом, пятикратно вырожденные d -АО комплексообразователя, попадая в октаэдрическое поле лигандов, подвергаются расщеплению на две группы новых орбиталей – трехкратно вырожденные орбитали с более низкой энергией d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} и двукратно вырожденные орбитали с более высокой энергией d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$. Эти новые группы d -орбиталей с более низкой и более высокой энергией (рис. 28) обозначают t_{2g} ($d\varepsilon$) и e_g ($d\gamma$):

Символизм, принятый в теории кристаллического поля, сложился исторически в результате точного решения уравнения Шредингера для электрона в октаэдрическом кристаллическом поле.

Величина $\Delta_{окт}$ (или Δ_o) называется энергией расщепления d -орбиталей в октаэдрическом поле. Эта величина выражается как $10Dq$, где q соответствует заряду или дипольному моменту шести лигандов, а величина D связана с такими геометрическими параметрами, как расстояние металл-лиганд и расстояние между электроном на d -орбитали и ядром ($10Dq \approx qa^4/r^5$, q - заряд лиганда; r - расстояние металл-лиганд; a - расстояние между электроном и ядром, принимается примерно равным 1 \AA).

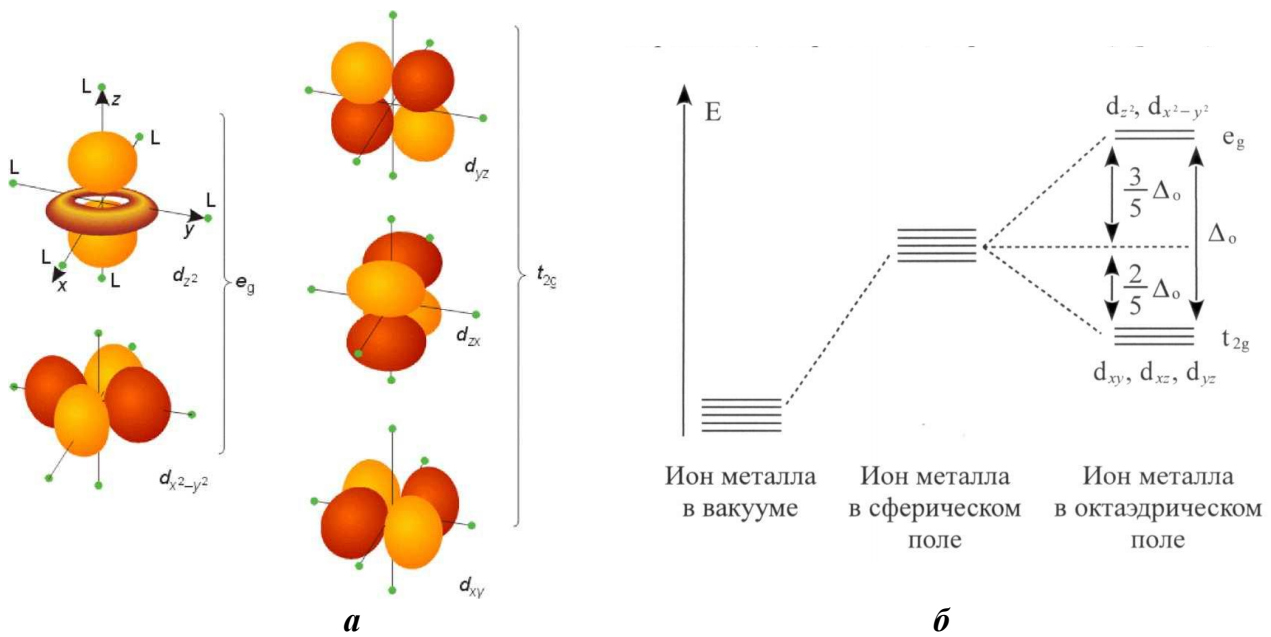


Рис. 28. Пространственная конфигурация (а) и схема расщепления (б) d -орбиталей в октаэдрическом поле

В соответствии с симметрией, набор верхних (дестабилизированных орбиталей) обозначается символом e_g , а нижних (стабилизированных) – символом t_{2g} . Символ e относится к дважды вырожденному состоянию, символ t – к трижды вырожденному, а индекс g означает то, что все d -орбитали являются центросимметричными в октаэдрическом поле.

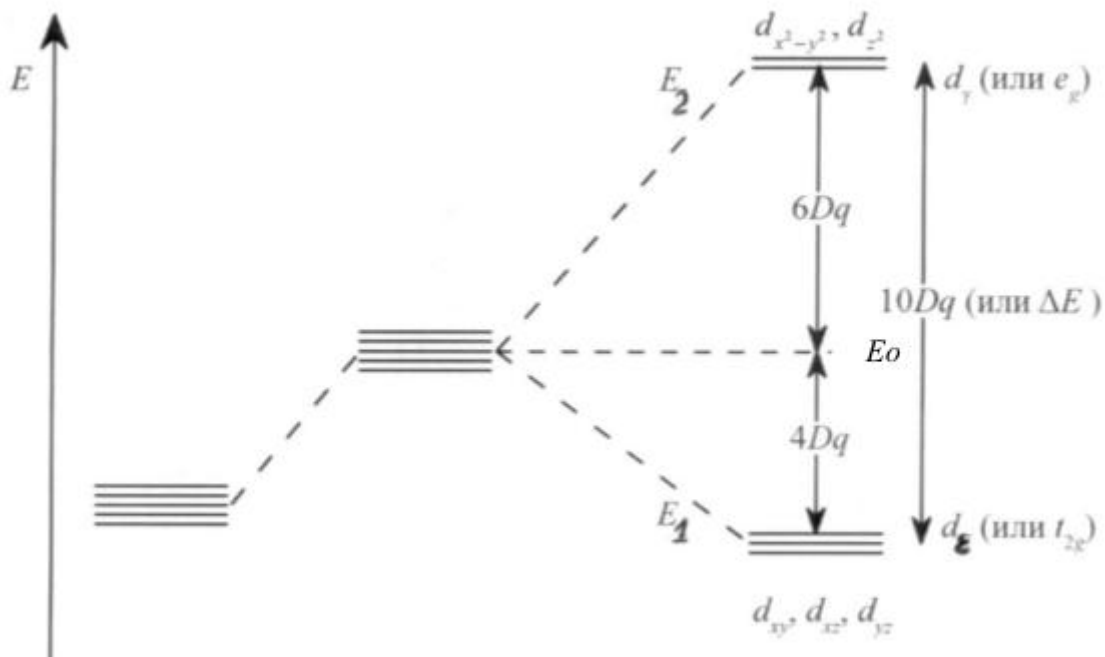


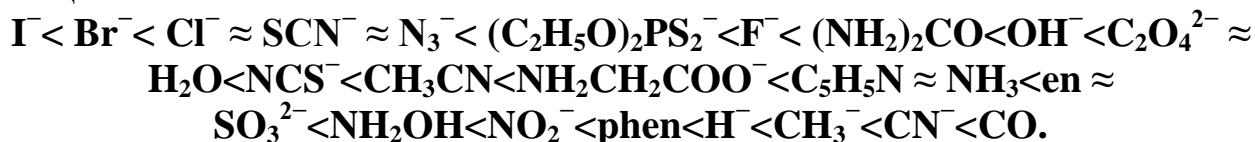
Рис. 29. Диаграмма энергетических уровней расщепления пятикратно вырожденных d -орбиталей в октаэдрическом поле лигандов

Таким образом, в случае октаэдрического комплекса энергия e_g -уровней будет выше, чем энергия t_{2g} (рис. 29). Расщепление кристаллическим полем – это разность в величинах энергии, соответствующих e_g - и t_{2g} -орбиталям: $\Delta_0 = E_2 - E_1 = 10Dq$.

2.2.3. Зависимость параметра расщепления от типа лигандов и природы комплексообразователя

Параметр расщепления полем лигандов закономерно изменяется с изменением типа лигандов. Экспериментальные доказательства были получены в работах японского химика Р. Цутиды, который наблюдал определенные закономерности в спектрах поглощения комплексов при изменении природы лигандов. Например, в ряду комплексов $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$, где $X = \text{I}^-$, Br^- , Cl^- , H_2O и NH_3 , окраска изменялась от пурпурной ($X = \text{I}^-$) через розовую ($X = \text{Cl}^-$) до желтой (NH_3). Это наблюдение показывает, что при переходе от одного лиганда к другому происходит увеличение энергии самого низкого по энергии электронного перехода (следовательно, Δ_0). Более того, это изменение носит достаточно общий характер – оно соблюдается для одного и того же ряда лигандов независимо от природы иона металла.

На основе этих наблюдений в 1938 г. Р. Цутида расположил лиганды в спектрохимический ряд в порядке возрастания энергии в спектрах поглощения комплексов:



Лиганды в левой части ряда, создающие минимальные значения $10Dq$, принято называть лигандами слабого поля, лиганды, следующие за фенантролином – лигандами сильного поля, а азотсодержащие лиганды в середине ряда – лигандами среднего поля. К последним относится и вода в аквакомплексах.

В целом сила поля увеличивается при изменении типа донорного атома в ряду $\text{Cl}-\text{S}-\text{O}-\text{N}-\text{C}$.

Для смешаннолигандных комплексов справедливо правило среднего окружения: расщепление будет отвечать средневзвешенному значению вклада лигандов каждого типа. Например, если $10Dq$ для $[\text{NiF}_6]^{4-}$ составляет 8010 см^{-1} , а для $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – 8900 см^{-1} , тогда для комплекса $[\text{NiF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ эта величина составит $8010 (4 / 6) + 8900 (2 / 6) = 8306 \text{ см}^{-1}$.

Величины Δ_0 закономерно зависят также от природы металла, и в общем случае нельзя сказать, что конкретный лиганд имеет сильное или

слабое поле, не рассматривая ион металла. В связи с этим необходимо помнить следующие важные закономерности:

- До возрастает с увеличением степени окисления металла (теория предсказывает увеличение Dq на 50% при увеличении заряда металла на единицу);
- До увеличивается вниз по группе (рост расщепления на 50 % при переходе от $3d$ к $4d$, и на 25 % — при переходе от $4d$ к $5d$).

Изменения, происходящие с ростом степени окисления центрального иона, отражают меньший размер более высокозаряженных ионов и, следовательно, меньшее расстояние металл – лиганд. Вторым фактором отражает лучшее взаимодействие между металлом и лигандами в случае больших по размеру $4d$ - и $5d$ -орбиталей по сравнению с компактными $3d$ - орбиталями.

Зависимость расщепления от природы металла можно выразить следующим рядом:

$Mn(II) < Ni(II) < Co(II) < Fe(III) < Cr(III) < Co(III) < Ru(III) < Mo(III) < Rh(III) < Pd(II) < Ir(III) < Pt(IV)$.

Можно представить себе величину расщепления в данном конкретном комплексе как произведение двух вкладов – от лигандов и от металла (f и g соответственно): $Dq \approx f \cdot g$. (табл. 10).

Таблица 10

Значения фактора поля f различных лигандов

Лиганд	f	Лиганд	f
Br^-	0,72	NCS^-	1,02
SCN^-	0,73	NC^-	1,15
Cl^-	0,78	CH_3NH_2	1,17
N_3^-	0,83	gly^-	1,18
F^-	0,90	CH_3CN	1,22
dmsO	0,91	py	1,23
ur	0,92	NH_3	1,25
CH_3COOH	0,94	en	1,28
C_2H_5OH	0,97	dien	1,29
dmf	0,98	NH_2OH	1,30
$C_2O_4^{2-}$	0,99	bipy	1,33
H_2O	1,00	CN^-	1,70

2.2.4. Энергия стабилизации кристаллическим полем

Квантово-механическая теория требует, чтобы средняя энергия возмущенных d -подуровней оставалась неизменной, т. е. при суммировании энергии, обусловленной кристаллическим полем шести t_{2g} - электронов и

четырех e_g - электронов, должен получиться ноль. Поэтому t_{2g} - уровню должна соответствовать энергия на $4Dq$ ниже неизвестной первоначальной, а e_g - уровню – энергия на $6Dq$ выше. Так как исходная величина энергии неизвестна, за нулевой отсчет для эффекта кристаллического поля берут произвольное заполнение электронами пяти d -орбиталей.

Расположение двух новых энергетических подуровней t_{2g} и e_g по отношению к d -атомным орбиталям свободного иона несимметрично:

$$(E_2 - E_0) > (E_0 - E_1).$$

Квантово-механическая теория требует, чтобы при полном заселении новых энергетических уровней электронами общая энергия осталась без изменения, т.е. она должна остаться равной E_0 . Иначе говоря, должно выполняться равенство

$$4(E_2 - E_0) = 6(E_0 - E_1),$$

где 6 и 4 – максимальное число электронов на t_{2g} и e_g АО октаэдрического комплекса соответственно.

Из этого уравнения следует, что

$$(E_2 - E_0)/(E_0 - E_1) = 3/2, \\ (E_2 - E_1) / (E_0 - E_1) = 5/2, \text{ или } \Delta_0/(E_0 - E_1) = 5/2.$$

Следовательно, $(E_0 - E_1) = 2/5 \cdot \Delta_0$.

Размещение каждого электрона из шести максимально возможных на t_{2g} - орбитали вызывает уменьшение (выигрыш) энергии на $2/5 \Delta$. Размещение каждого электрона из четырех возможных на e_g - орбитали вызывает увеличение энергии на $3/5 \Delta_0$.

Если заселить электронами t_{2g} и e_g - орбитали полностью, то никакого выигрыша энергии не будет (как не будет и дополнительной траты энергии):

$$4 \cdot 3/5 \Delta_0 - 6 \cdot 2/5 \Delta_0 = 0.$$

При размещении электронов комплексообразователя на нижнем t_{2g} - уровне, энергия E_1 этого уровня в октаэдрическом поле снижается на величину $\Delta_1 = 0,4n_{t_{2g}} \cdot \Delta_0$ и становится равной $E_1 = E_0 - \Delta_1$. В этом случае связь приобретает некоторую дополнительную прочность, так как общая энергия комплексообразователь - лиганд понижается.

Переход электронов с первоначального уровня на высший дуплетный уровень e_g с энергией E_2 связан с затратой энергии, которая повышается на величину $\Delta_2 = 0,6n_{e_g} \Delta_0$, и в результате увеличения общей энергии системы связи комплексообразователя с лигандами становятся слабее с ростом числа электронов на этом уровне. В этом случае выражение для затраты энергии становится равным $E_2 = E_0 + \Delta_2$.

В результате общая энергия электронной конфигурации $t_{2g}^n e_g^m$ относительно средней энергии орбиталей, называемая **энергией стабилизации**

кристаллическим полем (ЭСКП) или энергия стабилизации полем лиганда (ЭСПЛ), составляет

$$\text{ЭСКП} = \Delta_1 - \Delta_2 = \Delta_0(-0,4n_{t_{2g}} + 0,6n_{e_g}).$$

Энергия стабилизации кристаллическим полем представляет собой меру общей энергии занятых d -орбиталей по отношению к их средней энергии. Эта энергия зависит от числа электронов на t_{2g} и e_g -орбиталях и (как будет показано далее) от пространственной конфигурации комплекса.

2.2.5. Сильное и слабое поле лигандов

Заполнение валентными электронами расщепленных $(n-1)d$ орбиталей металла происходит в соответствии с принципами Паули и минимума энергии.

Для октаэдрических комплексов с d^1 , d^2 и d^3 электронной конфигурацией металла валентные электроны в соответствии с правилом Хунда заселяют t_{2g} орбитали с параллельными спинами, приводя к t_{2g}^1 , t_{2g}^2 и t_{2g}^3 электронной структуре комплексов.

Для металлов с d^4 электронной конфигурацией три электрона также заселяют t_{2g} орбитали с параллельными спинами. Заселение же четвертого электрона зависит от энергетических затрат на величину **энергии спаривания P** при заселении t_{2g} орбиталей с антипараллельным спином и нарушении правила Хунда либо преодоления энергии расщепления кристаллическим полем Δ_0 при заселении e_g орбиталей с параллельным спином в соответствии с правилом Хунда.

Энергия спаривания P – это энергия, которую нужно затратить, чтобы преодолеть межэлектронное отталкивание при переводе неспаренного электрона на орбиталь, где уже имеется электрон:



В первом случае образуется комплекс с t_{2g}^4 электронным строением и уменьшенным по сравнению со свободным металлом спиновой мультиплетностью $2S+1=3$ (S – сумарный спин), называемый **низкоспиновым**.

При выполнении правила Хунда и заселении четвертого электрона на e_g орбитали образуется комплекс с $t_{2g}^3 e_g^1$ электронной структурой и подобной свободному металлу спиновой мультиплетностью $2S+1 = 5$. Такие комплексы называют **высокоспиновыми**.

Аналогично при распределении валентных d^5 , d^6 и d^7 электронов металлов по t_{2g} и e_g орбиталям октаэдрических комплексов в зависимости от соотношения P и Δ_0 возможно образование двух типов комплексов:

- при $P > \Delta_0$ образуются высокоспиновые комплексы с электронной структурой металла $t_{2g}^3 e_g^2$, $t_{2g}^4 e_g^2$, $t_{2g}^5 e_g^2$ в соответствии с правилом Хунда и спиновой мультиплетностью, подобной свободному металлу $2S+1 = 6,5,4$;
- при $P < \Delta_0$ образуются низкоспиновые комплексы с электронной структурой металла $t_{2g}^5 e_g^0$, $t_{2g}^6 e_g^0$, $t_{2g}^6 e_g^1$ и пониженной по сравнению со свободным металлом спиновой мультиплетностью $2S+1 = 2,1,2$.

Комплексы металлов с d^8 , d^9 и d^{10} электронной конфигурацией характеризуются одним типом распределения электронов – $t_{2g}^6 e_g^2$, $t_{2g}^6 e_g^3$, $t_{2g}^6 e_g^4$ со спиновой мультиплетностью, подобной свободному металлу $2S+1 = 3,2,0$.

Влияние числа d -электронов на энергетический вклад от расщепления d -орбиталей в октаэдрическом поле представлено в табл. 11.

Таблица 11

Конфигурация d -подуровня центрального атома и энергия стабилизации кристаллическим полем в слабом октаэдрическом поле лигандов

d^n	Конфигурация	Число неспаренных электронов	ЭСКП
d^1	$t_{2g}^1 e_g^0$	1	$-4Dq$
d^2	$t_{2g}^2 e_g^0$	2	$-8Dq$
d^3	$t_{2g}^3 e_g^0$	3	$-12Dq$
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	$-6Dq$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	$0Dq$
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	$-4Dq$
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	$-8Dq$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12Dq$
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6Dq$
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0Dq$

Энергию стабилизации легко рассчитать в терминах Δ_0 или Dq (табл. 11). Используя правило Хунда для заполнения t_{2g} и e_g уровней, мы получим, что наибольшая стабилизация ($-1,2 \Delta_0$, или $-12Dq$) наблюдается для ионов с конфигурациями d^3 и d^8 . В ряду $3d$ -элементов такие конфигурации встречаются чаще всего у ионов V^{2+} , Cr^{3+} и Ni^{2+} .

Насколько значим этот вклад можно судить по имеющимся данным для иона $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Для этого фиолетового аквакомплекса из спектроскопических данных значение $\Delta_0 = 17\,400 \text{ см}^{-1}$. Из соотношения $1 \text{ см}^{-1} = 11,96 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/моль}$ получаем энергию стабилизации 208 кДж/моль .

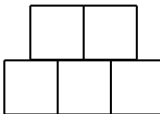
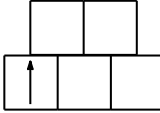
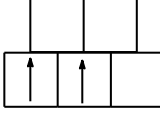
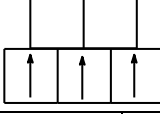
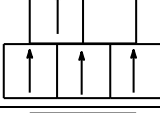
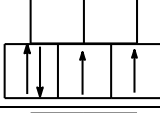
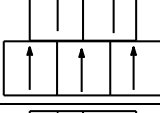
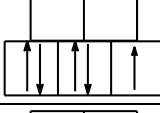
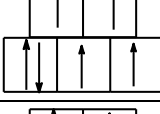
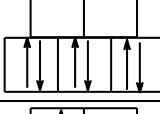
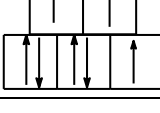
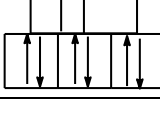
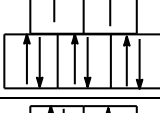
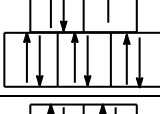
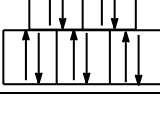
Это сопоставимо с тепловым эффектом типичной химической реакции, поэтому неудивительно, что энергия стабилизации полем лиганда может играть и играет важную роль в определении относительной устой-

чивости (термодинамической и кинетической) координационных соединений.

Сила кристаллического поля (характеризуемая величиной Δ_0) и энергия спаривания P зависят как от природы металла, так и лиганда.

Таблица 12

Распределение d - электронов в комплексе в слабых и сильных октаэдрических полях лигандов и соответствующие значения P

d	Примеры ионов	Распределение d -электронов		$0,4n_{t_{2g}} + 0,6n_{e_g}$ в полях	
		Слабое поле	Сильное поле	Слабое	Сильное
d^0	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{3+}$			0	0
d^1	Ti^{3+}			0,4	0,4
d^2	$\text{Ti}^{2+}, \text{V}^{3+}$			0,8	0,8
d^3	$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$			1,2	1,2
d^4	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$			0,6	1,6
d^5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$			0	2,0
d^6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$			0,4	2,4
d^7	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+}$			0,8	1,8
d^8	Ni^{2+}			1,2	1,2
d^9	Cu^{2+}			0,6	0,6
d^{10}	$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}$			0	0

Таким образом невозможно установить универсальную точку в спектрохимическом ряду, в которой происходил бы переход от высокоспиновых к низкоспиновым комплексам. Однако низкоспиновые комплексы, как правило, образуют ионы $3d$ -металлов в комбинации с лигандами правой части спектрохимического ряда (табл. 12).

2.2.6. Тетраэдрические комплексы

В тетраэдрическом комплексе (например $[\text{Mn}(\text{CN})_4]^{2-}$) имеется четыре лиганда вместо шести в октаэдрическом комплексе и характер размещения лигандов относительно d -орбиталей комплексообразователя в тетраэдрическом комплексе несколько иной, чем в октаэдрическом (рис. 30).

Хотя ни одна орбиталь не ориентирована прямо в направлении лигандов, орбитали набора d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} находятся к ним ближе и испытывают большее отталкивание, чем орбитали набора $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} .

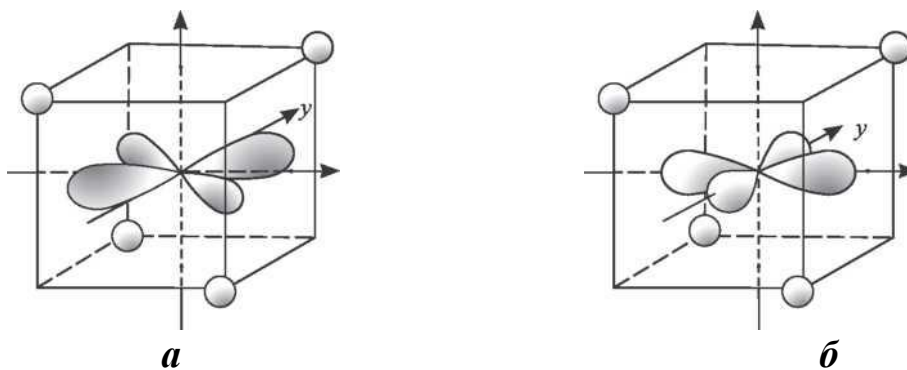


Рис. 30. Схема расположения лигандов и атомных орбиталей $d_{x^2-y^2}$ (а) и d_{xy} (б) в тетраэдрическом комплексе

Ситуация, таким образом, обратна той, что мы имеем для октаэдрического поля.

Стабилизированными в тетраэдрическом комплексе оказываются орбитали набора e (нижний индекс g при обозначении e и t орбиталей не указывается, поскольку тетраэдрический комплекс не имеет центра симметрии, нет центра инверсии). Можно ожидать, что сила тетраэдрического поля будет меньше, чем октаэдрического: простые геометрические выкладки показывают, что при условии равенства длин связей для одинакового набора лигандов в октаэдрическом и тетраэдрическом комплексе $\Delta_T = 4/9\Delta_O$.

Поскольку величина тетраэдрического поля меньше, чем октаэдрического, подавляющее большинство тетраэдрических комплексов являются высокоспиновыми. Даже такой лиганд сильного поля, как цианид, не в

состоянии перевести Mn^{2+} в тетраэдрическом комплексе $[Mn(CN)_4]^{2-}$ в спин-спаренное состояние.

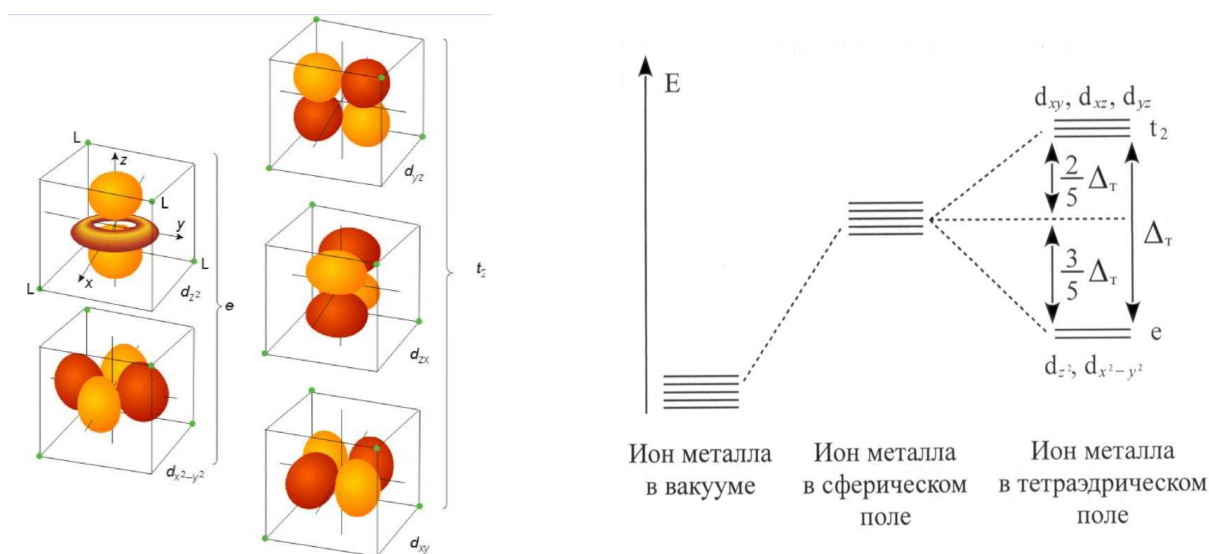


Рис. 31. Пространственная ориентация и схема расщепления d -орбиталей в тетраэдрическом поле

Из рис. 31 видно, что энергии на подуровнях t_{2g} и e_g в октаэдрическом и тетраэдрическом полях лигандов отличаются, и это должно сказаться на энергии связи лиганда с комплексообразователем.

Для тетраэдрической конфигурации из-за изменения числа орбиталей на e - и t_2 - подуровнях общий выигрыш в энергии рассчитывается по формуле ЭСКП = $\Delta_1 - \Delta_2 = \Delta (0,6 n_e + 0,4 n_{t_2})$.

На предпочтительность тетраэдрической или октаэдрической координации влияет много факторов. Октаэдр предпочтительнее, если связи металл – лиганд отличаются высокой прочностью, если имеется большой выигрыш энергии стабилизации полем лиганда, и если сами лиганды сравнительно невелики по размерам и могут разместиться по вершинам октаэдра. Это означает, что даже небольшое сближение двух атомов из соседних лигандов на расстояния, меньшие суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов, вызывает резкое увеличение энергии отталкивания. Поэтому тетраэдрические комплексы образуются предпочтительно небольшими по размеру ионами металлов, координированных объемными лигандами слабого поля. Типичный пример – образование железом(III) октаэдрического фторидного комплекса $[FeF_6]^{3-}$ и тетраэдрического хлоридного комплекса $[FeCl_4]^-$.

Для простых одноатомных лигандов и определенного катиона металла можно с достаточно хорошей точностью предсказать координационное число исходя из отношений их ионных радиусов. Для ионов в ряду

$V^{2+} - Zn^{2+}$ эти радиусы меняются в очень небольших пределах (0,8–0,9 Å° для высокоспиновых октаэдрических комплексов). Поэтому основным фактором, определяющим относительную устойчивость тетраэдрической геометрии при данном наборе лигандов, будет разность ЭСКП между октаэдрическим и тетраэдрическим комплексами — величина, определяемая как энергия стабилизации октаэдрического окружения (ЭСОО).

При этом для электронных конфигураций $d^4 - d^7$ следует отдельно вычислять ЭСОО для высоко- и низкоспинового состояния. Из табл. 11 видно, что ЭСОО равна 0 для высокоспиновой конфигурации d^5 (и очевидно, для d^0 и d^{10}), поэтому при прочих равных условиях ионы Mn^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} будут чаще образовывать тетраэдрические комплексы, чем комплексообразователи с иной электронной конфигурацией.

Напротив, низкоспиновые октаэдрические комплексы с лигандами сильного поля будут обладать повышенной устойчивостью для конфигурации d^6 (Co^{3+}).

В качестве очень редкого примера соединения с Co^{3+} в тетраэдрической координации можно упомянуть кобальтат Na_5CoO_4 .

2.2.7. Тетрагональные и квадратные комплексы

Плоскоквadratный комплекс удобно рассматривать как октаэдрический, у которого отсутствуют лиганды, расположенные вдоль оси z .

В квадратном поле лигандов, например, комплекс $[Ni(CN)_4]^{2-}$, расположение d -орбиталей иона-комплексообразователя Ni^{2+} имеет картину, представленную на рис.32.

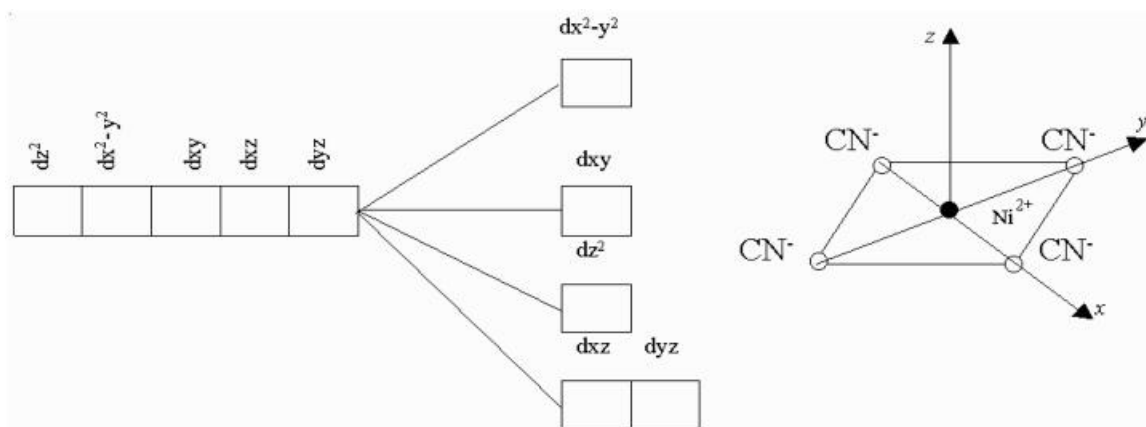


Рис. 32. Схема расщепления d -орбиталей в квадратном поле

Лиганды при квадратной координации располагаются по вершинам квадратов плоскости xy вокруг иона и расположены на осях x и y . Поэтому сильнее всего дестабилизирована орбиталь $d_{x^2-y^2}$. Остальные три орби-

тали имеют промежуточную устойчивость в зависимости от расстояния до лигандов. Наименьшее воздействие поля лигандов испытывает орбиталь d_{xy} , расположенная между осями x и y . Еще ниже по энергии располагается орбиталь d_{z^2} , которая воспринимает влияние поля лигандов только своим центральным ободком. Две другие орбитали d_{xz} и d_{yz} практически не испытывают влияния лигандов, так как они ориентированы вне плоскости их расположения.

Такое расположение d -орбиталей делает плоскоквадратный комплекс более конкурентноспособным по сравнению с тетраэдрическим при определенных условиях, определяемых заселением орбиталей электронами (рис. 33).

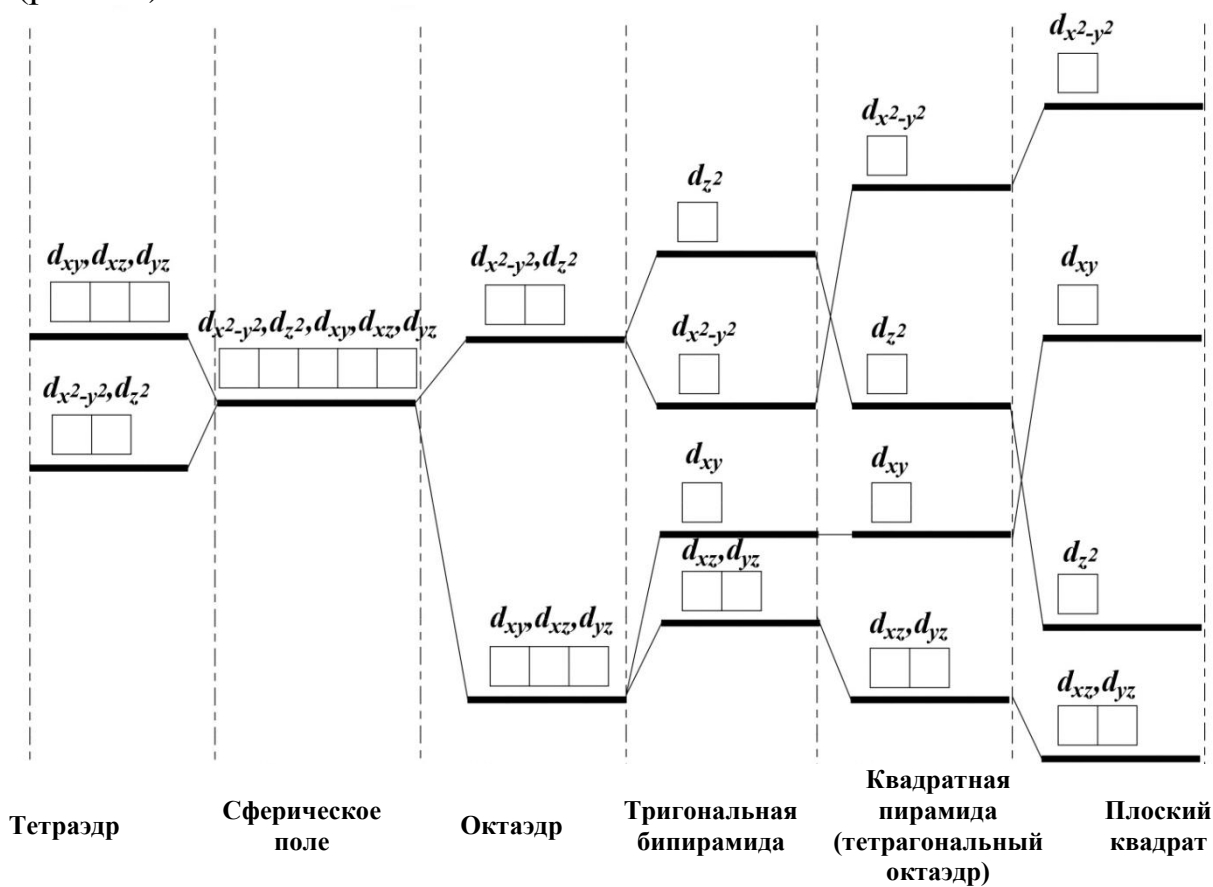


Рис. 33. Расщепление d -уровня кристаллическим полем разной симметрии

2.2.8. Эффект Яна – Теллера

Выше отмечалось, что расстояния металл-лиганд для низкоспиновых комплексов короче, чем для высокоспиновых. В известном смысле можно говорить о том, что ионные (ковалентные) радиусы для низкоспинового состояния меньше, и в соответствующих таблицах помечается, какому состоянию отвечает приведённая величина. Представим теперь ситуацию высокоспинового комплекса с конфигурацией d^4 (Cr^{2+} , Mn^{3+}) – при этом

один электрон может расположиться либо на орбитали $dx^2 - y^2$, либо на орбитали dz^2 . В первом случае электронная плотность окажется сконцентрированной в направлении четырех лигандов в плоскости xy , во втором — в направлении двух лигандов по оси z . Соответственно в первом случае два лиганда в направлении оси z будут связаны прочнее, чем четыре лиганда в плоскости xy (координация типа 2 + 4), во втором — будет иметь место обратная ситуация (координация типа 4 + 2). Произойдет *тетрагональное* искажение октаэдра (сжатие или удлинение по одной из осей четвертого порядка).

Аналогичные аргументы можно применить к конфигурации d^9 (Cu^{2+}) и низкоспиновой d^7 (например, комплекс $[\text{Co}(\text{CNPh})_6]^{2+}$). Для этих конфигураций тетрагональное искажение октаэдра является общим правилом.

Рассмотренную ситуацию можно описать и иным образом — появляющееся искажение октаэдра снимает вырождение орбиталей, при этом происходит дополнительная стабилизация одних и дестабилизация других. Например, растягивание октаэдра по оси z приводит к тому, что все орбитали, имеющие в своем составе z -компоненту, дополнительно стабилизируются. Деформация в плоскости xy оказывает противоположное действие. В результате искажения снимается вырождение орбиталей набора e_g , также и набор t_{2g} расщепляется на два подуровня.

Степень этого дополнительного расщепления трудно точно рассчитать, но в любом случае расщепление уровня e_g превышает такое для t_{2g} , и оба параметра значительно меньше величины $10Dq$. Рассмотренная простая физическая картина является частным случаем проявления эффекта Яна–Теллера первого порядка. В самом общем виде теорема Яна – Теллера утверждает, что нелинейная молекула в вырожденном состоянии подвергается искажению, которое приводит к понижению симметрии, снятию вырождения и понижению энергии.

2.3. Окраска комплексных соединений

Многие комплексные соединения в кристаллическом состоянии и в водном растворе отличаются яркой окраской (рис. 33). Так, водный раствор, содержащий катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, окрашен в интенсивно синий цвет, катионы $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ придают раствору фиолетовую окраску, а $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ — красную.

Преимуществом теории кристаллического поля является ее способность объяснить и предсказать окраску (цветность) комплексных соединений. Ту или иную окраску комплексов ТКП объясняет поглощением света комплексными соединениями, при котором происходит переход электронов в возбужденное состояние: с d -орбиталей t_{2g} на d -орбитали e_g в окта-

эдрических комплексах и с d -орбиталей e на d -орбитали t - в тетраэдрических. При этом поглощается квант света, энергия которого равна параметру расщепления $\Delta = h\nu$ (h – постоянная Планка, ν – частота колебаний).

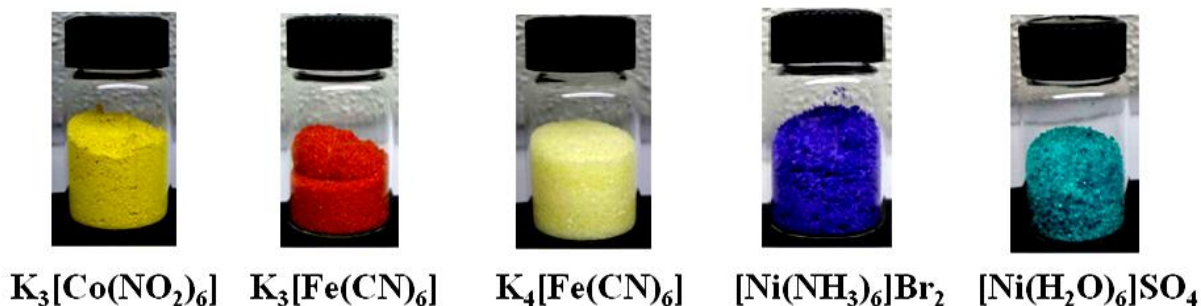


Рис. 33. Изменение окраски комплексов в зависимости от природы металла и лигандов

Таким образом, параметр расщепления связан с частотой колебания, а, следовательно, с длиной волны в максиме поглощения световых волн $\nu = \Delta/h$ и $\lambda = c/\nu$ (c – скорость света в вакууме).

Если известно расстояние между комплексообразователем и лигандами, определяемое рентгенографическим путем, то можно вычислить значение параметра расщепления Δ . Отсюда можно рассчитать значение поглощенной длины волны λ и, следовательно, предсказать окраску комплекса.

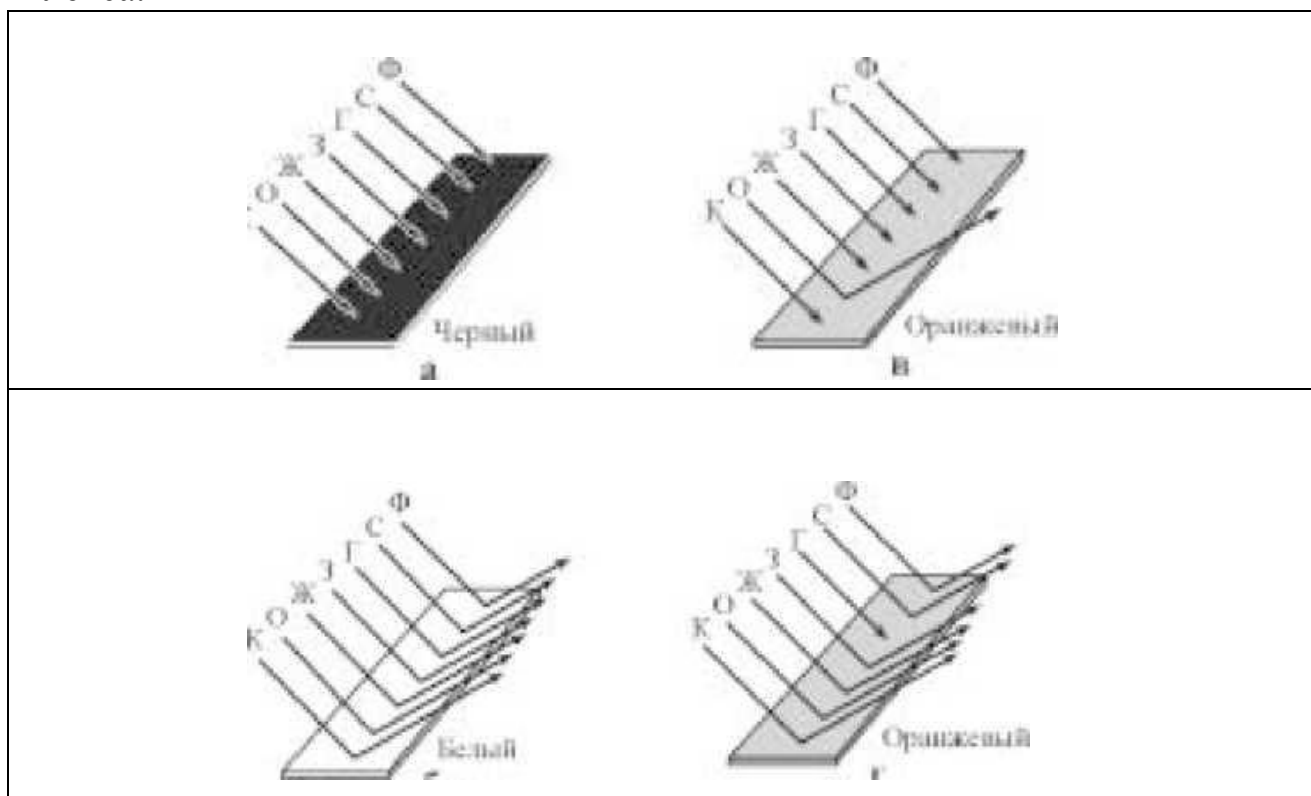


Рис. 34. Соотношение между окраской предмета и поглощением света его поверхностью

На рис. 34 показана связь между поглощением света комплексом и его окраской. Когда на образец какого-либо вещества попадает видимый свет, в наш глаз попадают отраженные от него лучи всех непоглощенных образцом длин волн. Если образец поглощает видимый свет всех длин волн, то лучи от него не отражаются и такой образец представляется нам черным (рис. 34, *a*). Если же образец поглощает все лучи, кроме оранжевых, то он кажется оранжевым (рис. 34, *в*). Возможен и другой вариант: образец поглощает только голубой цвет, а нам он представляется также оранжевым (рис. 34, *г*). Дело в том, что в этом случае в наш глаз попадают все лучи, кроме голубых, и они дают оранжевый цвет.

Таким образом, цвет раствора или кристаллов определяется частотой или длиной волны полос поглощения видимого света. Если поглощается определенная длина волны, то все другие длины волн спектра отражаются и их смешение задает определенный цвет комплексному соединению. На рис. 35 верхний ряд цветов отвечает поглощаемому цвету, а нижний ряд – цвет, который видит наблюдатель.

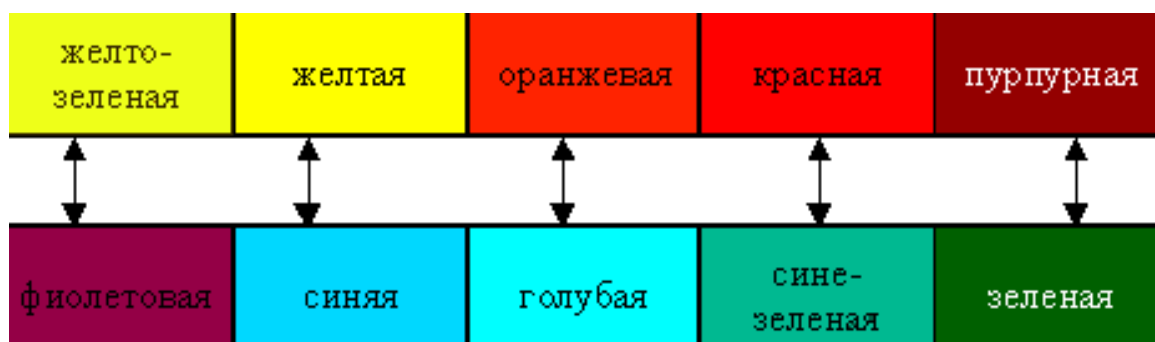
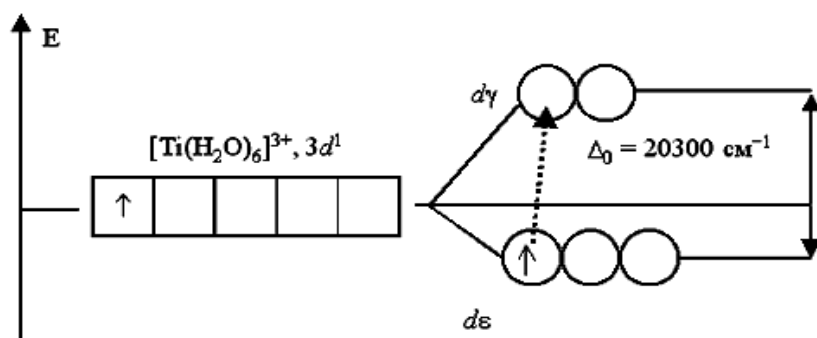


Рис. 35. Поглощаемый свет и окраска комплексов

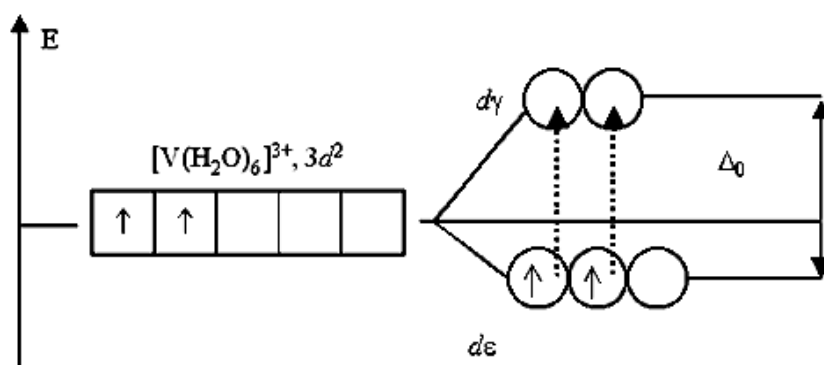
Более удобной для определения цвета комплексных соединений является круговая диаграмма, на которой, кроме цветов, отображены и длины волн, отвечающие тому или иному цвету. Схема позволяет понять, в какой цвет будет окрашен комплекс. Например, комплексное соединение поглощает свет в красной области спектра. Отраженные лучи от этого соединения содержат все длины волн, кроме красного диапазона, а это дает сине-зеленый, так называемый дополнительный цвет, который находится напротив красного диапазона. Если соединением поглощается желтый цвет, то будет синяя окраска комплекса и т.д.



Как отмечалось ранее, поглощение квантов света комплексами (например, имеющими октаэдрическое строение) объясняется взаимодействием света с электронами, находящимися на $d\varepsilon$ -подуровне (t_{2g}), сопровождаемое их переходом на вакантные орбитали $d\gamma$ -подуровня (e_g). Например, при пропускании света через водный раствор, содержащий катионы гексаакватитана(III) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, обнаруживается полоса поглощения света в желто-зеленой области спектра (20300 см^{-1}). Это связано с переходом единственного электрона комплексобразователя с $d\varepsilon$ -АО на $d\gamma$ -подуровень, поэтому раствор, содержащий $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, приобретает фиолетовый цвет (дополнительный к поглощенному желто-зеленому).



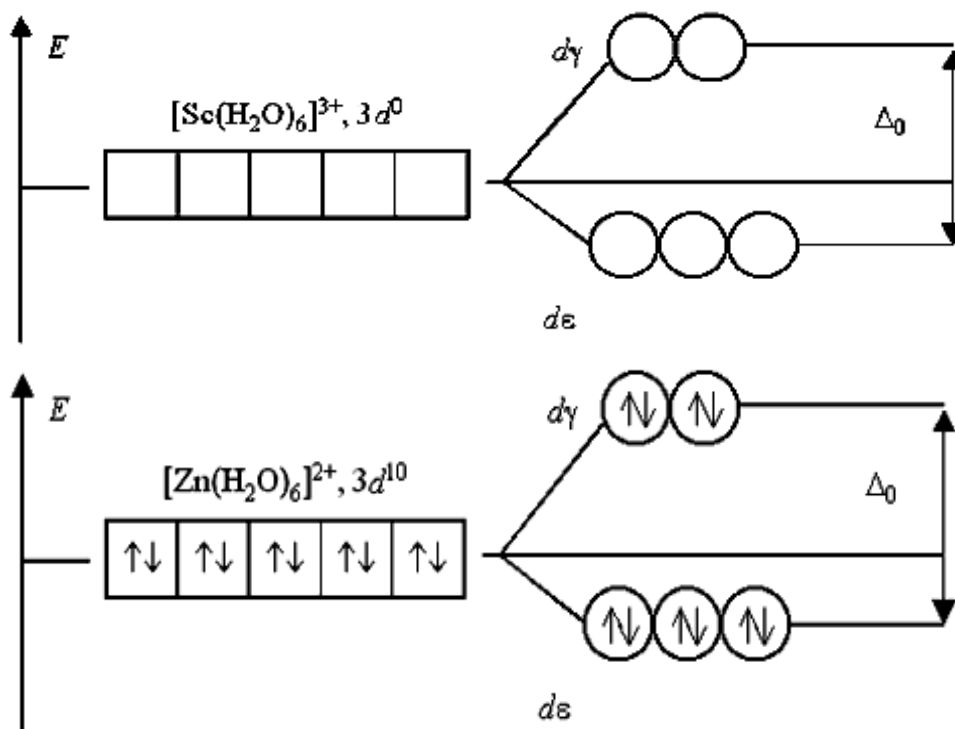
Раствор соли ванадия $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ имеет зеленый цвет. Это также обусловлено соответствующими переходами электронов при поглощении ими части энергии светового луча. В основном состоянии – при электронной конфигурации ванадия(III) $3d^2$ – два неспаренных электрона занимают $d\varepsilon$ -подуровень:



Существует всего два варианта перехода двух электронов на $d\gamma$ -подуровень: либо оба электрона занимают $d\gamma$ -АО, либо только один из них. Любые другие переходы электронов, связанные с уменьшением суммарного спина, запрещены.

Указанным переходам электронов, получивших избыточную энергию, соответствует полоса поглощения около 400 нм в спектре поглощения раствора хлорида гексаакваванадия(III). Поглощение пурпурно-фиолетовой области спектра дает дополнительный цвет раствора – ярко-зеленый.

Если комплексообразователь имеет электронную конфигурацию d^0 или d^{10} , то переходы электронов с $d\varepsilon$ - на $d\gamma$ -подуровень (или наоборот) невозможны либо из-за отсутствия электронов, либо из-за отсутствия вакантных орбиталей. Поэтому растворы комплексов с такими комплексообразователями, как Sc(III), Cu(I), Zn(II), Cd(II) и т.п., не поглощают энергии в видимой части спектра и кажутся бесцветными:



Избирательность поглощения света зависит не только от комплексообразователя и степени его окисления, но и от вида лигандов. При замене в комплексном соединении слабых лигандов на лиганды, создающие сильное электростатическое поле, наблюдается увеличение параметра расщепления, а, следовательно, и доли энергии, поглощаемой электронами из проходящего света. Это приводит к уменьшению длины волны (или увеличению частоты) соответствующей полосы поглощения.

Так, водный раствор, содержащий катионы тетрааквамеди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, окрашен в голубой цвет, а раствор сульфата тетраамминмеди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ имеет интенсивно синюю окраску. Катион $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ окрашен в желтый цвет (560-580 нм), а $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – в насыщенно красный (пурпурный) (620-800 нм). Это связано с тем, что NH_3 создает более сильное поле, чем H_2O , и поэтому параметр расщепления в первом случае будет больше. Это смещает спектр $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ в коротковолновую область, а спектр аквакомплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – в длинноволновую.

Таким образом, цвет комплексных соединений зависит от величины Δ , т.е. от силы лиганда, природы и заряда комплексообразователя.

Влияние параметра расщепления на цвет комплекса прослеживается также и на примере комплексов, в которых идет последовательное замещение лигандов, имеющих различные параметры расщепления: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – желтый; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ – розово-красный; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – пурпурный. Видно, что постепенное замещение лиганда сильного поля на лиганд слабого поля смещает спектр в длинноволновую область.

2.4. Магнитные свойства комплексных соединений

Кроме цветности, ТКП объясняет и магнитные свойства комплексных соединений. Парамагнитные комплексные соединения имеют хотя бы один неспаренный электрон, который имеет собственный магнитный момент и который при взаимодействии с внешним магнитным полем втягивается в него. У диамагнитных комплексов все электроны спарены, суммарный магнитный момент равен нулю, и они выталкиваются из внешнего поля.

Втягивание или выталкивание образца из магнитного поля можно измерить по изменению кажущегося веса образца во включенном магнитном поле на весах Гуи (рис. 36).

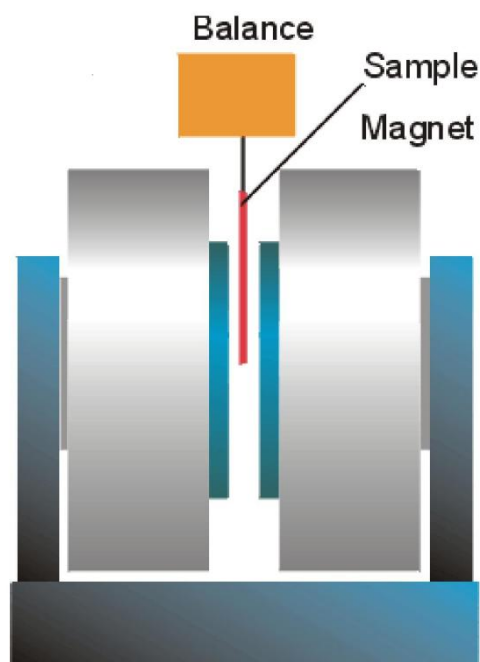


Рис. 36. Весы Гуи, использующиеся для измерения магнитной восприимчивости веществ

Наблюдаемое изменение кажущегося веса образца является суммарным эффектом от вклада парамагнитной составляющей неспаренных электронов и диамагнитной составляющей, присущей всем веществам. Если присутствуют неспаренные электроны, вклад парамагнитной составляющей обычно значительно больше, чем диамагнитной. Сила, действующая на образец, пропорциональна градиенту магнитного поля, поэтому образец, как правило, выступает из поля (он находится в градиенте поля). Измерения дают величину магнитной восприимчивости, которую необходимо скорректировать с учетом диамагнетизма путем измерения образцов с тем же количеством электронов, но не содержащих неспаренных электронов.

В современной технике для измерения магнитной восприимчивости применяют твердотельное устройство, известное как сверхпроводящее квантовое интерференционное устройство (SQUID, СКВИД). В нем используется квантование магнитного потока и свойство тока замыкаться в сверхпроводнике; последний, являясь частью контура, включает в себя слабопроводящую связь, через которую должны туннелировать электроны. Ток, текущий через замкнутый контур в магнитном поле, зависит от величины магнитного потока, и СКВИДы можно использовать в качестве очень чувствительных магнетометров.

В свободном атоме или ионе как орбитальный, так и спиновый угловые моменты приводят к возникновению магнитного момента и вносят вклад в парамагнетизм. Когда атом или ион являются частью комплекса,

то благодаря взаимодействию электронов центрального иона с их несферическим окружением орбитальный магнитный момент может быть исключен (говорят, что он «погашен»). Однако спиновый угловой момент электрона существует и вызывает **спиновый парамагнетизм**, характерный для многих комплексов *d*-металлов. Спиновый магнитный момент μ комплекса с суммарным квантовым числом S равен

$$\mu = 2\{S(S+1)\}^{1/2}\mu_B,$$

где μ_B – комбинация фундаментальных постоянных, известная как **магнетон Бора**:

$$\mu_B = e\hbar/2m_e.$$

Его величина составляет $9,247 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл. Поскольку каждый неспаренный электрон имеет спиновое квантовое число $1/2$, то $S = 1/2N$, где N – число неспаренных электронов; следовательно

$$\mu = \{N(N+2)\}^{1/2}\mu_B.$$

Магнитный момент комплексов *d*-элементов можно, как правило, выразить через число неспаренных электронов, которые они содержат. Значит, магнитные измерения можно использовать для того, чтобы отличить низкоспиновые комплексы от высокоспиновых. Например, измерения магнитных свойств *d*⁶-комплексов позволяют отличить высокоспиновую конфигурацию $t^4_{2g}e^2_g$ ($N=4$, $\mu=4,90 \mu_B$) от низкоспиновой t^6_{2g} ($S=0$, $\mu=0$).

В табл. 13 приведены рассчитанные значения спиновых моментов для электронных конфигураций $t^n_{2g}e^m_g$ и для сравнения экспериментальные величины для ряда *3d*-комплексов.

Таблица 13

Рассчетные и экспериментальные значения спиновых магнитных моментов некоторых ионов

Ион	N	S	μ, μ_B	
			Расчет	Эксперимент
Ti ³⁺	1	1/2	1,73	1,7-1,8
V ³⁺	2	1	2,83	2,7-2,9
Cr ³⁺	3	3/2	3,87	3,8
Mn ³⁺	4	2	4,90	4,8-4,9
Fe ³⁺	5	5/2	5,92	6,3

Для большинства *3d*-комплексов (и некоторых *4d*-комплексов) экспериментально определенные величины очень близки к вычисленным спиновым моментам. Таким образом, становится возможным определить число неспаренных электронов в комплексе и установить его основную электронную конфигурацию.

Например, комплекс $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ парамагнитен, его магнитный момент равен $6,3\mu_B$. Как видно из табл. 13, эта величина достаточно близка к величине, рассчитанной для пяти неспаренных электронов, что означает высокоспиновую конфигурацию $t^3_{2g}e^2_g$.

Интерпретация данных измерений магнитной восприимчивости иногда не столь проста, как можно предположить. Например, калиевая соль $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ имеет $\mu = 6,3\mu_B$, что находится между величинами для одного и двух неспаренных электронов ($1,73\mu_B$ и $2,8\mu_B$ соответственно). В этом случае спиновое приближение не работает и необходимо рассматривать вклад орбитального магнитного момента.

Чтобы существовал вклад орбитального углового момента и, значит, парамагнетизм заметно отличался от спиновой составляющей, центральный атом комплекса должен иметь незаполненную или наполовину заполненную орбиталь с энергией, близкой к энергии орбиталей, занятых неспаренными электронами. В этом случае электроны могут использовать свободную орбиталь, чтобы циркулировать в комплексе и, следовательно, породить орбитальный угловой момент и орбитальную составляющую общего магнитного момента комплекса (рис. 36). Приложенное поле может вызвать циркуляцию электронов в комплексе и, значит, создать орбитальный угловой момент, если в комплексе существует подходящая по симметрии орбиталь с низкой энергией. Эта диаграмма показывает путь, по которому может возникать циркуляция электрона при приложении внешнего поля в направлении, перпендикулярном плоскости xy (перпендикулярном плоскости страницы).

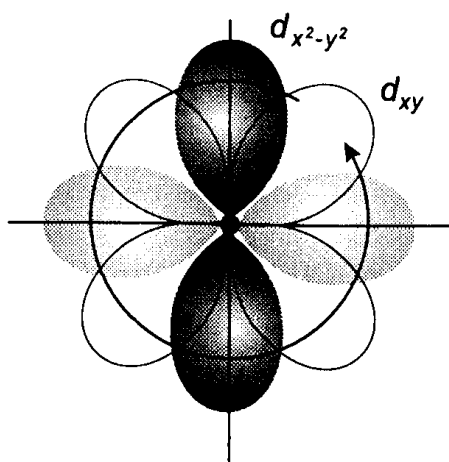


Рис. 37. Диаграмма возможного пути циркуляции электрона при приложении внешнего поля в направлении, перпендикулярном плоскости xy

Отклонения от спиновых величин, как правило, велики для низкоспиновых d^5 -комплексов и высокоспиновых $3d^6$ - и $3d^7$ -комплексов.

2.5.Метод молекулярных орбиталей

С физической точки зрения ТКП является приближенной теорией, которая учитывает только электростатическое взаимодействие между комплексообразователем и лигандами и не дает объяснения устойчивости комплексов с электронными конфигурациями центрального атома d^0 и d^{10} . Она хорошо объясняет магнитные свойства и окраску комплексов, но, практически, не способна объяснить наблюдаемую последовательность силы лигандов (спектрохимический ряд лигандов). Это во многом является следствием главного приближения этой теории: лиганды в ней представляются точечными бесструктурными зарядами. Если же расширить рамки этой теории, приняв во внимание орбитали лигандов, то удастся в большой степени объяснить последовательность спектрохимического ряда лигандов. Эта новая теория, которая в своих предельных случаях содержит как теорию валентных связей, так и теорию кристаллического поля, называется расширенным методом молекулярных орбиталей (теорией поля лигандов).

Сущность метода МО была раскрыта ранее и сводилась к тому, что молекулярные орбитали охватывают ядра всех атомов, входящих в молекулу, т.е. электроны, участвующие в образовании химических связей, могут находиться в любой точке объема молекулы. Основным методом расчета МО был метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО).

В первом приближении молекулярная орбиталь представляет собой линейную комбинацию (сложение и вычитание) атомных орбиталей. Поэтому говорят о методе МО ЛКАО (молекулярная орбиталь есть линейная комбинация атомных орбиталей), при которой из N АО образуется N МО (это основное положение метода).

Таким образом, число молекулярных орбиталей равно сумме взаимодействующих атомных орбиталей.

Молекулярным орбиталям, возникающим от сложения волновых функций атомных орбиталей, соответствует более низкая энергия, чем энергия исходных АО орбиталей. Такие МО имеют повышенную электронную плотность в пространстве между ядрами, способствует образованию химической связи и называются **связывающими**.

Молекулярным орбиталям, образовавшимся от вычитания волновых функций атомных орбиталей, соответствует более высокая энергия, чем в исходных атомных орбиталях. Электронная плотность в этом случае сконцентрирована за ядрами атомов, а между ними мала или равна нулю. Подобные МО энергетически менее выгодны, чем исходные АО, они приводят к ослаблению химической связи и называются **разрыхляющими**.

Электроны, занимающие связывающие и разрыхляющие орбитали, называют и обозначают соответственно связывающими (св) и разрыхляющими (разр).

Несвязывающие орбитали МО – это орбитали атома, содержащие неподеленные пары электронов, которые не изменяют своей энергии при образовании молекул.

Заполнение молекулярных орбиталей, как и атомных, происходит при соблюдении принципа Паули и правила Хунда по мере увеличения их энергии. Этот метод особенно широко используется применительно к комплексным соединениям.

Так, при конструировании молекулярных орбиталей в молекуле метана CH_4 было использовано представление о групповых орбиталях лигандов, по которому атомные орбитали лигандов (атомов водорода) объединялись в группы, с которыми взаимодействовали s - и p - атомные орбитали углерода. Этот принцип широко используется и в данном случае применительно к комплексным соединениям. Вся процедура сводится к следующему. Вначале комбинируются между собой атомные орбитали лигандов с образованием молекулярных орбиталей лигандов Φ :

$$\Phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots c_i\psi_i + \dots c_n\psi_n$$

где n – координационное число комплекса; ψ_i – атомные орбитали лигандов, которые принимают участие в образовании химических связей с комплексообразователем; c – коэффициенты, отражающие вклад каждой атомной орбитали в молекулярную орбиталь.

Затем вычисляют молекулярные орбитали всего комплексного соединения

$$\Psi = a\psi_k + b\Phi,$$

где ψ_k – атомные орбитали комплексообразователя, образующие химические связи с лигандами; a и b – коэффициенты, отражающие вклад ψ_k и Φ в делокализованную молекулярную орбиталь комплекса.

При этом учитывается симметрия атомных орбиталей. Так, молекулярная волновая функция лигандов Φ образуется только из атомных орбиталей лигандов, способных к образованию σ -связей с комплексообразователем. В свою очередь, сама функция Φ может линейно комбинироваться только с такими атомными орбиталями комплексообразователя ψ_k , которые также способны образовывать σ -связи с лигандами. В октаэдрических комплексах такими орбиталями комплексообразователя являются атомные волновые функции s , p_x , p_y , p_z , d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$. Орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} не направлены в сторону лигандов, σ -связей не образуют и остаются неиспользованными. В итоге электрон, находящийся на данной делокализованной молекулярной орбитали комплекса, может быть в любой точке молекулы, однако вблизи атомных ядер характер его движения прибли-

зительно такой же, как и в свободном атоме.

Следует также учитывать, что каждая орбиталь комплексообразователя с молекулярной орбиталью Φ лигандов образует две молекулярных орбитали комплексного соединения

$$\Psi = a\psi_k + b\Phi \text{ и } \Psi^* = a^*\psi_k + b^*\Phi.$$

Функция Ψ соответствует устойчивому состоянию (обладает меньшей энергией по сравнению с орбиталями комплексообразователя и лигандов). В этом случае получается выигрыш в энергии и такая молекулярная орбиталь является связывающей. Вторая функция Ψ^* соответствует неустойчивому состоянию с повышенной энергией и называется разрыхляющей орбиталью.

Математический аппарат метода МО позволяет получить следующие выражения для молекулярных орбиталей комплекса:

$$\Psi = \frac{\alpha\psi_k + \sqrt{(1-\alpha)^2} \times \Phi}{\sqrt{1+2\alpha\sqrt{1-\alpha^2}} \times s}, \quad \Psi^* = \frac{\sqrt{1-\alpha^2} \times \psi_k - \alpha \times \Phi}{\sqrt{1-2\alpha\sqrt{1-\alpha^2}} \times s},$$

где s – численная характеристика перекрытия орбитали комплексообразователя ψ_k с молекулярной орбиталью лигандов Φ (интеграл перекрытия); α – коэффициент, принимающий значения от нуля до единицы. Если его значение равно нулю, то связывающие электроны находятся полностью у лигандов (если $\alpha=0$, то $\Psi=\Phi$). Разрыхляющие электроны в этом случае находятся полностью у комплексообразователя (если $\alpha=0$, то $\Psi^*=\psi_k$). Следовательно, если $\alpha=0$, то образуется преимущественно ионная связь.

Если $\alpha^2=0,5$, то электроны могут с равной вероятностью находиться как у комплексообразователя, так и у любого лиганда. В этом случае образуется ковалентная связь. И, наконец, в случае $\alpha=1$ связь снова становится ионной, только связывающие электроны находятся полностью у комплексообразователя, а разрыхляющие – у лигандов.

Таким образом, метод молекулярных орбиталей может количественно охарактеризовать степень ионности или ковалентности химической связи в комплексе.

Описать построение МО для координационных соединений в общем виде достаточно сложно, поэтому рассмотрение метода МО проведем на конкретном примере – образование связей в октаэдрическом комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. В качестве базиса нужно использовать 15 орбиталей, 9 из которых – орбитали металла ($4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_z^2$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$) и шесть – лигандов, каждую из которых в данном примере можно рассматривать как гибридную орбиталь sp^3 -типа, или σ -орбиталь.

В октаэдрическом комплексе суммарное перекрытие d_{xy} , d_{xz} , d_{zy} -орбиталей металла и σ -орбиталей лиганда равно нулю, поскольку они обладают различными свойствами симметрии. На рис. 38 в качестве примера показано перекрытие d_{zy} -орбитали с σ -орбиталями лигандов.

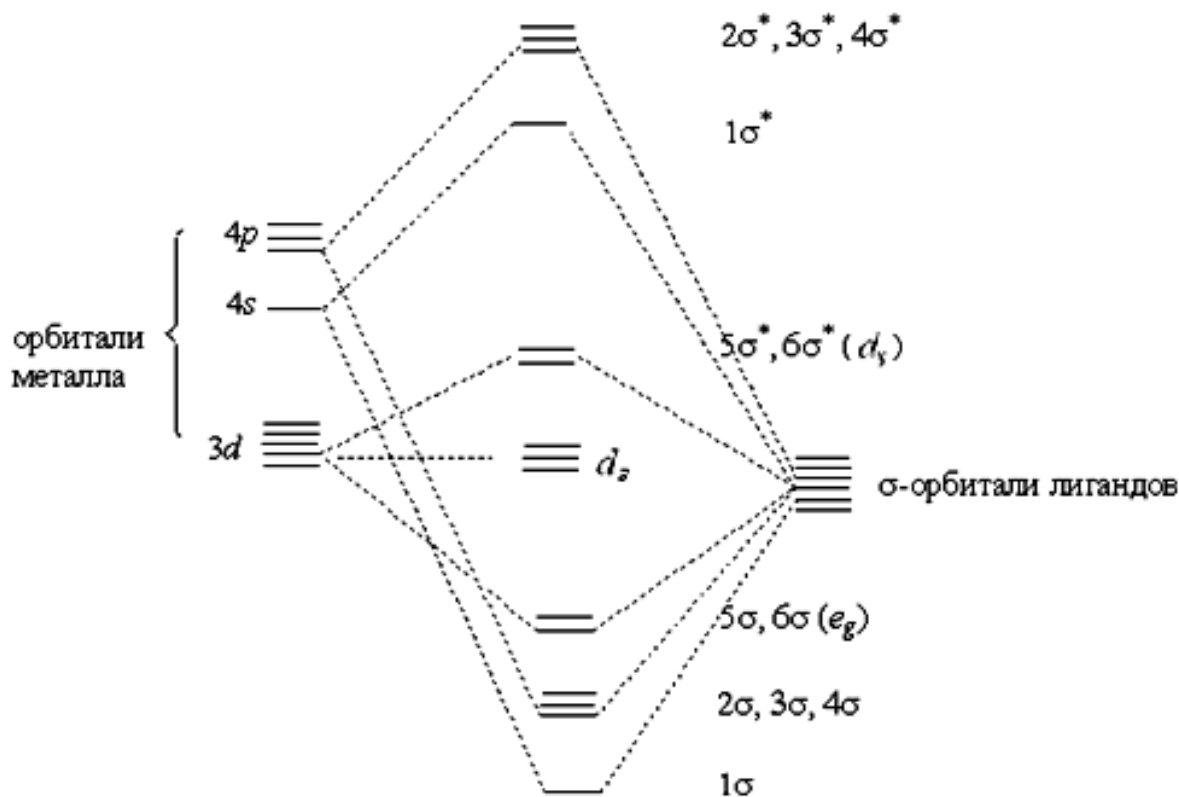


Рис. 38. Схематичное представление энергетической диаграммы молекулярных орбиталей для октаэдрического комплекса (без заполнения электронами)

Метод молекулярных орбиталей применительно к координационным соединениям позволяет более строго описать их электронное строение.

В качестве примеров высоко- и низкоспиновых комплексов рассмотрим четыре иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$, а также высокоспиновые комплексы $[\text{TiF}_6]^{2-}$ и $[\text{CrF}_6]^{3-}$.

Молекулярные орбитали для комплексов металлов значительно более сложны, чем для простых двухатомных молекул. На диаграммах МО для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$ можно обнаружить несколько хорошо известных особенностей (рис.39 и рис. 40). С левой стороны каждой энергетической диаграммы показаны 3d-, 4s- и 4p- атомные орбитали Co^{3+} . Атомные орбитали с более высокой и более низкой энергией нас не интересуют и на диаграмме они не показаны.

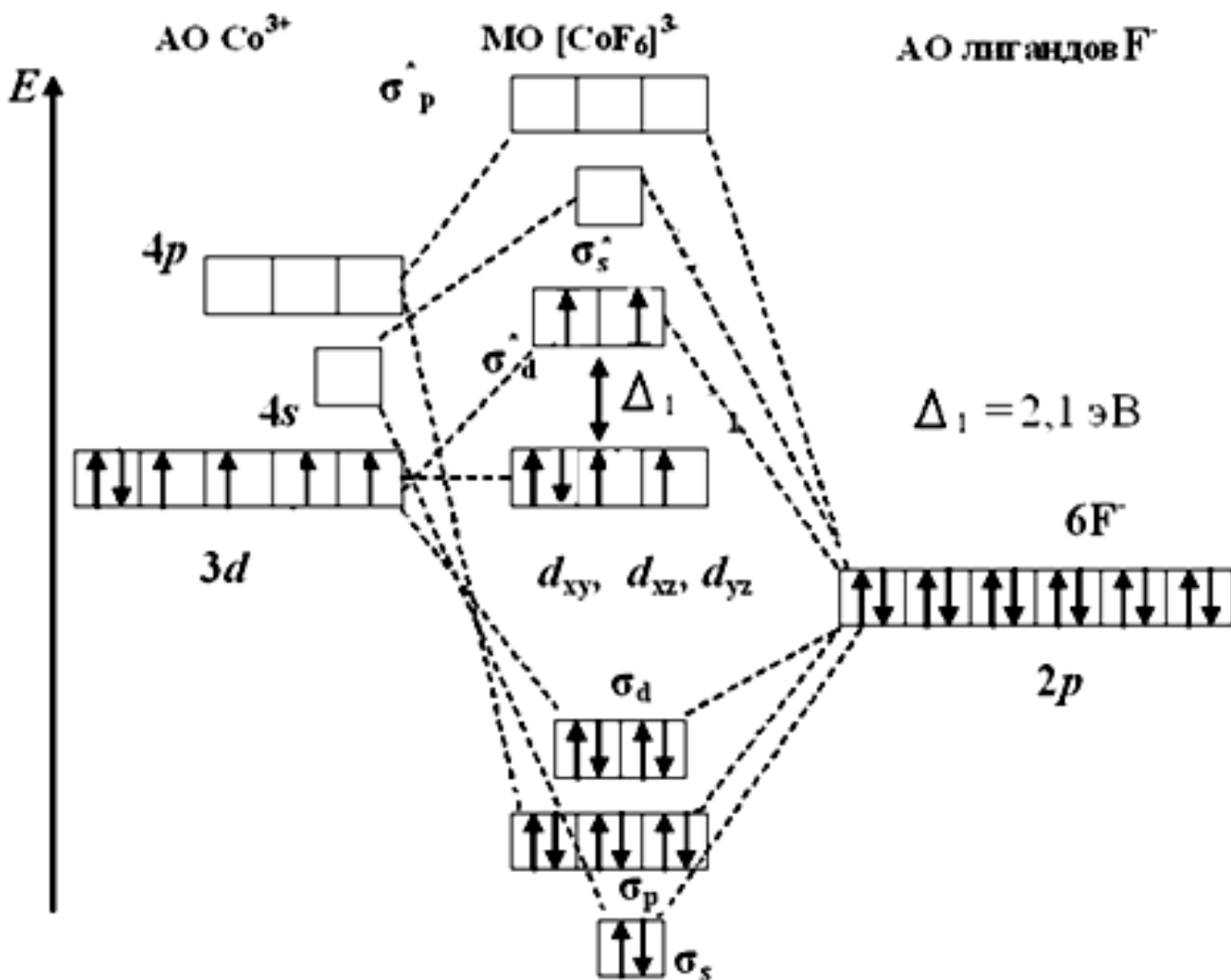


Рис. 39. Диаграмма уровней энергии МО высокоспинового комплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$

Из рис. 39 следует, что связывающие МО в октаэдрическом комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ расположены ниже, чем АО шести атомов фтора, которые имеют более высокую электроотрицательность, чем металл. По этой причине связь металл – лиганд носит ионный характер. Перекрытие орбиталей центрального иона и лигандов приводит к образованию шести связывающих и шести разрыхляющих МО.

Восемнадцать электронов центрального атома и лигандов, принимающих участие в образовании химической связи, располагаются на МО комплекса следующим образом: 12 электронов – на связывающих и четыре на несвязывающих, два электрона на разрыхляющих МО.

Таким образом, заполнение электронами в $[\text{CoF}_6]^{3-}$ происходит в соответствии с правилом Хунда, поэтому фторидный комплекс является высокоспиновым и парамагнитным.

При комплексообразовании кобальта с фторид-ионами система получила энергетический выигрыш вследствие расположения основной час-

ти электронов лигандов на более низко лежащих уровнях (связывающих орбиталях), чем до взаимодействия их с центральным ионом.

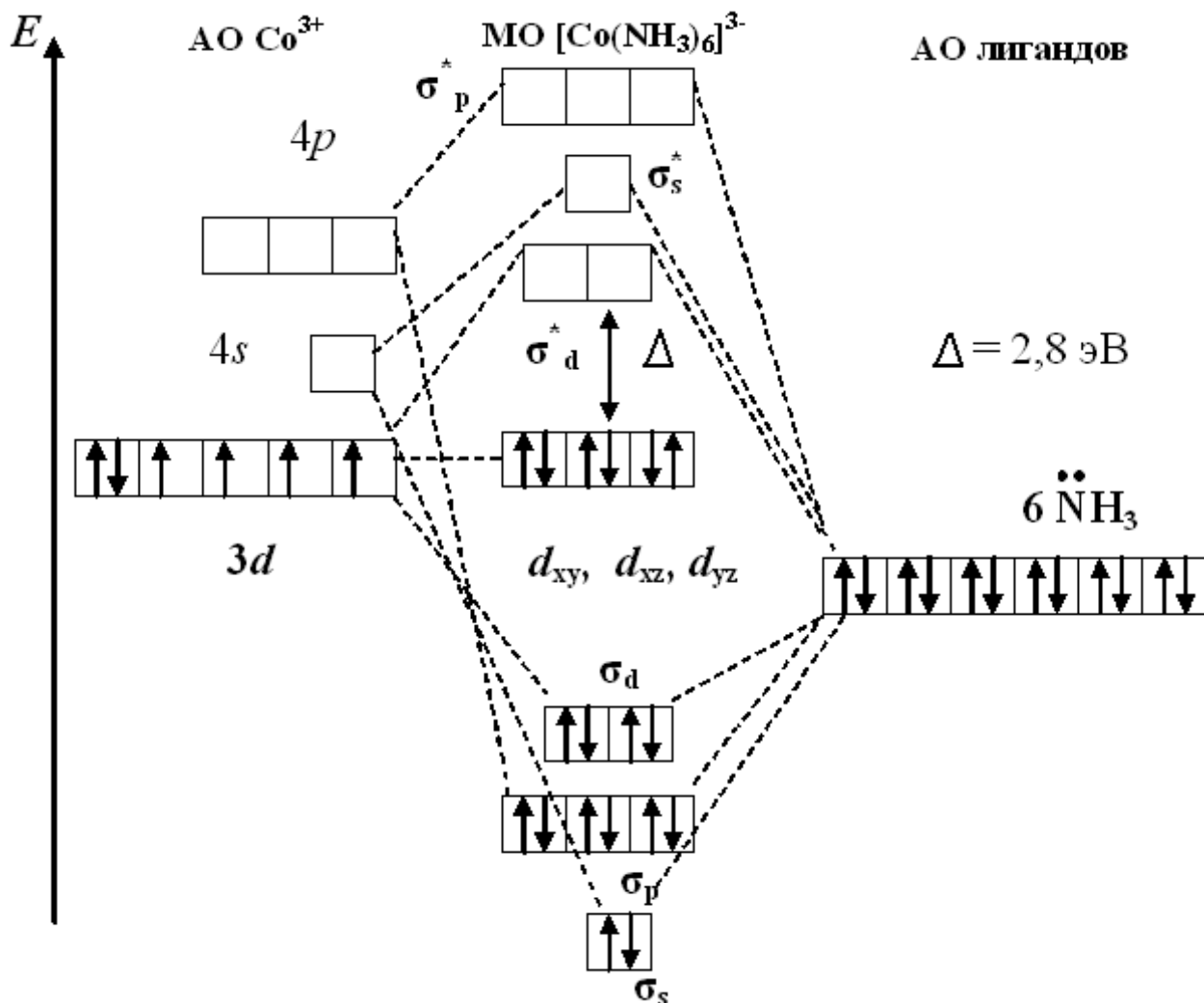


Рис. 40. Диаграмма уровней энергии МО низкоспинового комплекса [Co(NH₃)₆]³⁻

В комплексном ионе [Co(NH₃)₆]³⁻ аммиак является лигандом сильного поля (рис. 40). По этой причине электроны на несвязывающих молекулярных орбиталях d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} спариваются, образуя диамагнитный низкоспиновый комплекс с параметром расщепления $\Delta=2,8$ эВ, который больше, чем параметр расщепления высокоспинового парамагнитного комплекса [CoF₆]³⁻ ($\Delta=2,1$ эВ).

Схема образования МО низкоспинового, диамагнитного комплекса (все электроны на МО спарены) [Co(NH₃)₆]³⁻ представлена на рис.40. В точности такую же энергетическую диаграмму, за исключением абсолютной величины параметра расщепления, имеет и комплекс [Fe(CN₆)]⁴⁻.

Обсудим в рамках метода молекулярных орбиталей строение парамагнитного иона [CrF₆]³⁻ (рис. 41). В изолированном ионе Cr³⁺ на пяти d -орбиталях находятся три неспаренных электрона.

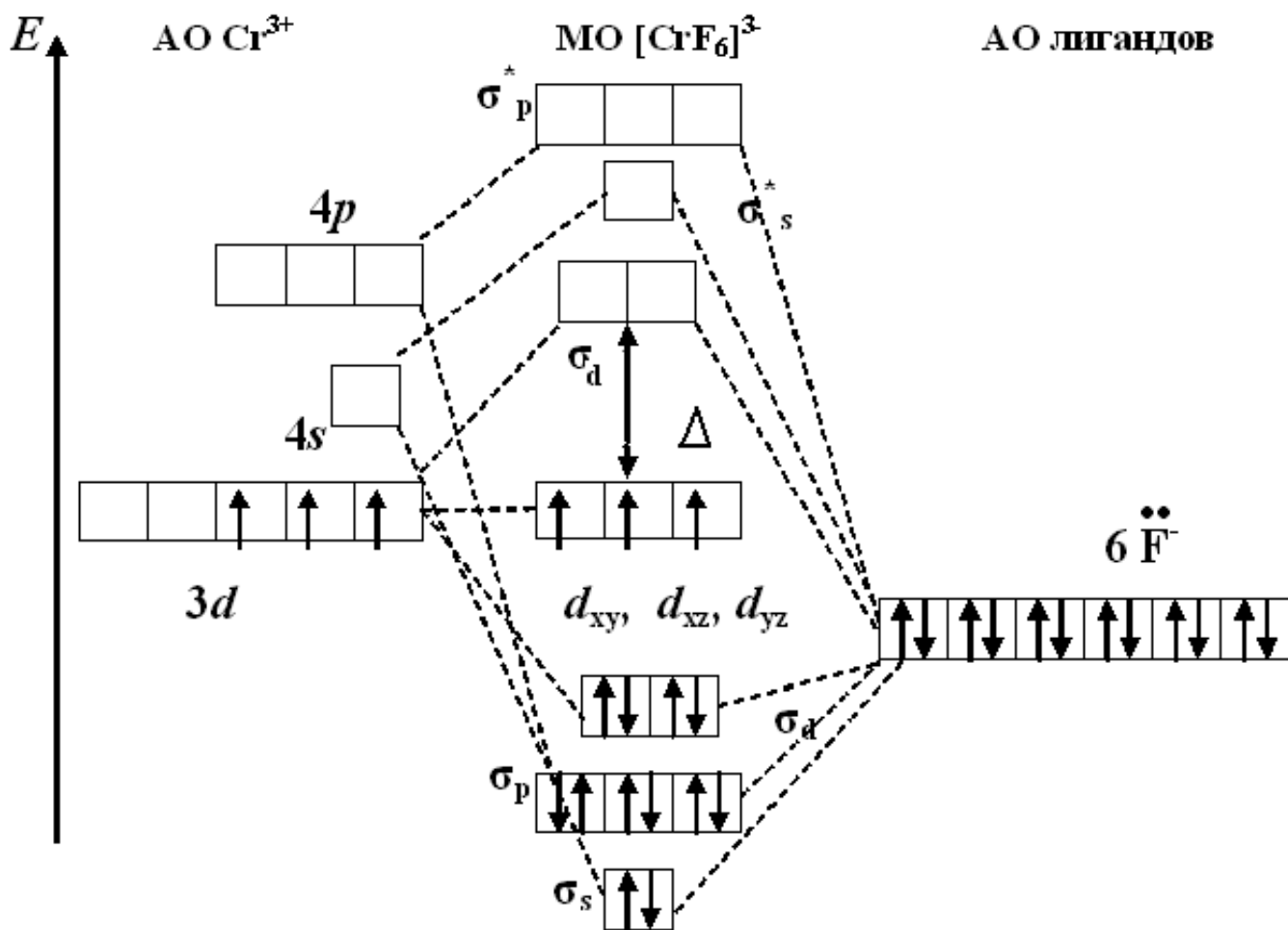


Рис. 41. Диаграмма уровней энергии МО комплекса $[\text{CrF}_6]^{3-}$

При образовании этого комплекса следует учитывать, что фтор более электроотрицателен и его атомные орбитали более устойчивы, чем АО иона хрома. По этой причине шесть пар электронов фтора располагаются на связывающих, более низких по энергии МО, а неспаренные d -электроны хрома остаются на несвязывающих МО, что делает комплекс парамагнитным.

Рассмотрим случай, когда ион переходного металла, например Ti^{4+} , не имеет электронов на $3d$ -, $4s$ - и $4p$ - подуровнях (рис. 42). Аналогичная картина будет наблюдаться и у комплексов, где в качестве комплексообразователя выступают катионы Zr^{4+} , Sc^{3+} , Y^{3+} и La^{3+} .

В данном случае d -металл находится в степени окисления, равной номеру группы, и имеет d^0 -несвязывающую электронную конфигурацию, или конфигурацию инертного газа.

Так как на d -орбиталях комплекса $[\text{TiF}_6]^{2-}$ по теории кристаллического поля полностью отсутствуют электроны, то ЭСКП этого комплексного иона равно нулю. По теории ТКП комплекс должен быть неустойчи-

вым. Однако он устойчив, что легко объясняется с позиций метода МО ЛКАО (см. рис. 41).

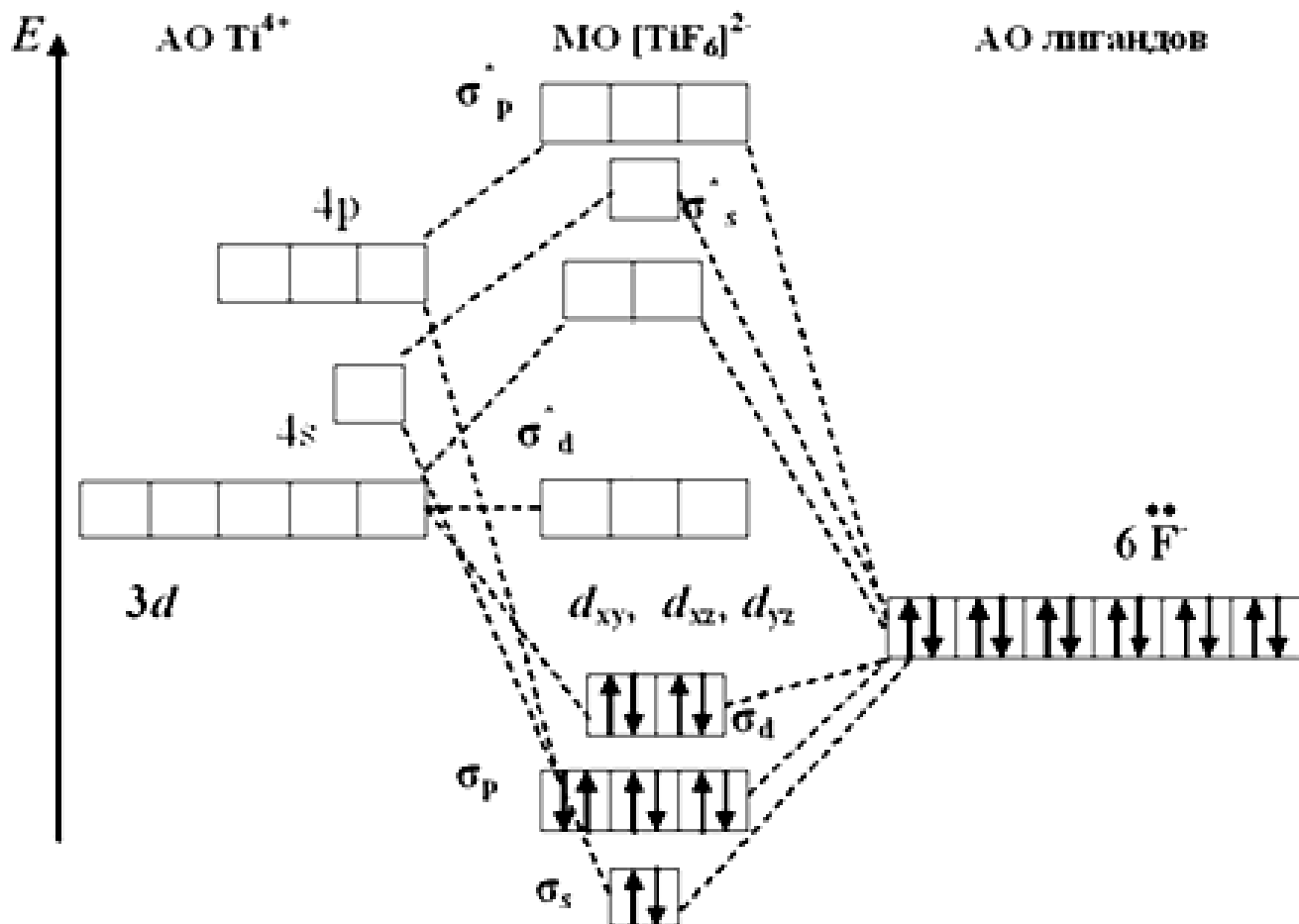


Рис. 42. Диаграмма уровней энергии МО диамагнитного комплекса $[\text{TiF}_6]^{2-}$

Несмотря на отсутствие валентных d -электронов у этих металлов ионы Ti^{4+} , Sc^{3+} , Y^{3+} и La^{3+} склонны к образованию комплексных соединений с несвязывающими d -орбиталями, которые хорошо видны на энергетической диаграмме октаэдрического комплекса $[\text{TiF}_6]^{2-}$ (рис. 42).

Из энергетической диаграммы комплекса $[\text{TiF}_6]^{2-}$ видно, что все связывающие орбитали заполнены электронами полностью, а разрыхляющие и несвязывающие орбитали не заселены электронами, что делает этот комплекс устойчивым. В качестве связывающих орбиталей комплекса выступают одна σ_s -, три σ_p - и две σ_d -орбитали, что соответствует sp^3d^2 -гибридизации.

Метод МО ЛКАО позволяет объяснить, как образуются связи в карбонилах металлов, например, в диамагнитном комплексе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (рис. 42). В этом соединении железо «нуль валентно».

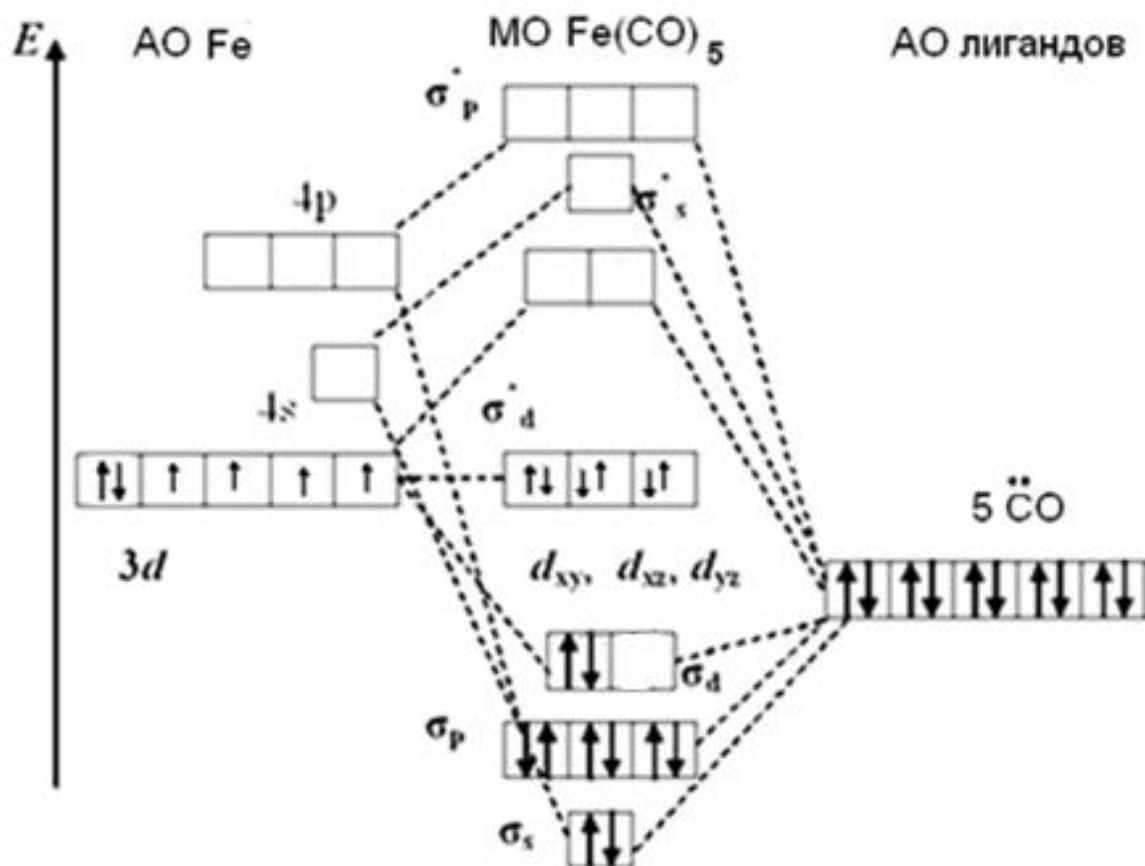


Рис. 43. Диаграмма уровней энергии МО комплекса $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Из рис. 43 видно, что уровни энергий МО $\text{Fe}(\text{CO})_5$ соответствуют устойчивому диамагнитному комплексу, так как на связывающих орбиталях находится 10 электронов и шесть – на несвязывающих, а две разрыхляющие орбитали остаются незаселенными электронами.

Одним из главных достоинств ММО в применении к комплексам является возможность объяснения спектрохимического ряда лигандов. Для этого нужно принять во внимание π -взаимодействие между несвязывающими молекулярными орбиталями (t_{2g}) с атомными орбиталями лигандов, имеющих симметрию π -типа относительно линии связи металл-лиганд. Кроме электронных пар лигандов, ориентированных в направлении σ -связи, у них остаются по две негибридизированные p -орбитали, ориентированные перпендикулярно линии связи металл – лиганд. Эти орбитали во многом определяют энергию расщепления Δ_o , а, следовательно, и объясняют расположение лигандов в спектрохимическом ряду.

На рис. 43 показано π -взаимодействие между одной из несвязывающих орбиталей комплексообразователя (например, d_{xy}) с четырьмя p -орбиталями лигандов, на которых находятся электронные пары. Если на d_{xy} орбитали комплексообразователя есть электроны, то, как видно из

рис. 43, возникают силы отталкивания между электронными парами лигандов и электронами на несвязывающей орбитали. В результате t_{2g} -орбитали становятся менее устойчивыми, их энергия повышается и энергия расщепления уменьшается. К числу таких лигандов относятся OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , которые являются лигандами слабого поля.

Описанный эффект называется π -взаимодействием лигандов с металлом, или $L \rightarrow M$ - π -взаимодействием.

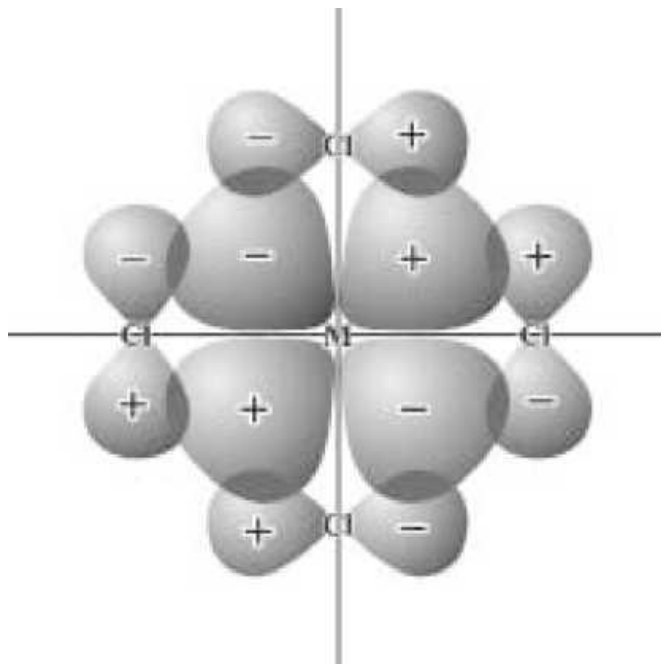


Рис. 44. Снижение энергии расщепления кристаллическим полем в результате π -взаимодействия металл-лиганды

По-другому ведут себя многоатомные лиганды со свободными орбиталями π -типа. Например, цианидный ион (рис. 45) имеет тройную связь, образованную одной связывающей молекулярной σ -орбиталью и двумя связывающими молекулярными π -орбиталями. На одной из связывающих π -молекулярных орбиталях (рис. 45, а) большая часть электронной плотности находится в межъядерном пространстве, а не в направлении комплексообразователя, поэтому дестабилизирующий эффект, подобный описанному ($L \rightarrow M$ - π -взаимодействие), оказывается небольшим. Разрыхляющая π^* -орбиталь (рис. 45, б) свободна от электронов, и электроны на t_{2g} -орбиталях комплексообразователя получают возможность частично переместиться (делокализоваться) на π^* -орбиталь лиганда (рис. 45, в). Этот эффект обратный по сравнению с $L \rightarrow M$ - π -взаимодействием, он стабилизирует t_{2g} -орбиталь, понижая ее энергию. В результате энергия расщепления повышается и данное π - взаимодействие металла с лигандом ($L \rightarrow M$ - π -взаимодействие) можно рассматривать как дативное π -взаимодействие. Лиганды, повышающие энергию расщепления, назы-

вают лигандами сильного поля. К ним относятся, например, CO , CN^- , NO_2^- .

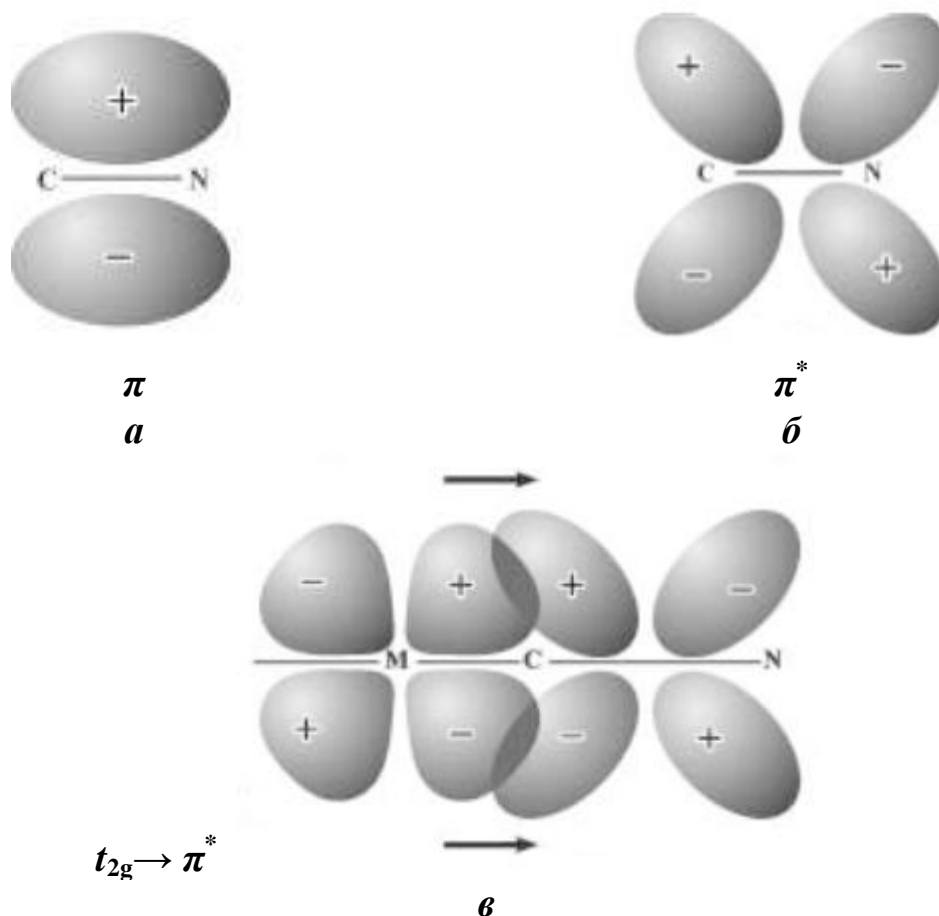


Рис. 45. Влияние π -связывания в цианокомплексах

Следовательно, одноатомные лиганды с неподеленными парами электронов являются лигандами слабого поля, потому что играют роль доноров электронов по отношению к t_{2g} -орбиталям комплексообразователя.

Молекулы и ионы, состоящие из нескольких атомов (CO , CN^-), относятся к лигандам сильного поля, так как их связывающие π -орбитали сконцентрированы внутри молекулы и не могут оказывать существенного $L \rightarrow M$ - π -взаимодействия, а свободные (вакантные) разрыхляющие π^* -орбитали лигандов направлены в сторону комплексообразователя (рис.45, в) и предоставляют свои орбитали для электронных пар металла-комплексообразователя (играют роль акцепторов электронов).

Природа металла также оказывает большое влияние на величину энергии расщепления. Переходным металлам (ионам) четвертого и пятого периодов соответствуют гораздо больший параметр расщепления, чем d -металлам третьего периода. По-видимому, валентные $4d$ - и $5d$ -орбитали иона металла образуют более прочные связи с лигандами, чем $3d$ -орбитали, но причины этого до конца не выяснены. Важным следствием

большого параметра расщепления у металлов 4 – 5 периодов является то, что соответствующие им комплексы имеют низкоспиновые основные состояния даже с такими слабыми лигандами, как Br ($[\text{RhBr}_6]^{3-}$).

Можно также отметить необычную устойчивость d^3 - и d^6 - конфигураций в комплексах с лигандами сильного поля (полузаполненные и полностью заполненные электронами t_{2g} - орбитали), а также устойчивость d^5 - и d^{10} -конфигураций в комплексах с лигандами слабого поля, где расщепление невелико и соблюдается правило Хунда при заполнении всех пяти d -орбиталей комплекса.

В рамках теории молекулярных орбиталей можно объяснить предпочтительную устойчивость плоскоквadrатных комплексов по сравнению с тетраэдрическими. Общеизвестно, что четыре отрицательно заряженных лиганда, благодаря силам отталкивания между ними, стараются занять тетраэдрическое положение, обеспечивающее максимальные расстояния между лигандами по сравнению с плоскоквadrатным расположением. Однако, на конкуренцию этих пространственных конфигураций оказывает влияние количество валентных электронов, заполняющих связывающие и разрыхляющие орбитали комплекса, что дает в каждом случае определенный выигрыш в энергии. На рис. 33 приведено энергетическое расположение d -орбиталей в комплексах различной конфигурации и при одинаковой силе лигандов.

Октаэдрическая структура комплексов является самой устойчивой, так как в этом случае образуется шесть связей комплексообразователя с лигандами. Поскольку в октаэдрическом комплексе на две связи больше, чем в плоскоквadrатном или тетраэдрическом, его устойчивость должна быть выше. Такая ситуация сохраняется при появлении на d -орбиталях от одного до шести электронов (все они попадают на три d -связывающие орбитали октаэдрического комплекса). Однако седьмой и восьмой электроны вынуждены заселять разрыхляющие орбитали (e_g), а при плоскоквadrатной координации – устойчивую орбиталь d_{xy} (рис. 33). Эта дополнительная устойчивость имеет решающее значение при конфигурации d^8 в случае большого расщепления, и такие комплексы обладают уже плоскоквadrатной конфигурацией.

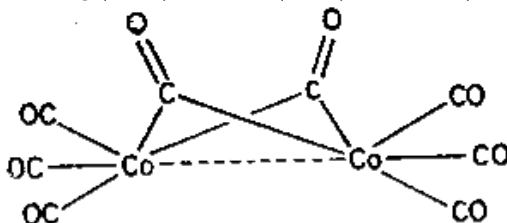
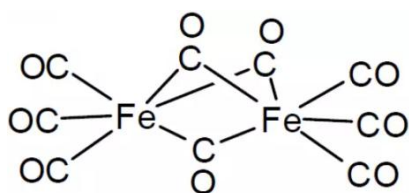
Как уже отмечалось, расщепление возрастает с порядковым номером комплексообразователя, поэтому комплексы Pd(II) и Pt(II) - (элементы 5 и 6-го периодов) обычно имеют плоскоквadrатную структуру, тогда как комплексы Ni(II) (4-й период), как правило, октаэдрические. Появление девятого и десятого d -электронов снова делает более устойчивой октаэдрическую координацию, так как эти электроны попадают на разрыхляющую ($d_{x^2-y^2}$) орбиталь плоскоквadrатного комплекса, поэтому шесть связей октаэдрического комплекса снова имеют решающее значение.

ГЛАВА 3. РАЗНОВИДНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Карбонильные соединения

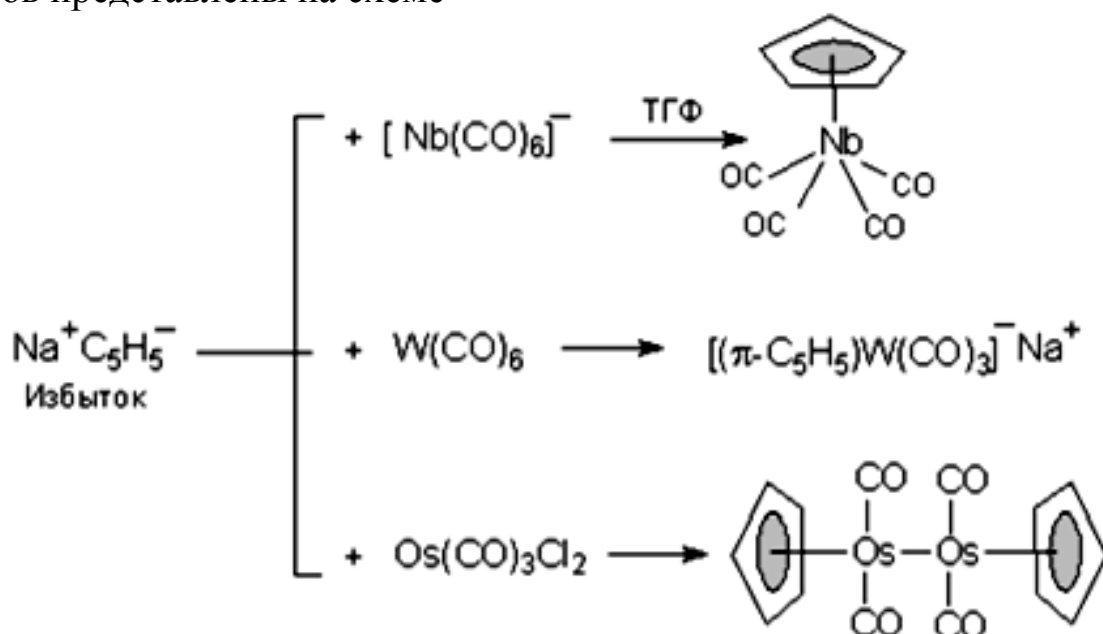
В карбонильных соединениях в качестве комплексообразователей чаще выступают нейтральные атомы *d*-элементов, например, в комплексах карбониллов: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Ru}(\text{CO})_2$.

Комплексы карбониллов могут иметь и мостиковое строение, например, соединения: $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ и др.



Для *d*-элементов известны полилигандные карбонилы: карбонилнитрозилов $[\text{M}(\text{CO})_x(\text{NO})_y]$, карбонилгалогениды $[\text{M}(\text{CO})_x\text{Hal}_{2y}]$, карбонилгидриды $[\text{M}(\text{CO})_x\text{H}_y]$, карбонил-металлоцены $[\text{M}(\text{CO})_x(\text{C}_5\text{H}_5)_y]$, в которых одна группа CO заменяется на два атома галогена, водорода и т.д.

Способы получения смешанных карбонил-металлоценовых комплексов представлены на схеме



Известны полиядерные карбонильные соединения, содержащие несколько атомов *d*-металла $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}][\text{Zr}(\text{CO})_4]$, а также смешанные карбонилы, например, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{Hg}$ и $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Zn}$.

Следует отметить, что не все *d*-металлы могут образовывать карбонильные комплексные соединения при обычных условиях (табл. 14).

Таблица 14

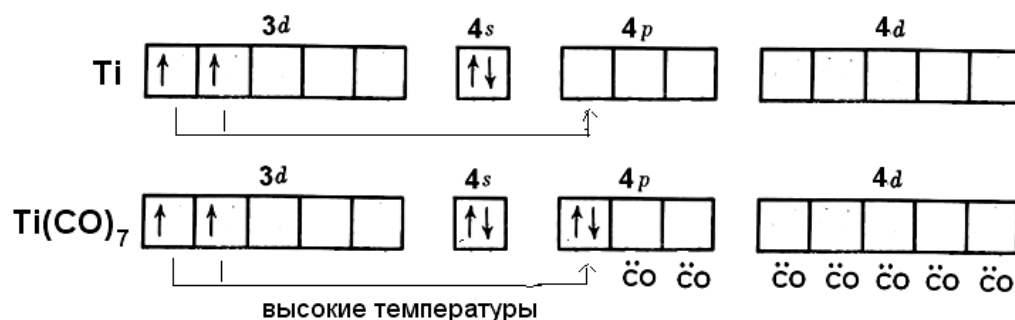
Переходные металлы, способные образовывать карбонильные комплексы

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

* – жирным шрифтом выделены элементы, образующие карбонилы

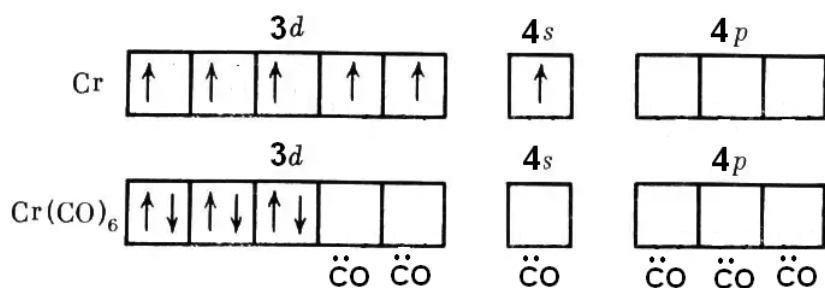
Попытки синтеза карбонилы титана, циркония и гафния при обычных температурах не увенчались успехом, но при нагревании до высоких температур (400 – 500 °C) $(n-1)$ d -электроны этих металлов переходят на более высокие по энергии орбитали, в результате чего металл оказывается в состоянии присоединять семь молекул оксида углерода с образованием комплексов $M(CO)_7$.

Электронная конфигурация у этих металлов при высоких температурах трансформируется следующим образом: $3d$ -электроны занимают $4p$ -орбиталь и спариваются, на семь вакантных орбиталей присоединяются молекулы CO:



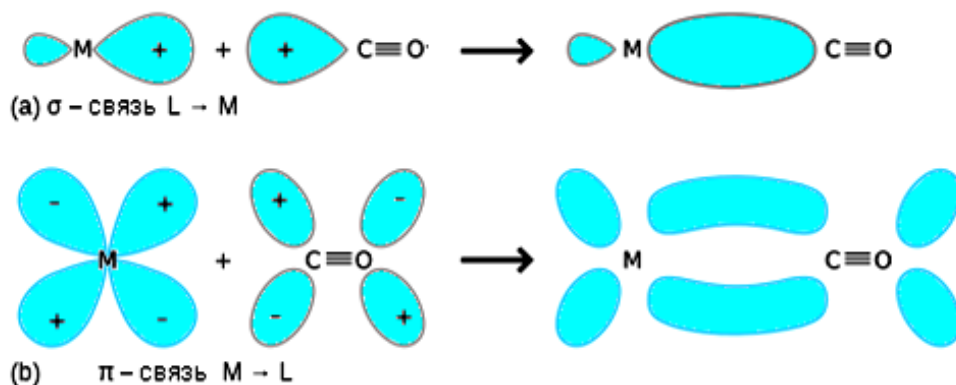
Карбонилы Pd, Pt, Cu, Ag, Au в виде нейтральных бинарных комплексов типа $[Cu(CO)_4][Co(CO)_4]$ были получены только в низкотемпературной инертной матрице при температурах жидкого азота (-196 °C). Это означает, что карбонильные комплексы этих металлов при обычных и пониженных температурах неустойчивы.

Оксид углерода является лигандом сильного поля, что приводит к спариванию электронов на p -орбиталях титана, циркония и гафния, а в случае хрома и молибдена спаривание происходит на $3d$ -и $4d$ -орбиталях хрома (0) и молибдена (0) соответственно одинаковым образом, так как их электронные конфигурации подобны $(n-1)d^5ns^1$:

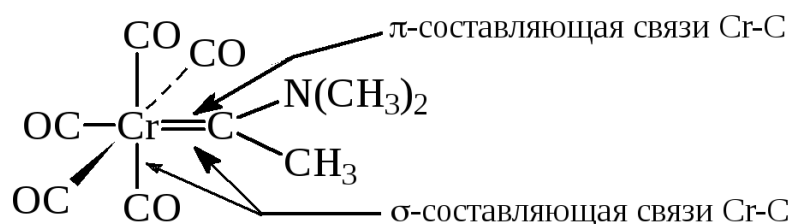


В методе молекулярных орбиталей считается, что при образовании карбонилы σ -связь возникает при перекрывании несвязывающей sp -гибридизированной орбитали с парой электронов на атоме углерода с d -, s - и p -орбиталями атома металла.

Две π -связи образуются при перекрывании заполненных d -орбиталей атома металла с двумя π -разрыхляющими орбиталями атома углерода в молекуле CO по схеме



В качестве примера образования σ - и π - связей с d -орбиталями комплексообразователя приведем комплекс хрома с карбеновыми лигандами



Если ориентировать лиганд CO по оси z , то σ - взаимодействие будет отвечать донированию неподделенной пары, локализованной на атоме углерода, на орбиталь d_{z^2} , а низколежащие вакантные разрыхляющие орбитали π_x^* и π_y^* могут акцептировать электронную плотность с заполненных орбиталей d_{xz} и d_{yz} (рис. 46).

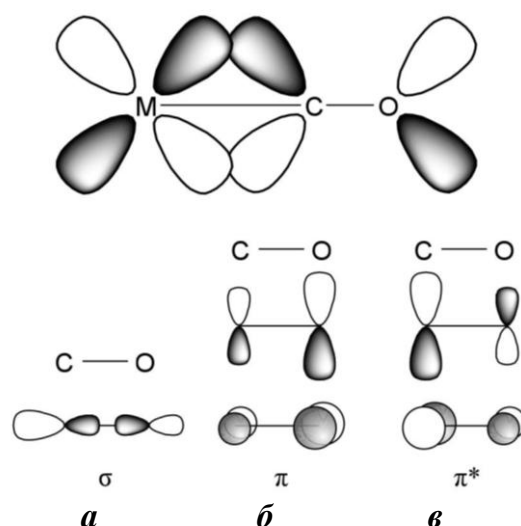


Рис. 46. Схема перекрывания электронных облаков при образовании связей в карбонильном комплексе:

a – σ -связь; *б*- π -связь; *в* – π^* -связь

В результате орбиталь d_{z^2} дестабилизируется, а орбитали d_{xz} и d_{yz} стабилизируются. Это приводит к тому, что длина связи C–O возрастает с 1,128 Å в свободном CO до 1,13–1,18 Å в координированных карбонилах. Связь M–C, напротив, укорачивается: в $[\text{CH}_3\text{-Mn}(\text{CO})_5]$ длина связи Mn–C равна 2,185 Å, а Mn–CO – 1,80 Å. Важно отметить, что обе компоненты связывания взаимно усиливают друг друга: подача электронной плотности на металл по σ -связи делает его более сильным донором электронной плотности для π -связывания, и наоборот.

Точное описание связывания CO с металлоцентром должно учитывать также возможность взаимодействия CO с M по π -донорному механизму: передачу электронной плотности от заполненных π_x и π_y орбиталей на соответствующие по симметрии орбитали d_{xz} и d_{yz} .

В какой степени необходимо учитывать возможный π -донорный характер CO? Как известно, взаимодействие атомных орбиталей пропорционально степени перекрывания разности их энергий. Математически это выражается $S^2/\Delta E$ (S – степень перекрывания АО, которая зависит от угла между орбиталями, ΔE – разность энергий орбиталей). Для металлов 3d-ряда энергия d -орбиталей равномерно уменьшается с –8,5 эВ (Sc) до –14,0 эВ (Cu). Энергии π CO и π^* CO равны 15,7 и –9,1 эВ соответственно. Для всех металлов от Sc до Mn разность в энергии разрыхляющей π^* -связи меньше, чем π -связывающей ($\Delta E\pi^* < \Delta E\pi$), и π -акцепторный характер координации CO должен преобладать для металлов начала переходных рядов. Для металлов конца ряда Fe, Co, Ni, Cu, наоборот, $\Delta E\pi^* > \Delta E\pi$, но при этом коэффициент при атоме углерода в π CO (0,37) существенно меньше, чем в π^* CO (0,66). Это приводит к отношению

$S\pi^*/S\pi = 1,78$, что перевешивает энергетический фактор и приводит к сохранению преимущественно π - акцепторного характера координации CO для остальных металлов $3d$ -ряда. Исключением является медь, у которой глуболежащие d -орбитали практически компенсируют оба типа π - взаимодействия.

Значения координационного числа центральных атомов в карбонильных комплексах можно определить, используя правило Сиджвика. В соответствии с этим правилом, при образовании комплексов вокруг металла создается устойчивая внешняя 18-электронная оболочка из s -, p - и d -электронов комплексообразователя и электронных пар лигандов. Например, атом железа (0) имеет конфигурацию $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ с восемью внешними валентными электронами. Для образования устойчивой 18-электронной конфигурации недостает $(18 - 8) = 10$ электронов. Эти 10 электронов (пяти электронных пар) центральный атом Fe^0 получает от пяти молекул CO, каждая из которых является донором одной электронной пары. Отсюда состав карбонильного комплекса железа – $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (пентакарбонилжелезо).

Аналогично атому никеля (0) с конфигурацией $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ до устойчивой конфигурации будет не хватать $(18 - 10) = 8$ электронов, и число карбонильных лигандов составит $8/2 = 4$. Формула комплекса – $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (тетракарбонилникель).

Таблица 15

Электронная конфигурация атомов металла и прогнозируемые формулы карбониллов

Металл	Электронная конфигурация металла	Число электронов, необходимое для достижения конфигурации благородного газа	Предполагаемая формула карбонила
Ti	$3d^2 4s^2 4p^0$	14 (7CO)	$\text{Ti}(\text{CO})_7$
Cr	$3d^5 4s^1 4p^0$	12(6CO)	$\text{Cr}(\text{CO})_6$
Fe	$3d^6 4s^2 4p^0$	10(5CO)	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
Ni	$3d^8 4s^2 4p^0$	8(4CO)	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
Os	$5d^6 4s^2$	10(5CO)	$\text{Pd}(\text{CO})_5$
Ru	$4d^7 4s^1$	10(5CO)	$\text{Ru}(\text{CO})_5$
W	$5d^4 4s^2$	12(6CO)	$\text{W}(\text{CO})_6$

Комплексы металлов типа d^{10} , например, $\text{Ni}(0)$, $\text{Pd}(0)$, $\text{Pt}(0)$ или Cu^{+1} , Ag^{+1} , Au^{+1} приобретают 18-электронную валентную оболочку вокруг металла путем присоединения только четырех CO-лигандов.

Более сложный для рассмотрения случай – карбонильный комплекс кобальта(0). Центральному атому Co^0 с электронной конфигурацией $3d^74s^2$ до устойчивой конфигурации будет не хватать $(18 - 9) = 9$ электронов. Число карбонильных лигандов в этом случае должно быть $9/2 = 4,5$.

Так как каждый карбонильный лиганд может передать атому кобальта только пару электронов, то вначале будет получаться неустойчивый комплексный радикал $[\cdot\text{Co}(\text{CO})_4]$, содержащий 17 электронов, в том числе один неспаренный электрон у атома кобальта.

В этом случае образование 18-электронной оболочки происходит путем димеризации – объединения двух радикалов с образованием связи металл – металл, и с получением комплекса состава $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$.

Помимо димеризации, образование устойчивой 18-электронной оболочки может быть достигнуто при образовании карбонильного комплексного иона. Например, ванадию(0) с электронной конфигурацией $3d^34s^2$ до устойчивой конфигурации будет не хватать $(18 - 5) = 13$ электронов. Карбонильные лиганды передадут атому ванадия $6 \times 2 = 12$ электронов, получится неустойчивый парамагнитный комплекс – радикал состава $[\cdot\text{V}(\text{CO})_6]$, содержащий 17 электронов. Упрочнение комплекса за счет превращения электронной оболочки в 18-электронную будет достигаться превращением ванадия(0) в ванадий(-1) при образовании, например, гексакарбонилванадата(I) калия состава $\text{K}[\text{V}(\text{CO})_6]$.

p-элементы не образуют карбонильных соединений за исключением карбониллов смешанного типа с другими металлами.

Щелочные и щелочноземельные металлы образуют карбонилы типа $\text{Li}_2(\text{CO})_2$, K_2CO , KCO , $\text{K}_2(\text{CO})_2$, $\text{Na}_2(\text{CO})_2$, $\text{Sr}(\text{CO})_2$, $\text{Ba}(\text{CO})_2$. Карбонилы щелочных металлов неустойчивы на воздухе (воспламеняются) и существуют только в атмосфере CO.

Получение карбониллов металлов, находящихся в подгруппе Zn ($nd^{10}(n+1)s^2$), маловероятно из-за устойчивости конфигурации nd^{10} и возможности, например, у цинка гибридизации в конфигурацию sp^3 .

Таким образом, ионы переходных металлов имеют значительно больше возможностей образования карбонильных комплексов, чем *s*- и *p*-элементы.

3.2. Сэндвичевые и π - структуры в комплексных соединениях

Особый интерес представляют так называемые π -комплексы переходных металлов с ароматическими молекулами или молекулами сопряжёнными связями в качестве лигандов (этиленом, циклопентадиенилом, бензолом и др.) типа ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, дибензолхрома $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, тет-

рациклопентадиенила титана $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ и др. Это так называемые металлоцены, которые получены для большинства d -элементов.

Рентгеновское исследование показало, что молекула ферроцена имеет «сэндвичевую» структуру, в которой ион Fe^{2+} размещается между двумя циклопентадиенильными кольцами и имеет конфигурацию пентагональной антипризмы (рис. 47,*a*).

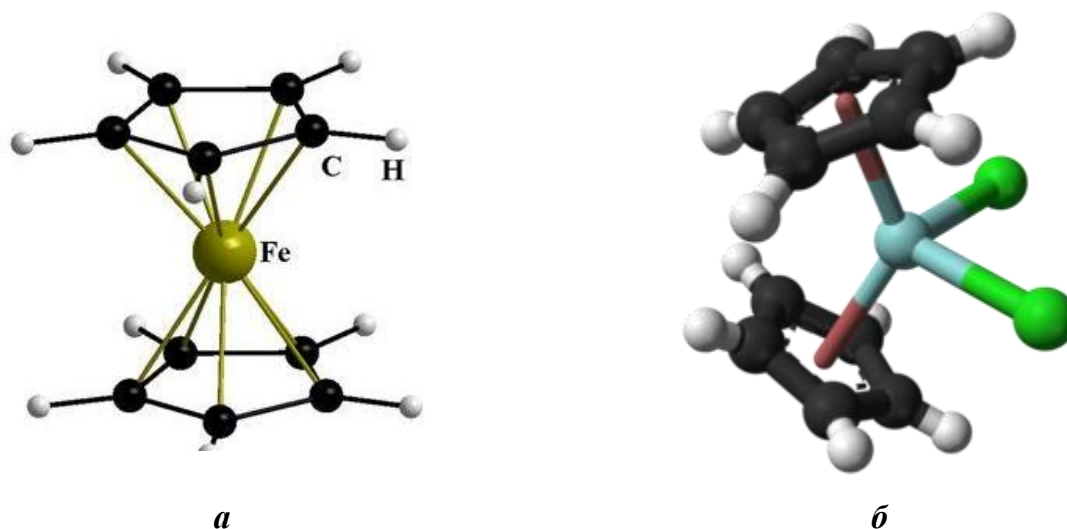
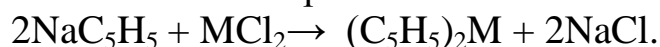


Рис. 47. Сэндвичевые структуры:

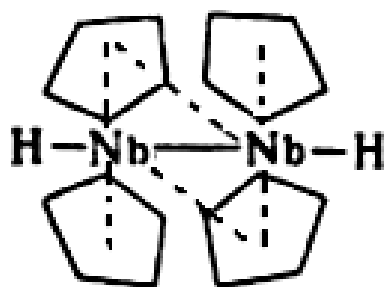
a - дициклопентадиенил железа $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$; *б* - дихлоридцирконоцена $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$

Иногда в структуру металлоцена входит металл с большим зарядом, например, цирконий +4. Чтобы уравновесить этот заряд, цирконий связывается с двумя ионами хлора, каждый из которых обладает зарядом -1, так получается электронейтральное соединение – дихлоридцирконоцена (рис. 47,*б*).

Металлоцены получают взаимодействием циклопентадиенилов щелочных металлов с солями металлов при кипячении в ТГФ:



Металлоцены элементов начала больших периодов электронодефицитны и очень неустойчивы к окислению и нагреванию. Так, ниобоцен, полученный только в растворе, при комнатной температуре быстро превращается в биядерный комплекс



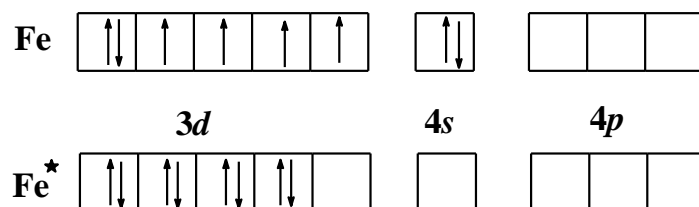
Если ион металла в молекуле металлоцена имеет электронную оболочку благородного газа (в ферроцене, рутеноцене и осмоцене), то такие соединения довольно устойчивы, выдерживают нагревание до 400 °С и не подвержены окислению на воздухе.

В отличие от комплексов типа $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ или $\text{Cr}(\text{CO})_6$, где центральный атом осуществляет связь с лигандом через один донорный атом лиганда (N, O и т.д.), в π -комплексах атомы Fe, Cr, Ti и других взаимодействуют совершенно одинаково со всеми атомами углерода каждого ароматического кольца.

Непригодность классической валентности и координационных чисел в металлоценах очевидна. Для этого класса соединений потребовались представления о делокализованной («групповой») валентности, характеризующей всю совокупность атомов углерода в ароматическом кольце. Так как π -электроны в ферроцене или дибензолхроме делокализованы по всему кольцу, то атом металла симметрично связан с кольцом одной ковалентной связью, а не с каким-либо отдельным атомом углерода в нем.

Комплексы сэндвичевого типа образуют многие другие ароматические кольцевые системы: бензол, инден, пиррол и др. Эти ненасыщенные органические молекулы имеют сильное поле лигандов, что очень важно для стабилизации σ -связей металл-углерод. Это предотвращает их разложение с образованием высокорекреационных радикалов типа $\cdot\text{C}_5\text{H}_5$.

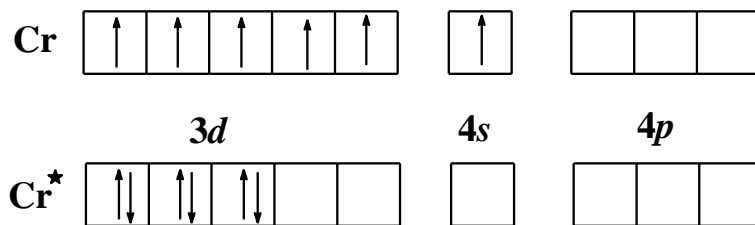
Железо(0) за счет сильного поля лиганда способно образовывать пять свободных орбиталей (одна 3*d*-, одна 4*s*- и три 4*p*-орбитали), которые взаимодействуют с π -связями циклопентадиенила, образуя ферроцен:



Ферроцен довольно прочное соединение, имеющее удивительно высокую температуру разложения > 500 °С, и по этой причине используется в качестве термостойкого теплоносителя и присадки к минеральным маслам и топливу. Железо в ферроцене не удается обнаружить обычными хи-

мическими методами анализа, что свидетельствует о высокой прочности комплекса.

Атом хрома ($3d^5 4s^1$) за счет сильного поля лиганда может образовывать шесть свободных орбиталей (две $3d$ -, одна $4s$ - и три $4p$ -орбитали):



Эти свободные орбитали взаимодействуют с π -связями C_6H_6 , образуя дибензолхром $Cr(C_6H_6)_2$.

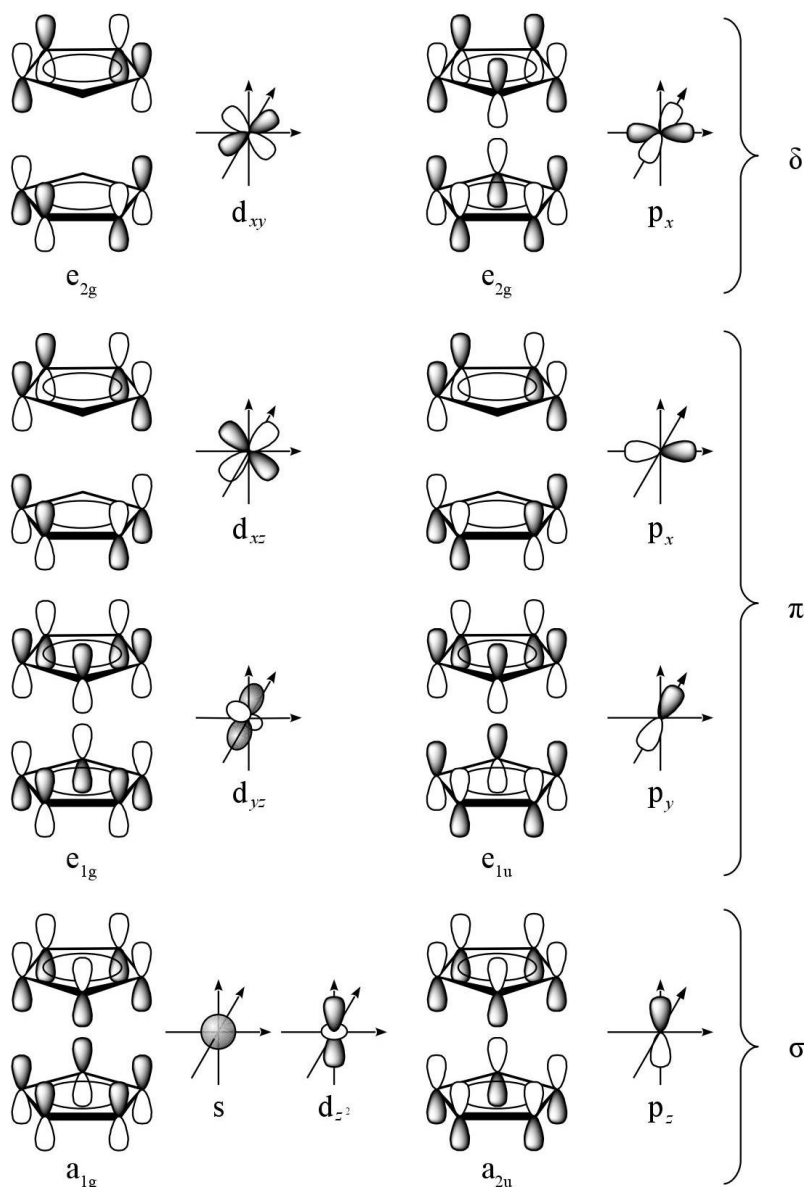


Рис. 48. Взаимодействия металл-лиганд при образовании циклопентадиенильных комплексов

Рассмотрим связывание металл – циклопентадиенильный лиганд в классических металлоценовых комплексах, в которых атом металла координирован симметрично двумя циклопентадиенильными лигандами $[(C_5H_5)_2M]$ (сокращенно Cr_2M). Описание связывания включает все валентные орбитали металла (s , p и d – 9 атомных орбиталей) и все пять π -орбиталей каждого из лигандов Cr . Орбитали двух лигандов Cr объединяются попарно с образованием приведенных по симметрии линейных комбинаций.

Из рис. 48 следует, что возможны три типа взаимодействий металл-лиганд: σ , π и δ . Из них наиболее важным является взаимодействие орбиталей s и p_x (σ -связывание), p_y , p_z , d_{yz} и d_{xz} (π -связывание) с подходящими по симметрии линейными комбинациями π -МО двух лигандов Cr . В результате образуется шесть связывающих и шесть разрыхляющих МО (рис. 49).

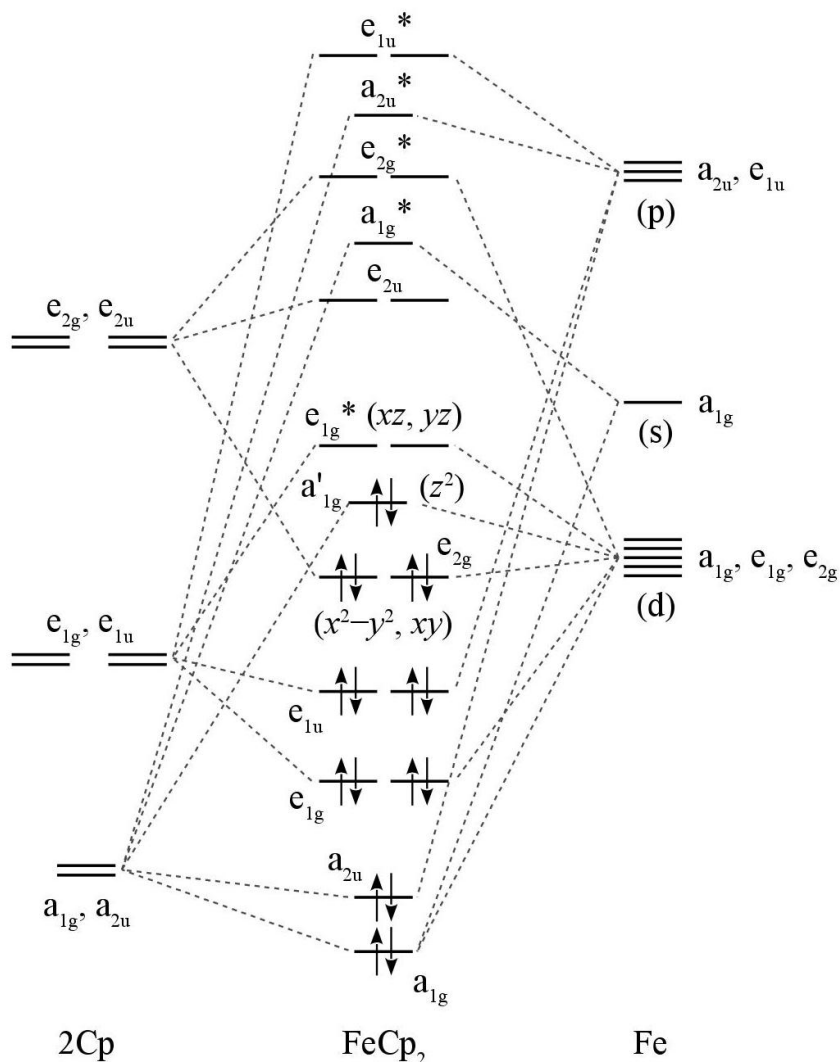


Рис. 49. Схема молекулярных орбиталей ферроцена

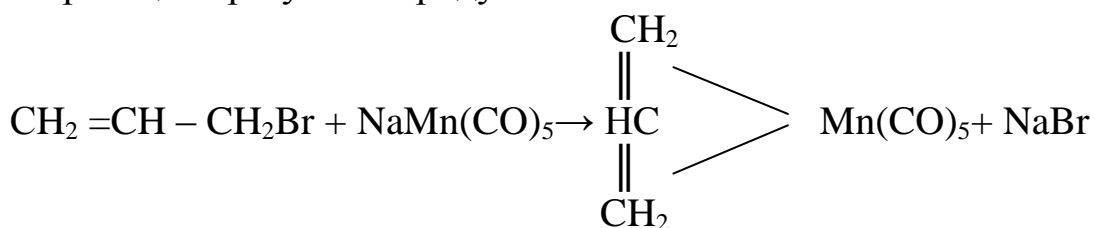
Формально это отвечает образованию шести связей, как в октаэдрическом комплексе, и каждый лиганд Cr можно рассматривать как занимающий три координационных места по одной из граней октаэдра.

Орбиталь d_{z^2} из-за её сложной природы даёт практически нулевое перекрывание и по энергии приблизительно соответствует исходной d -орбитали металла. Самым интересным является тот факт, что d -орбитали, лежащие в плоскости xy , а именно, d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$, стабилизируются образованием слабых δ -связей с комбинацией разрыхляющих орбиталей. Таким образом, связывание в Cr комплексах включает как π -донорную, так и π -акцепторную компоненты.

Из этой схемы следует, что наиболее устойчивые комплексы будут иметь 18 электронов, но возможно также образование 17- и 16-электронных комплексов. На практике известны (включая катионные формы) комплексы с числом электронов от 13 (Cr_2Ti^+) до 20 (Cr_2Ni). Их магнитные свойства (за небольшим исключением) хорошо описываются полученной схемой, из которой следует, что лиганды Cr – лиганды сильного поля.

Бис-циклопентадиенильные комплексы переходных металлов с аксиально-симметричной сэндвичевой структурой являются координационно-насыщенными и, как правило, не способны к координации дополнительных лигандов.

В качестве другого примера приведем образование π -комплексов металлов с линейными органическими молекулами, имеющими двойные связи. Так, при взаимодействии аллилбромиды с пентакарбонил натрия – марганца образуются продукты



Метод ядерного магнитного резонанса показал, что две концевые метиленовые группы в этом π -комплексе неразличимы. Соединения этого типа называют π -аллильными комплексами.

Этилен, пропилен и другие непредельные углеводороды образуют хорошо изученные комплексы с Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cu^+ и Ag^+ . Например, двухвалентная платина образует несколько комплексов с этиленом: $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] \cdot H_2O$, $[Pt(C_2H_4)Cl_2]$. Первый из них получен в 1827 г. датским химиком-органиком В.К.Цейзе и имеет структуру, представленную на рис.50.



Рис. 50. Структура комплексного иона $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$

Описание связывания в нём было дано только вначале 1950 годов Дьюаром и (независимо) Чаттом и Дункансоном. В этой модели принимается, что π -связывающая орбиталь этилена может перекрываться с одной из d -орбиталей металла по σ -типу, и одновременно π^* -орбиталь перекрывается с другой, подходящей по симметрии, орбиталью металла по π -типу. Такую пару орбиталей могут образовывать, например, орбитали d_{z^2} и d_{yz} . Молекула этилена ведёт себя как донор двух электронов и одновременно как π -акцептор, в итоге имеет место как отток электронной плотности с π -связывающей орбитали, так и её подача на π^* -орбиталь координированного алкена. В предельном случае происходит разрыв π -связи и формирование двух связей М–С, т. е., образование металлациклопропанового цикла.

Богатые электронами металлоцентры в низких степенях окисления ($\text{Ni}(0)$, $\text{Pd}(0)$, $\text{Pt}(0)$ (d^{10})) при координации олефинов с электроноакцепторными заместителями (CN , F) стремятся к образованию металлациклопропанов. Это особенно характерно для тетрацианэтилена. Различить два типа взаимодействия металл-олефин можно по структурным данным: в соли Цейзе длина связи $\text{C}=\text{C}$ ($1,37 \text{ \AA}$) лишь немного превышает длину связи $\text{C}=\text{C}$ в свободном этилене ($1,34 \text{ \AA}$), а в комплексе $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ она удлиняется до $1,43 \text{ \AA}$, что лежит практически посередине между значениями для двойной и одинарной связей. Частота валентных колебаний связи $\text{C}=\text{C}$ в ИК-спектре уменьшается более чем на 100 см^{-1} (в свободном этилене 1623 см^{-1}). Обратное донирование затрудняет свободное вращение относительно оси связывания М–олефин, поэтому измерение величины барьера вращения может быть использовано для оценки степени π -связывания (эта величина находится в пределах $41,9\text{--}104,8 \text{ кДж/моль}$).

Более того, предпочтительная ориентация олефина в координационной сфере определяется именно π -акцепторным взаимодействием таким образом, чтобы стабилизация подходящей по симметрии d -орбитали металла была бы наибольшей. В результате наиболее предпочтительным

расположением олефина в комплексах типа $[ML_2(C_2H_4)]$ оказывается компланарным с двумя другими лигандами.

3.3. Комплексы с молекулярным азотом

Координация молекулярного азота с переходными металлами представляет собой одну из наиболее новых и интригующих проблем современной химии комплексных соединений, которая берет начало с 60-х годов прошлого века. Это очень важная область исследований, так как в настоящее время фиксация атмосферного азота осуществляется через крайне энергоемкую реакцию синтеза аммиака. По этой причине любая возможность осуществить низкотемпературные реакции фиксации азота (фиксация N_2 с последующим разрывом его связей) будет являться большим прорывом в науке и технологии.

Молекула N_2 является одной из наиболее прочных среди гомоатомных молекул H_2 , O_2 , F_2 . Энергия диссоциации N_2 на два атома азота составляет 941,6 кДж/моль, что уступает только энергии связи в молекуле CO (1071 кДж/моль).

Молекулярный азот очень слабо взаимодействует с акцепторами типа BF_3 и способен образовывать более устойчивые системы (типа диазосоединений) с частицами, проявляющими как акцепторные, так и донорные свойства (CH_2 , CH , O).

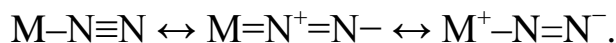
На поверхности некоторых металлов (Ni, Pd, Pt) азот образует комплексы с линейной конфигурацией фрагмента $M-N\equiv N$. С соединениями металлов Fe^{2+} , Ru^{2+} , Os^{2+} , Co^+ , Rh^+ , Ir^{2+} , Ni^0 в последнее время получено большое число устойчивых комплексов (нитрогенилов) также с линейной конфигурацией фрагмента $M-N\equiv N$. Кроме этого, известны динитрогенильные соединения $L_nM(N_2)_2$ и биядерные комплексы $M-N\equiv N-M$.

Молекула азота в нитрогенильных комплексах проявляет себя как π -акцепторный лиганд, поэтому донорные лиганды упрочняют связь $M-N_2$ в комплексе, а акцепторные – ослабляют.

Молекула азота N_2 изоэлектронна CO, но энергия неподеленной пары, локализованной на атоме азота, лежит ниже, чем на атоме углерода, поскольку электроотрицательность азота выше, чем углерода. Это приводит к более слабому перекрыванию и неэффективному σ -связыванию. Разрыхляющая π^* -орбиталь лежит ниже по энергии, чем у CO, что должно способствовать эффективному связыванию (благоприятный вклад ΔE). Однако, в отличие от CO, эта орбиталь имеет равные вклады от обоих атомов азота, что приводит к менее благоприятному, чем у CO, значению величины степени перекрывания S^2 . В итоге при координации N_2 π -акцепторное взаимодействие оказывается всё же преобладающим, по-

этому лишь металлы в низких степенях окисления образуют комплексы с N₂.

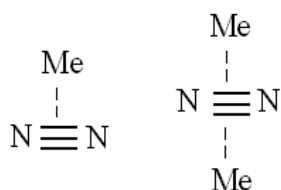
Перенос электронной плотности при комплексообразовании можно представить в виде набора предельных структур



Таким образом, координация N₂ приводит к поляризации молекулы настолько сильной, что терминальный атом азота приобретает отрицательный заряд и способность взаимодействовать с электрофилами (H⁺, R⁺, RCO⁺, R₃Si⁺) или координировать другие металлы, превращая координированный N₂ в мостиковый лиганд.

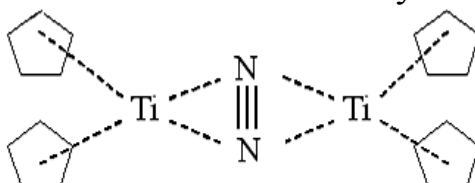
Таким образом, все комплексы с молекулярным азотом в подавляющем большинстве своем содержат линейные фрагменты Me-N≡N или Me-N≡N-Me, в которых молекула N₂ связана с переходными металлами VIII группы. В этих комплексах молекула N₂ не склонна к реакциям восстановления, кроме комплексов с титаном и другими элементами, содержащими небольшое число *d*-электронов (1e или 2e).

Строение комплексов Me-N≡N или Me-N≡N-Me подобно строению комплексов между переходными металлами и соединениями этилена.



В 1965 г. Аллен и Зеноф синтезировали первый комплекс, содержащий молекулярный азот [RuN₂(NH₃)₅]X₂, где X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻. В дальнейшем были синтезированы подобные комплексы с железом [FeN₂(PPh₃)₃H₂], осмием [OsN₂(NH₃)₅]Br, никелем [NiN₂(P(C₆H₁₁))₃]₂ и рядом других *d*-металлов.

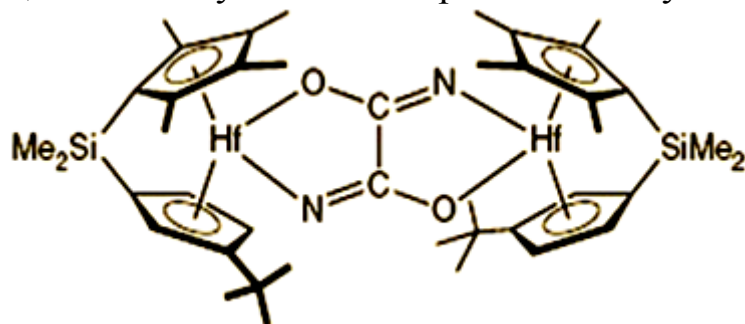
С титаном было выделено соединение [(C₅H₅)₂Ti]₂N₂, имеющее мостиковое строение, где в качестве мостика выступает молекула азота



Таким образом, многообразие ненасыщенных лигандов является не только особенностью углеводородных систем, а может быть присуще и другим, в том числе и азотным системам, содержащим π -связи.

Насколько плодотворным окажется направление исследований, связанных с низкотемпературной фиксацией молекулярного азота, покажет будущее.

В настоящее время разработан способ разрушения двух самых прочных химических связей – тройной связи в молекуле N_2 и тройной связи углерод-кислород в молекуле CO . Инициатором разрушения связей является комплекс гафния, способствующего внедрению молекулы CO в связь $N\equiv N$



Комплекс гафния достаточно активен для взаимодействия с азотом, при этом каждый атом молекулы N_2 связывается со «своим» атомом гафния. В результате комплексообразования кратность связи и прочность связи азот – азот уменьшается и энергия связи $N-N$ сравнивается с прочностью одинарной связи азот – азот.

Введение в систему, содержащую комплекс с разрыхленной связью азот – азот, монооксида углерода приводит к разрыву связи $N-N$ и образованию связи $C=N$, которая более прочная, чем связь $N-N$. Изменяя концентрацию CO в реакционной среде, можно синтезировать азотсодержащие органические соединения разного строения и состава при комнатных температурах.

3.4. Комплексы с кислородом и аналогами

Для молекулы кислорода O_2 координация сопровождается, как правило, полным переносом одного или двух электронов с металла на π^* -орбитали, поэтому конечным продуктом является супероксо- (O_2^-) или пероксокомплекс (O_2^{2-}).

Первый случай характерен для моноядерных комплексов; при этом угол $M-O-O$ существенно меньше 180° . Второй случай характерен для биядерных комплексов; группировка $M-O-O-M$ не является линейной. Координация по этиленовому типу ($M-\eta^2-O_2$) также известна и в большинстве случаев отвечает переносу двух электронов с образованием пероксокомплекса.

Изоэлектронными аналогами O_2 являются нитрозосоединения RNO , для которых тоже характерна η^2 -координация, например, существует пара аналогов $[(PPh_3)_2Pt(\eta^2-O_2)]$ и $[(PPh_3)_2Pt(\eta^2-PhNO)]$. В случае полного пере-

носа заряда анионы RNO^{2-} могут рассматриваться как дианионы гидроксиламинов RNHOH .

1,2-Диазены (азосоединения) также являются формальными аналогами O_2 и способны координироваться как по η^1 -, так и по η^2 -типу, но их координация, в отличие от координации O_2 , редко сопровождается восстановлением лиганда. Примерами η^2 -координации являются $[\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{PhNNPh})]$ и $[\text{((CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P})_3\text{Ni}(\text{PhNNPh})]$. Весьма вероятно, что первое соединение содержит дианион $(\text{PhNNPh})^{2-}$, который может рассматриваться как депротонированный гидразин PhNH-NHPh . Для комплекса $[\text{CrRe}(\text{CO})_2(\text{PhNNPh})]$ обе формы (η^1 и η^2) находятся в равновесии в растворе (связевая изомерия).

Для соединений с двойной связью $\text{P}=\text{P}$ и $\text{As}=\text{As}$ (дифосфены и диарсены: $\text{RP}=\text{PR}$ и $\text{RAs}=\text{AsR}$) также возможны два способа координации. При переходе к более тяжелым аналогам стремление к η^2 -координации возрастает. Например, дистибен образует π -комплекс $[(\eta^2\text{-RSb}=\text{SbR})\text{Fe}(\text{CO})_4]$, в то время как дифосфен – σ -комплекс $[(\eta^1\text{-RP}=\text{PR})(\text{Fe}(\text{CO})_4)_2](\text{R}=(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})$. Это объясняется тем, что неподелённая электронная пара на атоме фосфора обладает значительным p -характером, поэтому является лучшим донором, чем неподелённые пары более тяжёлых элементов 15-й группы, носящие преимущественно s -характер.

3.5. Карбеновые комплексы и их аналоги

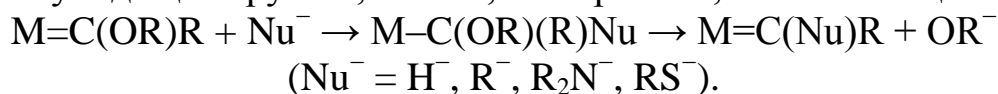
Интересное положение занимает семейство карбеновых комплексов, содержащих группировку $\{\text{MCR}_2\}$. *A priori* возможна двоякая интерпретация связывания в этих комплексах. Можно рассматривать карбен как нейтральный лиганд, несущий неподелённую пару на одной из sp^2 -гибридных орбиталей атома углерода, в то время как более высоколежащая p_z -орбиталь остаётся вакантной. Тогда координация карбена к металлу может рассматриваться как классический случай координации π -акцепторного лиганда, если орбитали металла t_{2g} лежат по энергии ниже, чем p_z -орбиталь лиганда. Это имеет место, в первую очередь, для переходных металлов, расположенных справа от 6-й группы; при этом наличие других π -акцепторных лигандов (например CO) или общий положительный заряд координационной сферы дополнительно понижают энергию d -орбитали.

В качестве альтернативы можно повысить энергию p_z -орбитали: это достигается у так называемых гетерокарбенов, в которых атом углерода связан с заместителем (одним или двумя), несущим неподелённую пару ($\text{R} = \text{OR}, \text{SR}, \text{NR}_2, \text{Cl}, \text{F}$). Взаимодействие этой неподелённой пары с p_z -

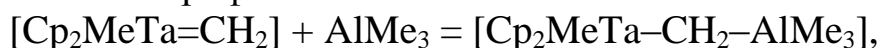
орбиталью аналогично взаимодействию последней с орбиталью t_{2g} : происходит стабилизация донорной орбитали и дестабилизация p_z -орбитали. При такой модели координации карбеновый лиганд ведёт себя как классический двухэлектронный донор, лиганд сильного поля – аналог CO. Комплексы с гетеро-карбенами широко распространены среди карбонильных производных; в качестве примеров можно привести $[(CO)_5W=C(Ph)(OMe)]$, $[(CO)_4Fe=C(Ph)(OMe)]$, $[(CO)_5Cr=C(NiPr_2)(OEt)]$, $[Cr(CO)(PPh_3)=CF_2]^+$. Эти карбеновые комплексы носят название карбенов Фишера. Примером «классического» карбенового комплекса такого типа является $[CrFe(CO)_2=CH_2]^+$.

Противоположная ситуация имеет место для металлов начала переходных рядов (группы 4–6), координирующих карбены без гетероатомов (сам метилен CH_2 и его алкильные производные). В этом случае p_z -орбиталь карбена лежит по энергии ниже, чем t_{2g} -орбитали металла, и перенос электронов приводит к её дальнейшей стабилизации. Таким образом, как σ -, так и π -связывающие орбитали являются преимущественно лигандоцентрированными. Поэтому такие комплексы (карбеновые комплексы Шрока) удобно описывать как комплексы металлов с алкилиденовыми лигандами CR_2^{2-} , являющимися сильными π -донорными лигандами. В качестве примеров можно привести $[Cr_2(CH_3)Ta=CH_2]$ и $[CrCl_2Ta=CH(CMe_3)]$.

Карбеновые комплексы Фишера и Шрока резко различаются по своим химическим свойствам. В комплексах Фишера изначально нейтральный карбен донирует электронную плотность на атом металла и приобретает частичный положительный заряд на атоме углерода; обратное донирование от металла к лиганду, как правило, не покрывает эту убыль электронной плотности. Поэтому для Фишеровских карбеновых комплексов характерна нуклеофильная атака по атому углерода. Если атом углерода несёт уходящие группы, то они, как правило, легко замещаются:



Напротив, в комплексах Шрока за счёт алкилиденового характера атома углерода несёт значительный отрицательный заряд и склонен взаимодействовать с электрофилами



наподобие того, как ведёт себя метиленовая группа в фосфоранах $R_3P=CH_2$.

Насколько тонкими могут быть различия между комплексами Фишера и Шрока, показывает сравнение двух карбеновых комплексов – $[Cr_2(CH_3)Ta=CH_2]$ (комплекс Шрока) и $[Cr_2(CH_3)W=CH_2]^+$ (комплекс Фишера). Видимо, положительный заряд координационной сферы в ком-

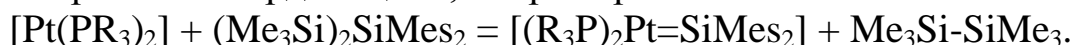
плексе Фишера стабилизирует d -орбитали атома вольфрама относительно орбитали p_z -лиганда.

Доказательством слабости карбена как π -акцептора в Фишеровских комплексах служит практическое отсутствие барьера вращения вокруг связи $M-C$ ($\approx 0,5$ ккал/моль) и её длина, близкая к длине одинарной связи $M-C$.

Напротив, в комплексах Шрока связь металл – углерод $M=C$ действительно может быть описана как двойная $M=C$: барьер вращения составляет $41,9-62,85$ кДж/моль, а её длина на 10% короче длины одинарной связи $M-C$.

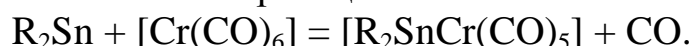
Семейство карбеновых лигандов можно расширить путём включения винилиденовых $:C=CR_2$, алленилиденовых $:C=C=CR_2$ и даже пентатетраеновых $:C=C=C=CR_2$ и гексапентаеновых $:C=C=C=C=CR_2$ лигандов.

Аналогами карбенов среди двухвалентных производных элементов 14-й группы являются силилены, гермилены, станнилены и плюмбилены. Некоординированные производные, содержащие в качестве заместителей водород или органические группы (за исключением объёмных), неустойчивы. Показано, что молекулы Me_2Si , Me_2Ge и Me_2Sn находятся в синглетном состоянии. Силилены могут быть генерированы фотохимически и стабилизированы координацией, например



Свободные гермилены и их аналоги могут быть выделены, если радикал R достаточно объёмный, например: $R = CH(SiMe_3)_2$. В противном случае происходит димеризация с образованием соединений с двойной связью $E=E$. Эта связь неклассическая в том смысле, что обе её компоненты посвоему характеру являются донорно-акцепторными и образуются за счёт донирования неподелённой пары с sp^2 -гибридной орбитали одного атома на вакантную p_z -орбиталь другого, то есть происходит своего рода «самокоординация». При этом остов $R_2E=ER_2$ оказывается неплоским, в отличие от этилена и его аналогов происходит пирамидализация геометрии вокруг атома E , причем степень пирамидализации возрастает от Si к Pb.

Стабильные станнилены и их аналоги могут напрямую выступать как лиганды в фотохимической реакции



При растворении станниленовых комплексов в донорных растворителях (например, в ТГФ), наличествует конкуренция за вакантную p_z -орбиталь станниленового фрагмента между донорными d -орбиталями металла и неподелённой парой молекулы растворителя, что приводит к образованию своеобразных комплексов, в которых станнилен является одновременно и донором, и акцептором, например $[(t-Bu_2SnTHF)Fe(CO)_4]$. При этом окру-

жение атома олова меняется на тетраэдрическое. Такое поведение напоминает поведение карбенов Фишера по отношению к сильным нуклеофилам.

Интересными аналогами карбенов являются соединения одновалентных элементов 13-й группы: ER (E = В–Тl). Донорную функцию выполняет неподделенная пара на *sp*-гибридной орбитали, а акцепторную – вакантные орбитали p_x и p_y . В качестве примеров можно привести комплексы $[\text{Ni}(\text{EC}(\text{SiMe}_3)_3)_4]$ (E = Ga, In) и $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{AlCp}^*)]$.

3.6. Комплексы с фосфоросодержащими лигандами

Особое положение занимают фосфорсодержащие донорные лиганды.

Фосфины (PR_3) и фосфиты ($\text{P}(\text{OR})_3$) являются, пожалуй, важнейшими лигандами в современной координационной и металлоорганической химии и широко используются в гомогенном катализе. Эти лиганды хорошие σ -доноры и благодаря неподделенной паре атома фосфора и проявляют π -акцепторные свойства за счёт того, что разрыхляющие вакантные σ^* -орбитали связи P–X подходят по энергии и симметрии для того, чтобы акцептировать электронную плотность с орбиталей t_{2g} . В случае, когда атом фосфора связан с электроотрицательными заместителями (OR, F), энергия разрыхляющей σ^* -орбитали оказывается ниже, чем для алкил- и арилфосфинов. В порядке возрастания π -акцепторных свойств можно выстроить следующий ряд: $\text{PMe}_3 = \text{P}(\text{NMe}_2)_3 < \text{PAr}_3 < \text{P}(\text{OMe})_3 < \text{P}(\text{OR})_3 < \text{PCl}_3 < \text{PF}_3 = \text{CO}$.

Для построения этого ряда можно использовать несколько подходов, основанных на спектроскопических и структурных данных. Наиболее простой вариант – анализ изменений частот валентных колебаний координированного CO (индикаторный лиганд) в ряду *трис*-замещенных карбониллов, например, в граневых изомерах $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_3]$. В *транс*-положении к каждому карбонильному лиганду находится фосфин, поэтому все три координаты идентичны. Свойства симметрии орбиталей t_{2g} таковы, что каждая из орбиталей этого набора перекрывается одновременно с двумя π -акцепторными орбиталями – от CO и от фосфина. Электроноакцепторные фосфины оттягивают электронную плотность более, чем молекула CO, что выражается в росте частот валентных колебаний CO, поскольку заселённость $\pi^*\text{CO}$ меньше. При переходе от R = Cl к Ph частота νCO падает от 1989 до 1835 см^{-1} . В случае алифатических фосфинов, которые лишены π -акцепторных свойств, частота νCO немного превышает 1700 см^{-1} .

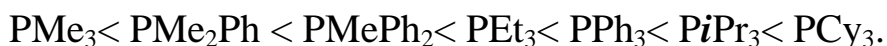
Согласно ИК-спектрам, слабыми π -акцепторами (сопоставимыми с алифатическими фосфинами) оказываются аналоги фосфинов – арсины и

стибины, а также сульфиды SR_2 и лиганды иминного типа с sp^2 -гибридным атомом азота (пиридин и его аналоги).

Оценка π -связывания при координации фосфинов может быть также проведена с помощью метода ЯМР. Метод рентгеноэлектронной спектроскопии тоже чувствителен к присутствию π -акцепторных лигандов, поскольку они уменьшают электронную плотность на металлоцентре и тем самым увеличивают энергию связи металл-электрон, что приводит к возрастанию энергии ионизации. Таким путём был установлен ряд π -акцепторной способности $N_2 < CO < RN_2^+ < NO^+$. Наконец, прямое определение длины связи $M-P$ методом рентгеноструктурного анализа тоже свидетельствует о более сильных акцепторных свойствах фосфитных лигандов по сравнению с фосфиновыми: длина связи $M-P$ (фосфит) может оказаться на $0,1 \text{ \AA}$ короче, чем $M-P$ (фосфин) из-за более высокой степени двоевязности в первом случае.

Мерой σ -донорной способности фосфинов является их основность, которая может быть выражена через величину pK_a соответствующих сопряжённых кислот HPR_3^+ : PCu_3 (9,70), PMe_3 (9,65), PEt_3 (8,69), PBu_3 (8,43), PMe_2Ph (6,50), PPh_3 (2,73), PPh_2H (0,03).

Помимо донорных и акцепторных свойств, важной варьируемой величиной в фосфинах выступает их размер, для количественного выражения которого Толманом было введено понятие конического угла, расходящегося от металла и охватывающего всё пространство, занимаемое заместителями при атоме фосфора (с учётом ван-дер-ваальсовых радиусов). Конический угол меняется в интервале от 87° (PH_3) до 212° ($PMes_3$), причем способность фосфинов диссоциировать от атома металла напрямую определяется величиной конического угла; для комплексов $Pd(0)$ лабильность фосфиновых лигандов возрастает в следующем порядке:



Возможность легко варьировать донорные и акцепторные свойства, а также размер аниона превращают фосфины в незаменимые вспомогательные лиганды в самых разнообразных каталитических системах.

Изоэлектронные фосфинам силильные анионы R_3Si^- выступают в роли двухэлектронных лигандов и способны замещать CO :



Аналогично ведут себя производные германия и олова.

3.7. Комплексы лантаноидов и актиноидов

3.7.1. Комплексы лантаноидов

Комплексообразовательная способность $4f$ -элементов невелика. Это связано с неблагоприятной для орбитальной гибридизации электронной структурой, так как достраивающиеся $4f$ -оболочки расположены очень глубоко.

В ряду лантаноидов Ce – Yb начинает заполняться электронами $4f$ -подуровень, энергия которого практически не отличается по энергии от $5d$ - и $6s$ -подуровней. Близость энергий этих подуровней подтверждается тем, что при незначительном возбуждении один или два f -электрона переходят в $5d$ -состояние (например, La $4f^0 5d^1$; Gd $4f^7 5d^1$ и Lu $4f^{14} 5d^1$). Остальные $4f$ -электроны, экранированные от внешнего воздействия $5s^2 5p^6$ -электронами, на химические свойства большинства лантаноидов существенного влияния не оказывают.

Теория кристаллического поля хорошо объясняет поведение ионов редкоземельных металлов, так как химическая связь в комплексах этих ионов преимущественно ионная (внешние $5s^2 5p^6$ оболочки экранируют $4f$ -орбитали, которые становятся малодоступными для образования σ - и π -связей). Кроме того, энергии ионизации этих металлов невысоки, а стандартные электродные потенциалы по своим отрицательным значениям близки или даже превосходят большинство E^0 щелочных металлов (табл. 16).

Таблица 16

Первые энергии ионизации и стандартные электродные потенциалы полуреакции $Me = Me^{3+} + 3e$

Me	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
$E^0, В$	2,46	2,43	2,42	-3,12	-3,39	2,39	2,39	2,35	2,32	-2,296
$I_1, эВ$	5,7	5,7	-	5,64	5,67	6,16	6,7	6,8	-	6,08

Под влиянием поля лигандов семикратное вырождение f -подуровня частично или полностью снимается.

На рис. 51 представлено изменение ЭСКП в ряду редкоземельных элементов при октаэдрическом расположении лигандов для комплексообразователя Me^{3+} . Максимум ЭСКП приходится на элементы (Pm и Er), имеющие электронную конфигурацию $4f^5 6s^2$ и $4f^{12} 6s^2$ соответственно. Для La, Gd и Lu энергия стабилизации равна нулю (число f - электронов равно 0, 7 и 14 соответственно).

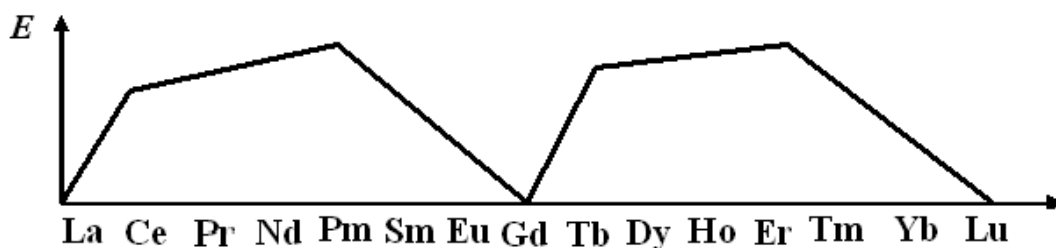


Рис. 51. Энергии стабилизации в октаэдрическом поле в зависимости от атомного номера редкоземельного элемента

Таким образом, химические свойства лантаноидов в основном определяются $5d^16s^2$ -электронами и наиболее характерная степень окисления этих элементов в соединениях равна +3, реже проявляются степени окисления +4 $[\text{CeF}_6]^{2-}$ и +5, например, в $[\text{MeF}_7]^{2-}$ (где $\text{M}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$).

Координационное число лантаноидов в комплексных соединениях может меняться в широком интервале от 6 до 12.

Из галогенидных комплексов наиболее устойчивы комплексы с КЧ = 6: $[\text{PrCl}_6]^{3-}$, $[\text{NdBr}_6]^{3-}$, $[\text{DyBr}_6]^{3-}$.

В сульфатных, тиоцианатных, оксалатных и хроматных комплексах лантаноидов КЧ = 8: $[\text{Sm}(\text{CrO}_4)_2]^-$ и $[\text{Pr}(\text{CrO}_4)_2]^-$. Особенность таких комплексов в том, что в водной среде кислородсодержащие лиганды образуют связи с лантаноидами через все атомы кислорода. Таких атомов, способных образовывать связи в каждом лиганде CrO_4^{2-} , четыре (тетраденатный лиганд).

В иодидных и броматных комплексах лантаноиды могут реализовывать КЧ = 9: $([\text{NdI}_9]^{6-}, [\text{Gd}(\text{BrO}_3)_9]^{6-}, [\text{PrI}_9]^{6-})$.

Комплексы лантаноидов с координационным числом 10 и моноденатными лигандами неизвестны, а более характерными являются комплексы с КЧ = 12 $\text{M}[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, где $\text{M}=\text{Mg}, \text{Co}, \text{Mn}$. Особенностью таких комплексов является то, что ион Ce^{4+} окружен 12 атомами кислорода. В этом случае ион NO_3^- выступает в качестве бидентатного лиганда, формируя связи через два атома кислорода.

Таким образом, высокие переменные координационные числа в комплексах лантаноидов вызваны ионным характером связи, так как лантаноиды имеют близкие к щелочным металлам значения энергий ионизации и стандартных электродных потенциалов.

В отличие от d -элементов для лантаноидов можно рассматривать случай только слабого кристаллического поля, так как энергия спаривания электронов для них намного превышает силу поля лигандов. В результате в комплексах лантаноидов возникает только высокоспиновое распределение электронов, подчиняющееся правилу Гунда, и поэтому парамагнит-

ные свойства этих комплексных ионов практически не зависят от силы лигандов.

3.7.2. Комплексы актиноидов

Актиноиды (Th–Lr) во многих отношениях сходны с лантаноидами: порядок заполнения $5f$ -уровней примерно такой же, как и $4f$ -уровней. Хотя тяжелые актиноиды изучены мало, имеющиеся данные свидетельствуют о том, что в их ряду так же наблюдается явление f -сжатия (ионные радиусы M^{3+} уменьшаются в ряду Th–Lr от 0,108 до 0,098 нм).

Отличия актиноидов и лантаноидов обусловлены тем, что у актиноидов энергетические уровни $5f$ - и $6d$ - стабилизируются по мере возрастания заряда атомного ядра несколько иным способом, чем у лантаноидов: у легких актиноидов более устойчивы $6d$ -орбитали, а у тяжелых – $5f$ (рис. 52).

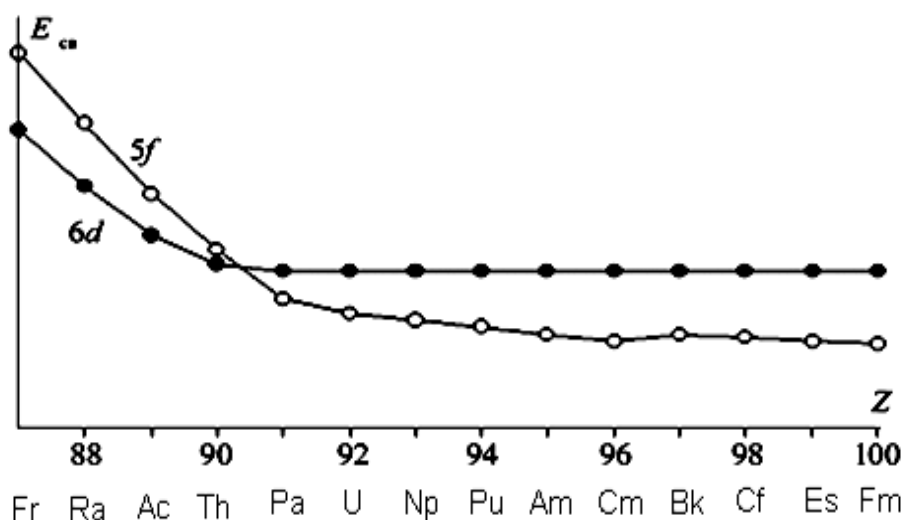


Рис. 52. Энергия $5f$ - и $6d$ - подуровней у актиноидов (по Сиборгу)

Для элементов подсемейства тория (Th–Am) энергия $5f$ - и $6d$ - подуровней примерно одинакова, что затрудняет однозначное определение электронной конфигурации элемента. По этой причине у этих элементов электронные переходы происходят легко. Например, для Np одинаково вероятны и $5f^4 6d^1 7s^2$ и $5f^5 6d^0 7s^2$ электронные состояния. Этим и объясняются различия в химии актиноидов и лантаноидов.

Для элементов Th–Am степень окисления (+3), в отличие от лантаноидов, мало характерна. В настоящее время получен семивалентный нептуний; уран легко может быть переведен в шестивалентное состояние, протактиний проявляет степень окисления +5, а для тория трудно получить соединения со степенью окисления ниже +4.

Однако по мере заполнения $5f$ -уровней электронные конфигурации атомов стабилизируются, переход $5f$ -электронов в $6d$ -состояние становится все более затрудненным. Поэтому элементы Вк–Лг ведут себя как типичные f -элементы и по свойствам близки к лантаноидам. Для них основной степенью окисления является +3.

У актиния и следующего за ним тория электроны заполняют $6d$ -подуровень. Таким образом, актиний и торий в невозбужденном состоянии не являются f -элементами. У следующих за торием элементов число f -электронов (они впервые появляются у атома протактиния) последовательно увеличивается, достигая 14 у атома нобелия.

Монотонное возрастание числа f -электронов нарушается, как и в случае лантанидов, в середине ряда, что связано с повышенной устойчивостью наполовину заполненного подуровня. Как пример сходства с $4f$ -элементами также следует отметить большой размер атома и высокие координационные числа (от 7 до 10, максимально до 14).

Комплексные соединения актиноидов имеют вид $K_4[Th(SO_4)_4] \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_4[Th(C_2O_4)_4]$, $[Co(NH_3)_6][NpO_4(OH)_2]$, $[PaO(OH)(H_2O)_7]Cl_2$, $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$. Актиноиды образуют большое количество и более простых комплексов, например с галогенидами: $RbPaF_6$, K_2PaF_7 , Na_3PaF_8 .

Ионы актиноидов в водных растворах гидролизуются часто с образованием полиядерных оксогидрооксационов: UO_2^{2+} - уранил ион; NbO_2^{2+} - нептунил ион; PaO_2^{2+} - протактинил ион и т.д. В растворе эти ионы находятся в гидратированной форме, построенной в виде пентагональной, например, для $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$ бипирамиды.

Склонность к гидролизу возрастает в ряду Th^{4+} - U^{4+} - Np^{4+} - Pu^{4+} с уменьшением ионного радиуса. Например, розовый сульфат плутония(IV) $Pu(SO_4)_2$ в воде легко превращается в оранжевый комплекс $[Pu_2(OH)_2(SO_4)_3] \cdot 4H_2O$. В ряде случаев гидролиз ионов актиноидов приводит к образованию трехъядерных гидроксокомплексов типа $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$ или $[(UO_2)_3O(OH)_3(H_2O)_6]^+$. Последний комплекс был выделен в твердом виде в форме гидроксонитрата.

ГЛАВА 4. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ориентация связей комплексообразователь – лиганд определяет пространственную конфигурацию комплексов, а, следовательно, возможность существования их в виде изомеров – соединений с одинаковым составом и молекулярной массой, но отличающихся строением, физическими и химическими свойствами.

Отталкиваясь за счёт электростатических сил, идентичные по природе лиганды, как правило, симметрично располагаются в пространстве вокруг центрального атома, где все положения лигандов эквивалентны. Возникает определенная устойчивая геометрическая конфигурация комплексного соединения.

Наиболее часто встречаются комплексы с координационными числами 2, 4 и 6 с линейной, тетраэдрической и октаэдрической структурами и sp -, sp^3 - и d^2sp^3 - или sp^3d^2 -гибридизацией соответственно.

Координационное число комплексообразователя часто зависит от относительных размеров самого иона металла и окружающих его лигандов. Чем крупнее лиганды, тем меньше их может координироваться вокруг иона металла. Так, железо (II) способно координироваться с шестью фторид-ионами в комплексе $[FeF_6]^{4-}$, а ион Fe^{3+} – только с четырьмя хлорид-ионами в $[FeCl_4]^-$. Это связано с тем, что ион Fe^{3+} имеет меньше радиус, чем Fe^{2+} , и около иона Fe^{2+} может разместиться больше лигандов.

Лиганды, которые переносят на комплексообразователь значительный отрицательный заряд, способствуют уменьшению координационного числа из-за того, что заряд комплексообразователя при этом снижается и сила взаимодействия металл – лиганд уменьшается.

Пространственную конфигурацию комплексных соединений можно определить, используя два основных способа, базирующиеся на чисто электростатических представлениях и типе гибридизации центрального иона комплексного соединения.

При чисто электростатическом взаимодействии комплексообразователь – лиганд должны наблюдаться следующие закономерности:

- лиганд ориентируется в поле центрального иона так, чтобы отрицательный конец его диполя или атом лиганда, несущий отрицательный заряд, находились в непосредственном контакте с центральным ионом. Ориентированные таким образом лиганды электростатически отталкиваются и занимают положения, максимально удаленные друг от друга при КЧ = 3 – в вершинах плоского треугольника, при КЧ = 4 – тетраэдра, при КЧ = 5 – тригональной пирамиды, при КЧ = 6 – октаэдра и т.д. Другие пространственные структуры встречаются

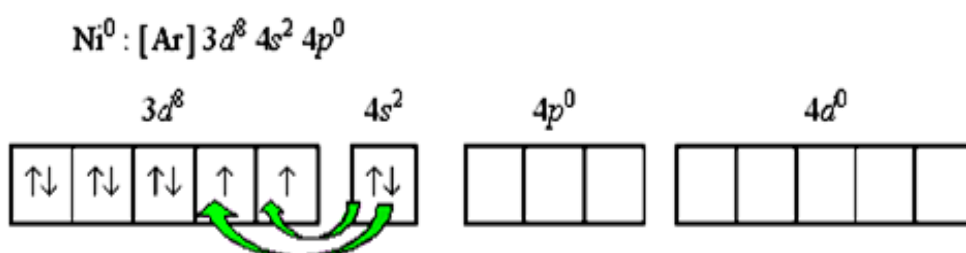
реже и связаны либо с изомерией, либо с другими видами гибридизаций и с отличающимися значениями КЧ соответственно;

- количество лигандов, которые могут разместиться вплотную к центральному иону, зависит от соотношения между его радиусом $r_{\text{ме}}$ и радиусом лигандов $r_{\text{л}}$.

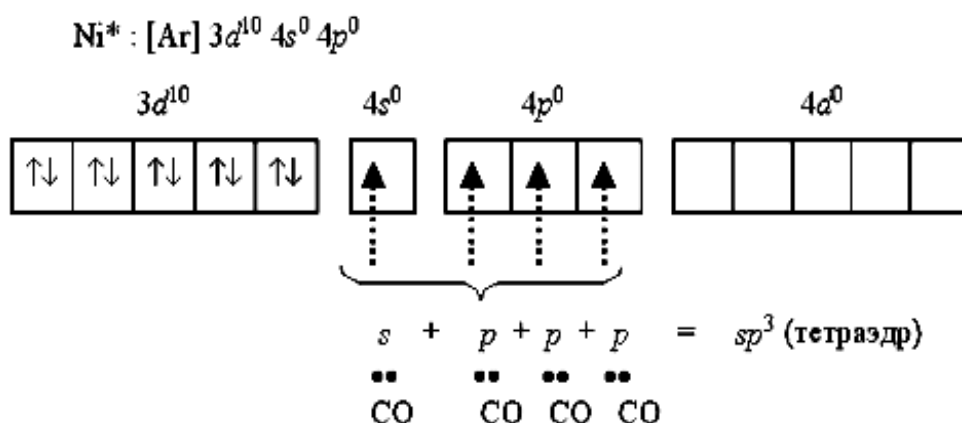
Электростатический подход определения координационного числа комплекса имеет ограничения. Он не может быть распространен на незаряженные лиганды типа NH_3 , NO , CO и H_2O , кроме того, он не может предвидеть образование π -комплексов, магнитные свойства и окрашенность комплексных соединений.

Геометрию комплекса можно определить, используя метод валентных связей, в котором, применяя обычный алгоритм предсказания типа гибридизации атомных орбиталей, можно определить геометрию комплексов разного состава. Для этого необходимо написать электронную формулу валентного уровня комплексообразователя и построить схему распределения электронов по квантовым ячейкам.

Например, для нейтрального атома никеля Ni^0 в $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ имеем



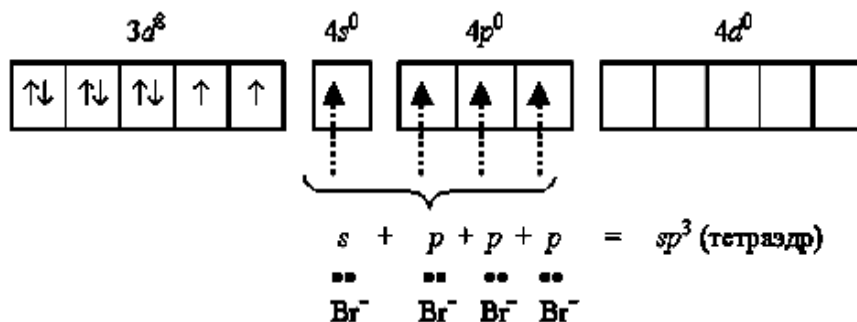
В случае лиганда сильного поля, например, $:\text{C}\equiv\text{O}:$ переход $4s^2$ -электронов на $3d$ -подуровень превращает *парамагнитный* атом Ni^0 в *диамагнитную* частицу Ni^* :



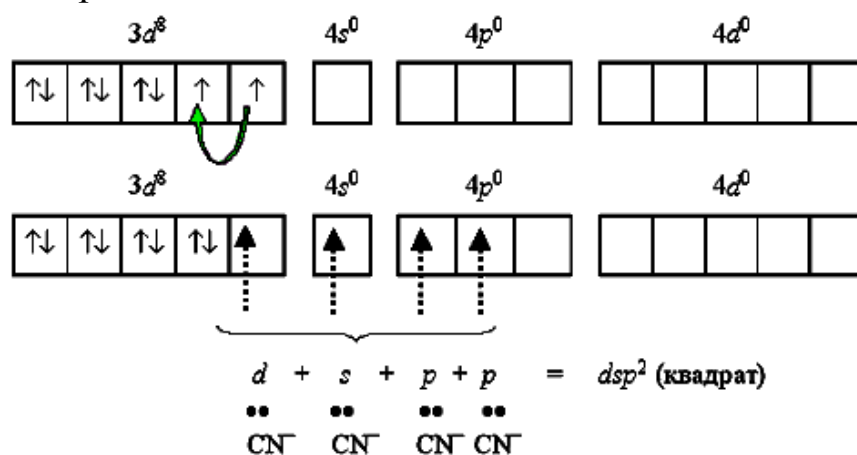
Полученные вакантные s - и p -орбитали подвергаются sp^3 -гибридизации, образуя тетраэдрическую конфигурацию. Так построен тетраэдрический низкоспиновый диамагнитный комплекс тетракарбонилникель $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, характеризующийся значительной устойчивостью.

В карбонильных комплексах, как и в цианидных, комплексообразователь всегда связан с углеродом ($\text{Me} \rightarrow \text{:C} \equiv \text{O:}$).

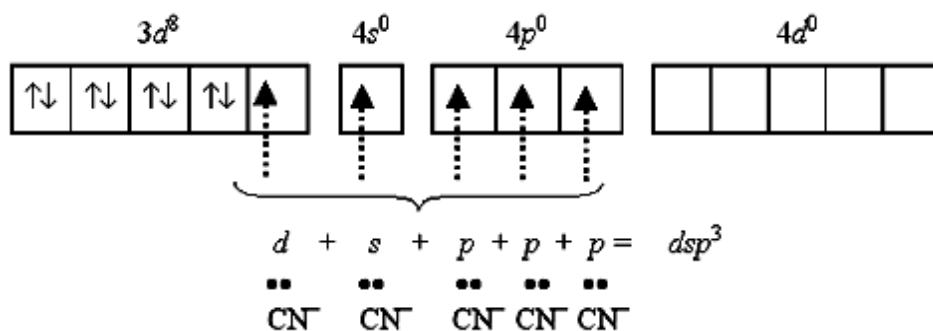
В случае, когда в качестве комплексообразователя выступает ион никеля(II) с электронной конфигурацией $[\text{Ar}]3d^8 4s^0 4p^0$, присоединяющего слабый лиганд (например, Br^-), надобность в перемещении электронов с 4s-подуровня перед гибридизацией отпадает, так как для реализации КЧ = 4 имеется достаточное число вакантных орбиталей. В результате имеем следующий парамагнитный комплекс $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ с sp^3 -гибридизацией и тетраэдрической пространственной структурой:



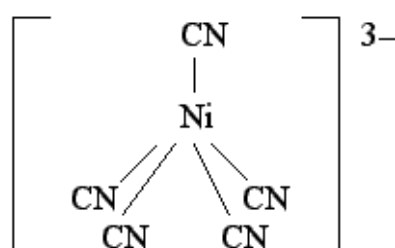
При замене слабого лиганда Br^- на лиганд сильного поля CN^- наблюдается объединение двух электронов 3d-подуровня в пару и превращение одной из квантовых 3d-орбиталей в вакантную. Тип гибридизации изменяется на dsp^2 и реализуются плоскочватратная форма при образовании устойчивого низкоспинового диамагнитного комплекса тетрацианоникелат(II)-иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, где никель в отличие от карбонильного комплекса, имеет заряд иона +2:



Если синтез цианидного комплекса вести в условиях избытка лиганда, то можно реализовать и координационное число, равное пяти.

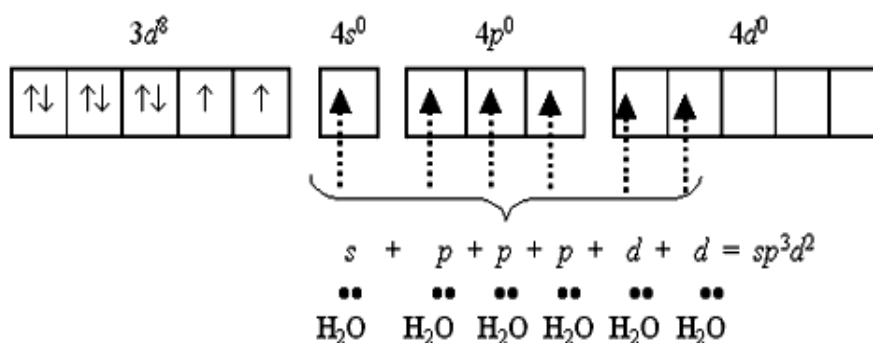


В этом случае образуется устойчивый диамагнитный комплекс пентацианоникелат(II)-ион $[Ni(CN)_5]^{3-}$ с dsp^3 -гибридизацией и КЧ = 5, имеющий форму квадратной пирамиды:



Аналогичную пространственную структуру с КЧ = 5 имеет и более сложный комплекс $[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$.

Ион никеля может образовывать комплексы и с КЧ=6, например, октаэдрический аквакомплекс никеля(II) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, который является парамагнитным, но достаточно устойчивым, что связано sp^3d^2 -гибридизацией атомных орбиталей никеля.



Рассмотрим подробно и другие пространственные конфигурации комплексов, отвечающих тому или иному типу гибридизации. Линейной структуре отвечает sp -гибридизация центрального иона. Лиганды в этой структуре находятся по разные стороны от комплексообразователя под углом в 180° ; КЧ = 2 (рис. 53,а). Подобное строение наблюдается у $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$ (лекарственный препарат хризолан для лечения ревмато-

идного артрита), а также у ряда комплексов серебра и меди: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{CuBr}_2]^-$.

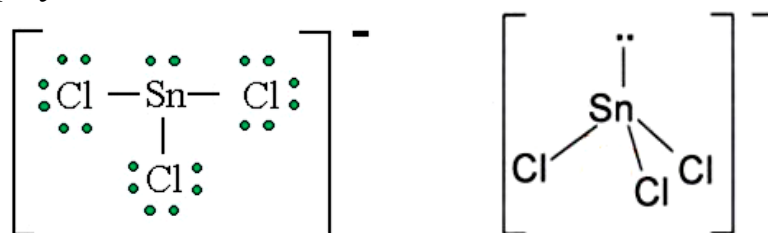
Треугольная структура характерна для комплексов с КЧ = 3 (рис. 53, б). Комплексы с КЧ = 3 встречаются редко и характерны в основном для Hg^{2+} , Ag^+ и для некоторых металлов платиновой группы. Они имеют структуру равностороннего треугольника, в центре которого располагается комплексообразователь (гибридизация типа sp^2), а в углах находятся лиганды. Примером тройной координации являются ионы $[\text{HgI}_3]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]^+$.



Рис. 53. Линейная структура комплекса с КЧ=2 (sp -гибридизация) (а) и плоско-треугольная структура комплекса с КЧ=3 (sp^2 -гибридизация) (б)

Другой вариант расположения лигандов во внутренней координационной сфере при КЧ = 3 – пирамидальный.

Строение комплексных ионов $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ и $[\text{SnCl}_3]^-$ необычно, так как $5s$ -орбиталь с неподелённой электронной парой иона Sn^{2+} участвует в гибридации с тремя p -орбиталями (sp^3 -гибридизация), что и определяет пирамидальную форму комплексного иона.



Тетраэдрическая структура характерна для комплексов с КЧ = 4 и sp^3 -гибридизацией комплексообразователя (рис. 54,а). Это одна из самых распространенных пространственных структур, проявляющая себя в комплексных соединениях типа $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $\text{Na}[\text{AlF}_4]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$ и др.

Квадратную структуру имеют комплексы с КЧ = 4 и sp^2d - или dsp^2 -гибридизацией комплексообразователя (рис. 54,б). Квадратное строение комплексов характерно для металлов с электронной конфигурацией d^8 Pt(II), Pd(II), Ni(II), а также для комплексов Rh(I), Ir(I) и Au (III).

Соединения, для которых характерен этот тип гибридизации:
 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

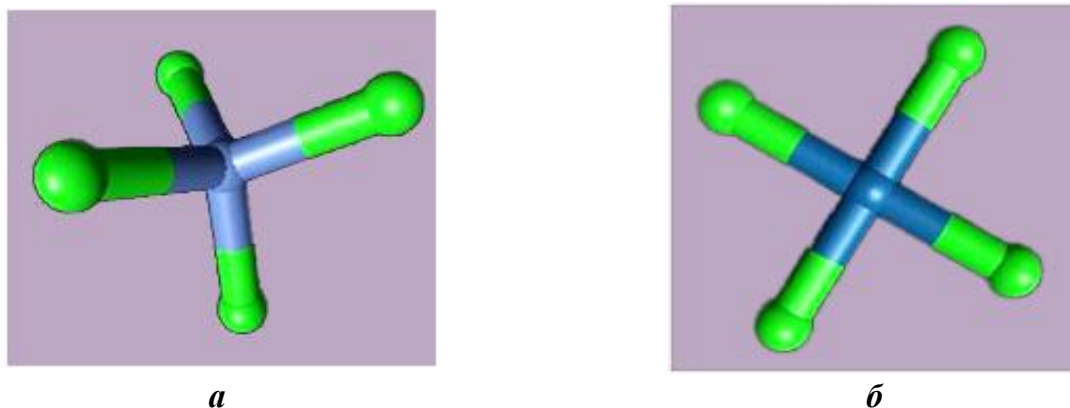


Рис. 54. Тетраэдрическая и плоско-квадратные структуры:
 а - $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (sp^3 -гибридизация); б - $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (sp^2d - или dsp^2 -гибридизация)

Координационное число, равное пяти, встречается у комплексных соединений довольно редко. Тем не менее, в том небольшом количестве комплексных соединений, где комплексообразователь окружен пятью лигандами, установлены две пространственные конфигурации. Это тригональная бипирамида и квадратная пирамида с комплексообразователем в центре геометрической фигуры - $sp^3d(z^2)$ - и $sp^3d(x^2-y^2)$ -гибридизация (рис. 55).

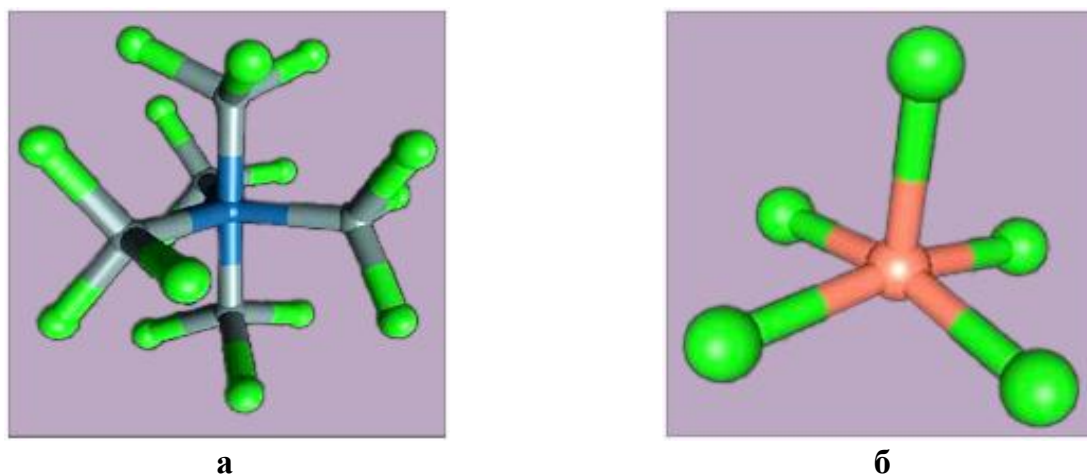


Рис. 55. Тригонально-бипирамидальная и пирамидальная структуры:
 а - $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ ($sp^3d(z^2)$ -гибридизация); б - $[\text{NiCl}_5]^{3-}$ ($sp^3d(x^2-y^2)$ -гибридизация)

Тригонально-бипирамидальная форма атома наблюдается у соединений PF_5 , PCl_5 , SbCl_5 , $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ и др.

Квадратно-пирамидальная форма характерна для соединений $[\text{NiCl}_5]^{3-}$ и $[\text{MnCl}_5]^{3-}$.

Октаэдрическая структура одна из наиболее распространенных, ей соответствует КЧ = 6 и d^2sp^3 или sp^3d^2 -гибридизации (рис. 56, а).

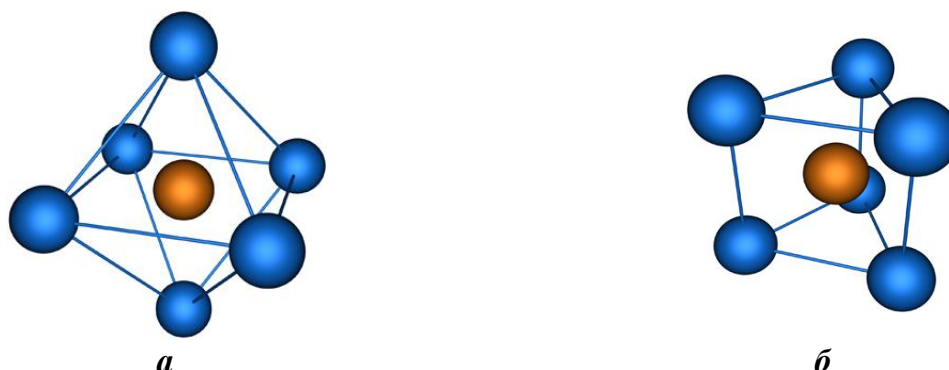


Рис. 56. Октаэдрическая (а) и тригонально-призматическая (б) структуры комплексов с КЧ = 6:

а - sp^3d^2 - или d^2sp^3 -гибридизация; б - sp^3d^2 - или d^2sp^3 -гибридизация

Октаэдрической структуре отвечают ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{FeCl}_6]^{4-}$; $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cd}(\text{Cl})_6]^{4-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ и др.

Значительно реже d^2sp^3 или sp^3d^2 -гибридизации отвечает тригонально-призматическая структура (рис. 56, б). Примерами соединений, отвечающих тригонально-призматической структуре с sp^3d^2 -гибридизацией, служат SF_6 , $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]$.

Комплексам с КЧ = 7 отвечает sp^3d^3 -гибридизация и три пространственных структуры: пентагональная бипирамида, одношапочный октаэдр и одношапочная тригональная призма (рис. 57). К числу соединений, для которых характерен этот тип гибридизации, относятся: $[\text{IF}_7]^{2-}$, $[\text{HfF}_7]^{3-}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$, $[\text{UF}_7]^{3-}$, $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

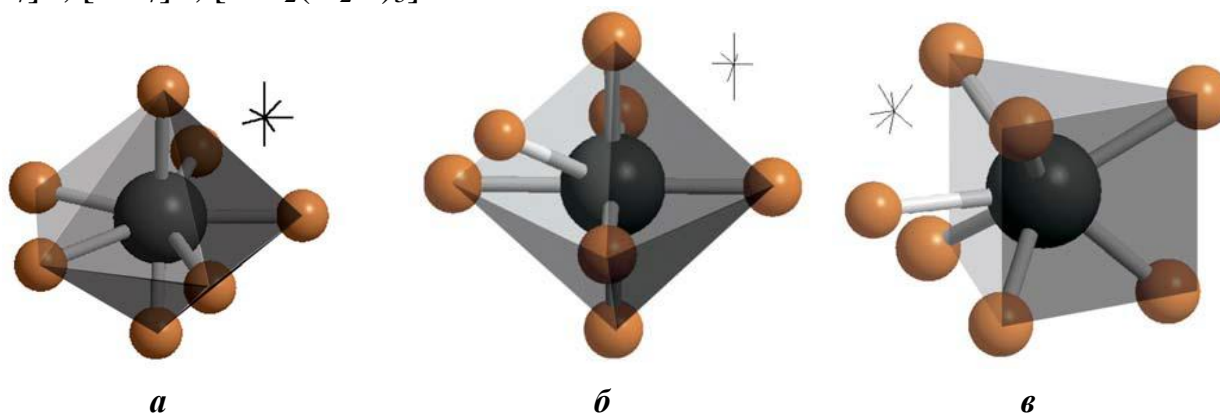


Рис. 57. Структуры пентагонально-бипирамидальная (а), одношапочного октаэдра (б), одношапочной тригональной призмы (в):

а - sp^3d^3 -гибридизация; б - sp^3d^3 -гибридизация; в - sp^3d^3 -гибридизация

Типу sp^3d^4 -гибридизации с КЧ = 8 могут отвечать несколько пространственных структур: кубическая $[UF_8]^{3-}$, $[PbF_8]^{4-}$ (рис. 58,*a*), квадратная антипризма $[ReF_8]^{3-}$, $[XeF_8]^{2-}$, $[PaF_8]^{3-}$ (рис. 58,*б*) или тетрагонально-антипризматическая (додекаэдр) $[TaF_8]^{3-}$, $[Mo(CN)_8]^{3-}$ (рис. 58,*в*).

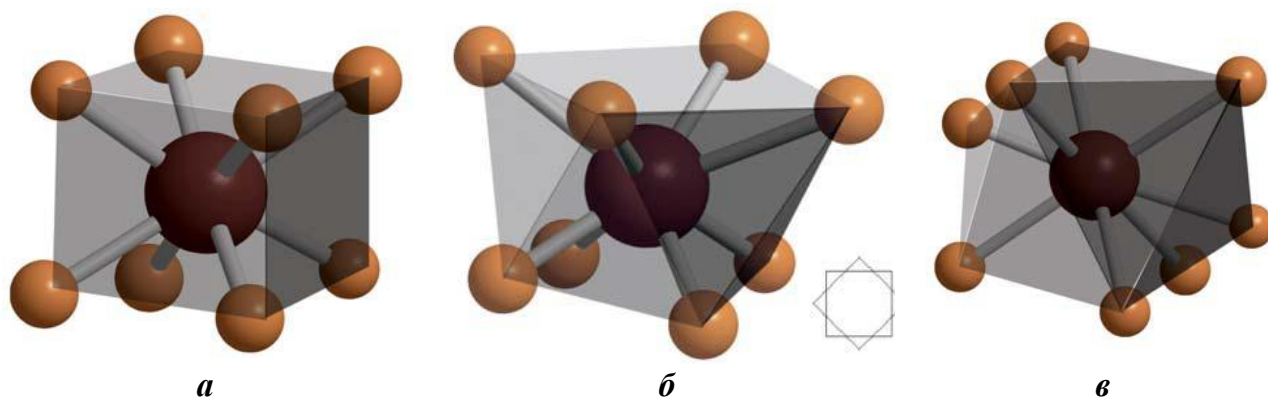


Рис. 58. Структуры кубическая (*a*), квадратной антипризмы (*б*) и додекаэдра (*в*):
a - структура $[UF_8]^{3-}$ (sp^3d^4 -гибридизация; *б* - $[ReF_8]^{3-}$ (sp^3d^4 -гибридизация);
в - $[Mo(CN)_8]^{4-}$ (sp^3d^4 -гибридизация)

Пространственная структура тригональная призма с тремя треугольными шапками (верхняя, средняя и нижняя шапки) характерна для комплексных соединений лантаноидов и актиноидов, а также рения и рутения с КЧ = 9 (рис. 58).

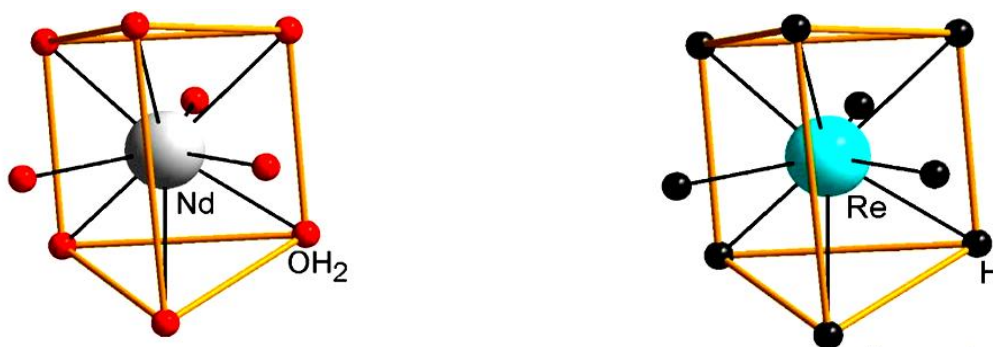


Рис. 59. Структура тригональной призмы $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$, $[ReH_9]^{2-}$

Для некоторых *p*-металлов, лантаноидов и актиноидов наблюдаются комплексы с КЧ = 10 и 12. Комплексу $[Bi(NO_3)_5]^{2-}$ с КЧ = 10 отвечает тригонально-бипирамидальная структура, в которой каждый лиганд связан с комплексообразователем двумя связями, а комплексу $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ - октаэдрическая, в которой ионы NO_3^- также являются бидентантными (рис. 60).

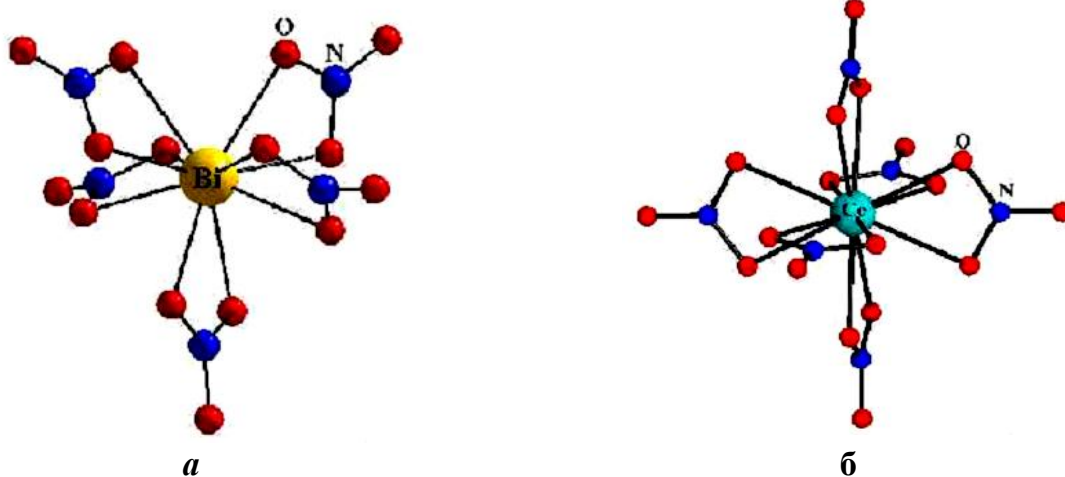


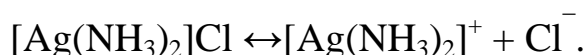
Рис. 60. Структуры $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ (а) и $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ (б)

В данных структурах пространственное расположение лигандов в основном определяется взаимным отталкиванием лигандов, в результате чего энергия комплекса становится минимальной.

ГЛАВА 5. РАВНОВЕСИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

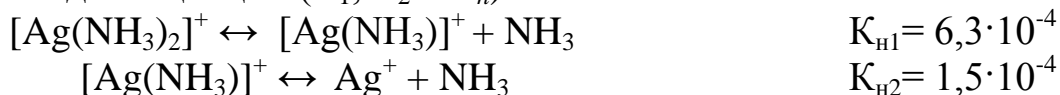
5.1. Диссоциация комплексных соединений

В водных растворах комплексные соединения диссоциируют, образуя комплексные ионы и ионы внешней сферы. Этот процесс называется *первичной диссоциацией*. При первичной диссоциации комплексные соли ведут себя как сильные электролиты (степень диссоциации $\alpha = 1$), так как связь между внутренней и внешней сферами ионного типа, например



Комплексные ионы подвергаются *вторичной диссоциации*, которая протекает в незначительной степени вследствие того, что лиганды связаны с комплексообразователем прочной ковалентной связью.

Диссоциация комплексных ионов протекает ступенчато, подчиняется закону действия масс и с количественной стороны характеризуется константами диссоциации ($K_1, K_2 \dots K_n$).



Суммарное уравнение вторичной диссоциации выражается уравнением



Для количественной характеристики устойчивости внутренней сферы комплексного соединения используют константу равновесия, описывающую полную диссоциацию внутренней сферы. Применительно к комплексному иону такая константа называется *константой нестойкости комплексного иона* (K_n).

Таким образом, для комплексного катиона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ выражение константы нестойкости имеет вид

$$K_n = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 9,3 \cdot 10^{-8}$$

Каждая степень диссоциации комплексного иона описывается собственной константой нестойкости ($K_{1н}, K_{2н} \dots K_n$). Общая константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ K_n будет равна произведению констант нестойкости отдельных стадий:

$$K_n = K_{1н} \cdot K_{2н} = 6,3 \cdot 10^{-4} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} = 9,3 \cdot 10^{-8}$$

Всегда справедливо неравенство $K_{1н} > K_{2н} > \dots > K_n$.

Константа нестойкости может служить мерой устойчивости комплекса. Чем меньше значение K_n , тем более устойчивой является внутренняя сфера комплексного соединения в растворе. Константы нестойкости комплексов приведены в справочниках. Они используются не только

для характеристики устойчивости комплексных соединений, но и для определения концентраций ионов в растворах комплексов.

Сопоставим константы нестойкости одготипных комплексов:

Ион	$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
$K_{\text{н}}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-14}$	$1,4 \cdot 10^{-20}$

Видно, что наименее прочным из этих ионов является первый, а наиболее прочным – последний комплекс. Очевидно также, что при одной и той же молярной концентрации комплексного соединения концентрация ионов Ag^+ (моль/л) выше в растворе первого соединения.

Константа нестойкости зависит от природы комплекса, природы растворителя и температуры и меняется в широких пределах (от $K_{\text{н}}=1930$ для $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; $K_{\text{н}}=9,8 \cdot 10^{-9}$ для $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ до $K_{\text{н}}=1 \cdot 10^{-63}$ для $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$. Значения $K_{\text{н}}$ приведены для $t=25^\circ\text{C}$.

В большинстве случаев $K_{\text{н}} \ll 1$, поэтому часто ее величину приводят в виде $pK_{\text{н}}$ – отрицательного логарифма константы (табл. 17).

Таблица 17

Константы нестойкости некоторых комплексных соединений

Комплекс	$pK_{\text{н}}$	Комплекс	$pK_{\text{н}}$	Комплекс	$pK_{\text{н}}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	7,21	$[\text{AgCl}_2]^-$	5,24	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	19,85
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	8,74	$[\text{AgI}_2]^-$	11,74	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	24,00
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	12,03	$[\text{AgI}_4]^{3-}$	14,00	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	24,00
$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	19,26	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	16,22	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	41,51
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	35,32	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	16,63	$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	41,02
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	8,01	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	16,00	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$	31,00

Комплексные основания являются более сильными основаниями, чем обычные гидроксиды переходных металлов. Например, гидроксид гексаамминникеля(II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ более сильный электролит, чем гидроксид никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$, так как комплексное соединение по первой ступени диссоциирует как сильный электролит (первичная диссоциация), а гидроксид никеля – как слабый ($K_{\text{д}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$).

Кроме того, радиус комплексного иона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ равен 0,258 нм, что в три раза превосходит радиус иона Ni^{2+} (0,078 нм). Поэтому напря-

женность электрического поля, создаваемая большим катионом комплекса, более низкая, чем напряженность поля у иона Ni^{2+} . Это приводит к тому, что гидроксид-ионы к комплексному иону притягиваются слабее.

Гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – слабое, труднорастворимое основание. При действии на него аммиака образуется аммиакат меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. Плотность положительного заряда из-за большого размера комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ по сравнению с Cu^{2+} уменьшается, связь с ионами OH^- ослабляется и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ведет себя как сильное основание.

Аналогичная картина свойственна и кислотам. Например, комплексное соединение $\text{H}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ – сильная кислота, а синильная кислота HCN , напротив, слабая кислота ($K_d = 7,9 \cdot 10^{-10}$). Подобное увеличение силы кислот в результате комплексообразования является общим правилом и применимо также в случае многоосновных кислот. Так, комплексные соединения $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ и $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – сильные кислоты. Таким образом, образование комплексных кислот сопровождается увеличением силы кислоты или основания соответственно.

Для характеристики устойчивости комплексных соединений можно пользоваться величиной, обратной константе нестойкости, называемой константой устойчивости $K_{\text{уст}}$ (β). Чем выше значение $K_{\text{уст}}$, тем более стабильным является комплекс.

5.2. Устойчивость комплексов

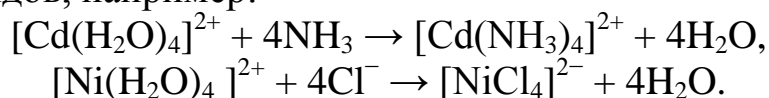
5.2.1. Термодинамический фактор

Устойчивость комплекса определяется как фундаментальными факторами (природой комплексообразователя и лигандов), термодинамическими (соотношением энтальпии и энтропии реакции образования комплекса), так и внешними условиями (температурой, природой растворителя, ионной силой, составом раствора).

Термодинамическая устойчивость комплексов определяется изменением свободной энергии Гиббса, которая связана с константой равновесия уравнением

$$-RT \ln K_{\text{уст}} = \Delta G_{\text{комп}} = \Delta H_{\text{комп}} - T \Delta S_{\text{комп}}$$

Вклады энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($-T \Delta S$) факторов для комплексных соединений обычно соизмеримы и невелики, так как реакции комплексообразования в водных растворах – это реакции замещения (обмена) лигандов, например:



Для этих реакций в первом приближении можно считать, что величина ΔS° равна нулю, так как число исходных частиц равно числу частиц продуктов. В этом случае образование комплекса может реализоваться лишь за счет отрицательного значения ΔH .

Энтальпийная составляющая процесса может быть качественно рассмотрена в рамках модели «жестких и мягких кислот и оснований» (ЖМКО) предложенной американским химиком Р. Пирсоном. В рамках этой модели, комплексообразование, является результатом кислотно-основного взаимодействия акцептора электронной плотности металла (кислоты) и доноров электронов лигандов (основания). Как кислота (металл), так и основание (лиганд) характеризуются «жесткостью» и «мягкостью», эквивалентных их поляризуемости. По мнению Р. Пирсона, наиболее прочные комплексы образуются при взаимодействии подобных металлов и лигандов – «жестких кислот с жесткими основаниями» и «мягких кислот с мягкими основаниями». Что нужно понимать под кислотой и основанием в теории ЖМКО?

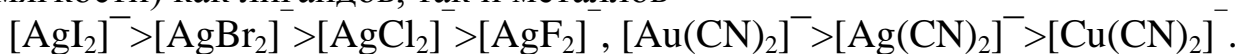
Согласно теории кислот и оснований Бренстеда – Лоури, есть только одна кислота – протон H^+ , а основаниями считаются соединения, связывающие или принимающие H^+ . В более общей теории Льюиса любое соединение, способное акцептировать электронную пару, является кислотой Льюиса, а соединение, которое является донором электронной пары – основанием Льюиса. Так, неподеленные электронные пары молекул или ионов лигандов делают эти соединения основаниями Льюиса, а вакантные атомные орбитали металла-комплексообразователя делают их кислотами Льюиса. Модель Бренстеда – Лоури – частный случай более общей модели Льюиса, поскольку протон H^+ выступает акцептором электронной пары.

На основании значений констант образования комплексов между кислотами и основаниями Льюиса получена классификация жестких и мягких кислот и оснований. Мягкие кислоты и основания обычно больше по размеру и более поляризуемы, чем жесткие кислоты и основания. Их связи более ковалентны по природе, а распределение электронной плотности между кислотой и основанием равномерное. Для металлов, имеющих несколько степеней окисления, ион в низшей степени окисления мягче, чем ион в максимальной степени окисления. Например, ион Cu^+ с электронной конфигурацией $3d^{10}$ имеет больший радиус иона и меньший заряд, чем ион Cu^{2+} . Поскольку жесткие кислоты более компактны из-за меньшего радиуса и менее поляризуемы, значительная доля электронной плотности при взаимодействии с донором остается на атоме-доноре.

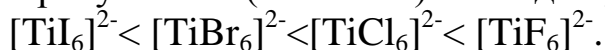
К «мягким кислотам» за счет «самополяризации» относятся «тяжелые» $4d$ - и $5d$ - металлы VIIIВ, IIВ, IV групп, называемые «поздними» и

имеющие более чем наполовину заполненные электронами валентные орбитали: Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} и т.д.

Устойчивость таких комплексов возрастает с ростом поляризуемости (мягкости) как лигандов, так и металлов

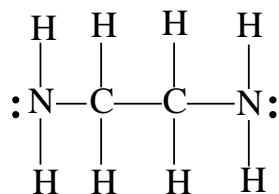


Наоборот, устойчивость комплексов «легких» $3d$ - переходных металлов с менее чем наполовину заполненными электронами валентными орбиталями ШВ-VШВ групп (Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{3+} – ранние переходные металлы, «жесткие») с ростом поляризуемости (мягкости) лигандов уменьшается

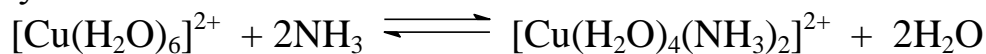


Термодинамическая устойчивость комплексов в значительной степени зависит от дентатности лигандов и образуемого полидентатными лигандами металлоцикла. Увеличение устойчивости комплексов с ростом дентатности лигандов называют *хелатным эффектом*. Величина хелатного эффекта зависит от размера, образуемого полидентатным лигандом металлоцикла. В начале XX в. Л.А. Чугаев сформулировал «правило циклов», по которому наиболее устойчивы комплексы с пяти- и шестичленными металлоциклами, образуемые комплексообразователем с полидентатными лигандами.

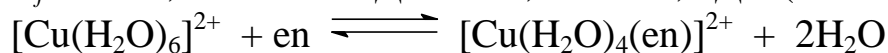
Хелатирующий лиганд – это молекула, связывающаяся с металлом-комплексообразователем более чем одним донорным атомом. Например, этилендиамин (en) является бидентатным лигандом с двумя донорными аминогруппами:



Когда, например, ион Cu^{2+} связывает этилендиамин, образуется более стабильный комплекс, чем когда ион Cu^{2+} связывает две отдельные молекулы аммиака:



$$K_f = 5 \cdot 10^7, \Delta H = -46 \text{ кДж/моль}, \Delta S = -8,4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

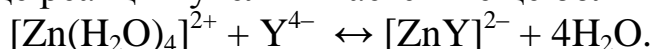


$$K_f = 3,9 \cdot 10^{10}, \Delta H = -54 \text{ кДж/моль}, \Delta S = 23 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Объяснение хелатного эффекта основывается на термодинамических параметрах этих двух реакций. Изменение энтальпии реакций почти одинаково, но энтропийный фактор существенно различается. Во второй реакции число молекул по окончании реакции увеличивается: одна молекула этилендиамина связывается с ионом меди, вытесняя две молекулы воды.

Это разница значений энтропии делает реакцию комплексообразования с этилендиамином более выгодной с термодинамической точки зрения.

Если же в реакции обмена лигандами участвует полидентатный лиганд (например, депротонированный анион ЭДТА (Y^{4-})), то суммарное число частиц в ходе реакции увеличивается в еще большей степени:



Следовательно, энтропия системы возрастает, $\Delta S^\circ > 0$, что в итоге приводит к более отрицательной величине $\Delta G_{\text{комп}}$ и возрастанию константы устойчивости комплекса.

По энтропийной характеристике реакции такого типа делятся на две группы. У «мягких» доноров и акцепторов роль энергии гидратации мала, поэтому $\Delta S^\circ < 0$. В этом случае величина ΔG° может быть меньше нуля только благодаря экзотермическому тепловому эффекту ($\Delta H^\circ < 0$).

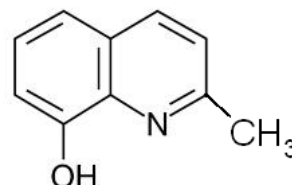
«Жесткие» доноры и акцепторы, находясь в воде и обладая высокой плотностью заряда, с диполями воды связываются в гидратационные структуры. В процессе образования комплекса гидратационные структуры разрушаются, и энтропия системы возрастает. Этот эффект не компенсируется уменьшением ΔH° , связанным с образованием связей между металлом и лигандом. Такие комплексы могут быть устойчивы, несмотря на эндотермичность реакции их образования.

Энтропия реакции комплексообразования зависит не только от соотношения количества входящих и выходящих частиц (ионов, молекул) при формировании внутренней сферы комплекса. Лиганды, представляющие собой многоатомные молекулы, могут находиться в растворе в нескольких пространственных формах. Связываясь в комплекс, они теряют часть степеней свободы, так что комплексообразование фиксирует какую-либо одну форму лиганда, наиболее выгодную с энергетической точки зрения. Этот процесс приводит к уменьшению энтропии реакции комплексообразования и снижает константу устойчивости комплекса. Наоборот, пространственно жесткие лиганды, находящиеся в комплексе в такой же форме, как и в растворе, образуют более устойчивые комплексы.

Устойчивость комплексов может зависеть от пространственного окружения различных заместителей вблизи донорных атомов в молекуле или ионе лиганда – это так называемый **стерический эффект**. Например, комплексы ионов металлов с 2-алкилпроизводными 8-оксихинолина, в которых донорными атомами являются азот и кислород ОН-группы (бидентатный лиганд), менее устойчивы, чем их аналоги с незамещенным 8-оксихинолином.



8-оксихинолин



2-метил-8-оксихинолин

8-оксихинолин может образовывать с двухзарядными ионами комплексные соединения тетраэдрической конфигурации состава ML_2 , а с трёхзарядными – октаэдрические комплексы ML_3 . Однако для ионов малого радиуса, в частности Al^{3+} , образование комплексов ML_3 невозможно из-за стерических затруднений, создаваемых заместителями в положении 2. В этом случае образуются лишь заряженные, растворимые комплексы ML^{2+} и ML_2^+ . На этом основано применение в аналитической химии 2-замещённых 8-оксихинолинов для осаждения ионов Cr^{3+} , Fe^{3+} и Zn^{2+} в присутствии Al^{3+} .

Наличие объёмных заместителей в лиганде препятствует реализации оптимальной для данного иона металла координации. Если, несмотря на это, комплекс все же образуется, то говорят о «вынужденной координации»; в данном случае устойчивость комплекса ниже по сравнению с комплексом, содержащим незамещённый реагент.

Рассмотрим влияние и других факторов на устойчивость образующегося комплекса.

Относительная устойчивость многих комплексов становится понятной при использовании простой электростатической модели. Предсказания этой модели связаны с выделившейся при образовании комплекса теплотой. Хорошо известно, что одноименно заряженные частицы отталкиваются, а противоположно заряженные притягиваются. Кроме того, отталкивание и притяжение зависят от расстояния между центрами частиц и возрастают при их сближении.

Таким образом, следует предположить, что наиболее устойчивыми будут комплексы, состоящие из противоположно заряженных ионов (центральный ион и заряженный лиганд). В этой системе, чем больше заряд и чем меньше размер заряженного лиганда, тем устойчивее образуется комплекс. Маленькие ионы образуют более устойчивый комплекс потому, что их центры находятся ближе к центральному иону. С этой точки зрения устойчивость комплексов возрастает с увеличением заряда иона металла. Это положение иллюстрирует ряд констант устойчивости некоторых гидроксо-комплексов (Li^+ , Mg^{2+} , Y^{3+} , Th^{4+}):

Комплекс	$LiOH$	$Mg(OH)^+$	$Y(OH)^{2+}$	$Th(OH)^{3+}$
$K_{уст}$	2	10^2	10^7	10^{10}

Устойчивость комплексов ионов металлов, имеющих одинаковый заряд, увеличивается с уменьшением ионного радиуса комплексообразователя. Константы устойчивости MOH^+ для щелочноземельных металлов иллюстрируются следующим рядом:

Комплекс	BeOH^+	Mg(OH)^+	Ca(OH)^{2+}	Ba(OH)^+
$K_{\text{уст}}$	10^7	10^2	30	4

Из представленных выше данных следует, что константы устойчивости $[\text{Y}^{3+}\text{OH}]^{2+}$ и $[\text{Be}^{2+}\text{OH}]^+$ одного порядка. Таким образом, очень небольшой катион, имеющий заряд $2+$, может образовать комплекс с устойчивостью, сравнимой с устойчивостью комплекса более высоко заряженного катиона.

Влияние природы центрального атома и лиганда можно проследить, используя следующие данные. Устойчивость аммиачного комплекса меди(I) выше, чем комплекса серебра(I) одготипного состава и строения. Для $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ $K_{\text{уст}} = 7,2 \cdot 10^{10}$, а для $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $K_{\text{уст}} = 1,7 \cdot 10^7$. Большее значение константы устойчивости аммиачного комплекса меди объясняется меньшим размером иона Cu^+ и его бóльшим поляризующим действием по отношению к лигандам, по сравнению с ионом серебра.

Константа устойчивости цианидного комплекса серебра $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ($K_{\text{уст}} = 7,1 \cdot 10^{19}$) больше, чем у его аммиаката $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($K_{\text{уст}} = 1,7 \cdot 10^7$), так как связь центрального атома с отрицательно заряженным цианидным ионом более прочная, чем с нейтральной полярной молекулой аммиака. Это, как и предыдущие примеры, подтверждают правомочность использования электростатической модели при комплексообразовании.

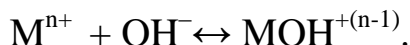
Удобным критерием для оценки комплексообразующей способности ионов металлов является величина отношения заряда к радиусу.

Таблица 18

Заряд и радиус катиона металла и константы устойчивости их гидрокомплексов

M^{n+}	Ионный радиус, Å^0	Заряд/радиус	$K_{\text{уст MOH}}^{+(n-1)}$
Li^+	0,60	1,7	2
Ca^{2+}	0,99	2,0	$3 \cdot 10^1$
Ni^{2+}	0,69	2,9	$3 \cdot 10^3$
Y^{3+}	0,93	3,3	$1 \cdot 10^7$
Th^{4+}	1,02	4,0	$1 \cdot 10^{10}$

Данные табл. 18 иллюстрируют связь между отношением заряда к радиусу иона и устойчивостью образуемого им гидроксокомплекса, образующегося по реакции



Из табл. 18 видно, что заряд иона металла оказывает более существенное влияние на $K_{уст}$, чем ионный радиус.

На рис. 61 приведена относительная устойчивость высокоспиновых октаэдрических комплексов $[M^{2+}L_6]$ переходных элементов первого ряда, предсказанная теорией кристаллического поля. Системы с тремя (V^{2+}) и восемью (Ni^{2+}) $3d$ -электронами будут более устойчивы по сравнению со своими соседями, так как они характеризуются самыми большими значениями энергии стабилизации (ЭСКП).

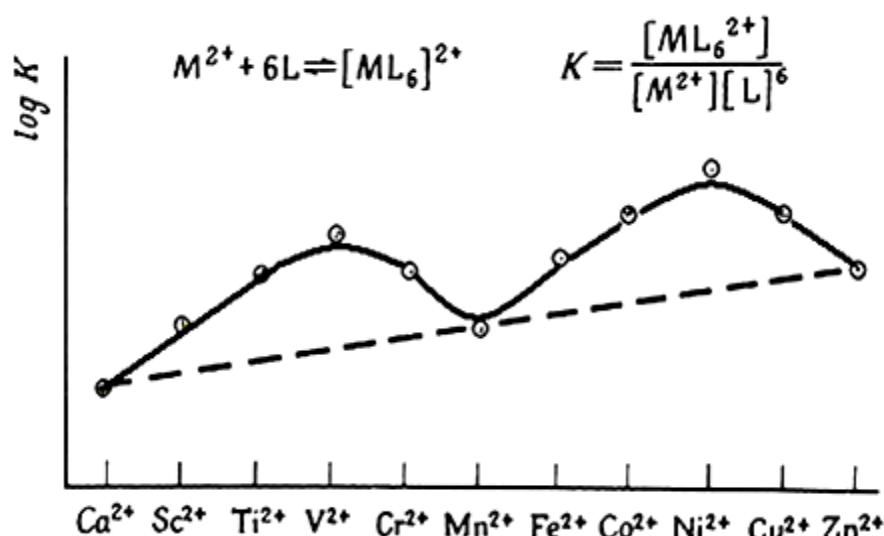


Рис. 61. Значения констант устойчивости для серии комплексов $[ML_6]^{2+}$, предсказанные теорией кристаллического поля

Такой ход зависимости напрямую связан и с изменением радиусов двухзарядных ионов $3d$ -металлов (рис. 62). Из рис. 62 следует, что наименьшие радиусы (наибольшая плотность положительного заряда на ионе) имеют катионы V^{2+} и Ni^{2+} , которые образуют наиболее устойчивые комплексы и, наоборот, Ca^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} имеют наибольшие радиусы ионов (небольшая плотность положительного заряда на ионе) их комплексы мало устойчивы. Очевидно, что увеличение устойчивости в ряду катионов этих металлов связано с электростатическим притяжением лиганда к центральному иону.

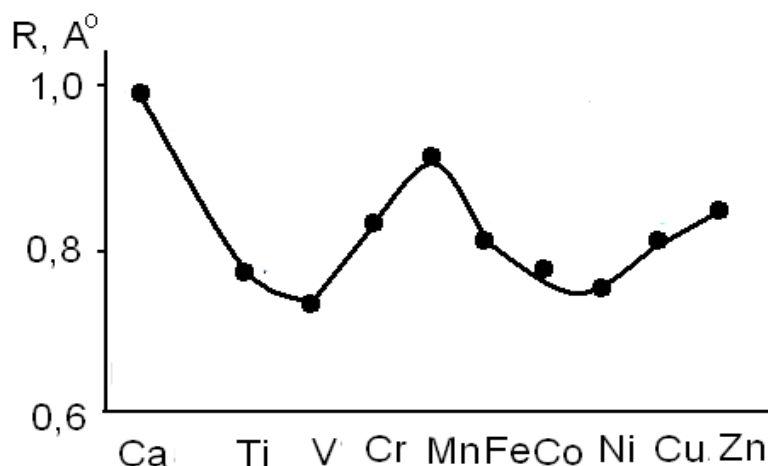


Рис. 62. Радиусы двухзарядных ионов $3d$ -элементов IV периода

Влияние размеров лиганда на устойчивость комплексов также очень велико. Например, небольшие фторид-анионы ($1,33 \text{ \AA}$) образуют более устойчивые комплексы с Fe^{3+} , чем большие по размерам хлорид-анионы ($1,81 \text{ \AA}$), так как небольшие лиганды ближе подходят к центральному иону, и, в соответствии с законом Кулона, испытывают большее притяжение к нему.

Очень часто в качестве лигандов выступают соединения, состоящие из нескольких атомов. У подобных соединений трудно определить эффективный радиус лиганда и устойчивость комплексов, в этом случае можно оценить на качественном уровне по сравнению с простыми ионами.

К числу лигандов, имеющих большое значение в химии комплексных соединений, относятся и нейтральные молекулы (H_2O , NH_3 , H_2S и т.д.). С точки зрения электростатики эти лиганды связываются с ионами металла за счет притяжения между отрицательно заряженным концом диполя лиганда и катионом металла. Более полярный лиганд будет сильнее связан с ионом металла, чем менее полярный. Но это правило соблюдается не всегда.

Например, молекулы воды имеют дипольный момент $1,84$ Дебая ($1\text{D} = 10^{-18}$ эл.-ст. ед. \cdot см), а молекулы CO и NH_3 дипольные моменты $0,1\text{D}$ и $1,46\text{D}$ соответственно, но с молекулами CO и NH_3 образуются более прочные комплексы, чем с водой.

Как было показано ранее, лиганду с одной свободной или двумя неподеленными электронными парами, имеющими линейную структуру, (например, $:\text{NH}_3$, $:\text{C}\equiv\text{O}:$, $:\text{C}\equiv\text{N}:\bar{}$) легче сфокусировать свой заряд на атомную орбиталь металла, чем нелинейным лигандам с двумя электронными парами, как в молекуле воды. Качественно это объясняет тот факт, почему нейтральные молекулы $:\text{NH}_3$, $:\text{C}\equiv\text{O}:$, и $:\text{C}\equiv\text{N}:\bar{}$ вызывают большее расщепление d -подуровня кристаллическим полем, чем молекулы воды.

Таким образом, анализ констант нестойкости комплексов показывает, что прочность комплекса зависит от многих факторов, но при этом соблюдаются следующие правила:

- чем выше заряд комплексообразователя, тем более прочный образуется комплекс;
- прочность комплекса зависит от соотношения между размерами комплексообразователя и лигандов. Более прочные комплексы образуются небольшими по размеру комплексообразователями и лигандами или, наоборот, комплексообразователями с большими радиусами и крупными лигандами;
- лиганды сильного поля, особенно хелаты, при одинаковом заряде комплексообразователя образуют более прочные комплексы по сравнению с комплексами, образованными лигандами слабого поля.

5.2.2. Кинетические характеристики комплексов

Как отмечалось ранее, что процесс образования комплексов по формальным признакам является обычным обменным процессом, но, в отличие от реакций ионного обмена, образование комплексных соединений часто не быстрый процесс. Например, при взаимодействии железа (III) с нитрилтриметиленфосфоновой кислотой равновесие устанавливается через четверо суток.

Для кинетической характеристики комплексов используют понятия - *лабильный* (быстро вступающий в реакцию) и *инертный* (медленно вступающий в реакцию). Лабильными комплексами считаются такие, которые полностью обмениваются лигандами в течение 1 мин при комнатной температуре и концентрации раствора 0,1М. У лабильных комплексов замещение лигандов происходит быстро и быстро достигается состояние равновесия.

У инертных комплексов замещение лигандов протекает медленно. Так, инертный комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ в кислой среде термодинамически неустойчив ($K_{\text{н}}=10^{-6}$), а лабильный комплекс $[\text{HgI}_4]^{2-}$ устойчив ($K_{\text{н}}=10^{-30}$).

Лабильность комплексов связывается с электронной структурой центрального атома, а инертность свойственна, главным образом, ионам с незаконченной *d*-оболочкой и наличием лигандов сильного поля (внутриорбитальная гибридизация).

В табл. 19 приведены данные по скоростям обмена лигандов некоторых комплексов, по которым можно судить об их инертности или лабильности.

Таблица 19

Скорость обмена лигандов комплексных ионов в водных растворах при 20–30°C

Катион	Комплекс	Время протекания обмена		
		5 %	50 %	95 %
Zn ²⁺	[Zn(H ₂ O) ₆] ²⁺			2 мин
Al ³⁺	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺			3 мин
Pt ²⁺	[PtI ₄] ²⁻		4 мин	
Cr ³⁺	[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺		17–58 ч	
	[Cr(CN) ₆] ³⁻		24–30 сут	
	[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺		25 ч	
Fe ³⁺	[Fe(CN) ₆] ³⁻	64 ч		
Fe ²⁺	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	33 ч		

Из данных табл. 19 следует, что лиганды сильного поля (CN⁻ и NH₃) делают комплексы химически инертными, а лиганды слабого поля (H₂O и I⁻) – лабильными. Инертности комплексов способствует образование кратных связей металл – лиганд и полидентатность лиганда.

Полидентатные лиганды отщепляются зачастую по сложным ступенчатым механизмам, а если катион металла плотно охвачен циклическим лигандом, то протекание реакций замещения чрезвычайно затруднено.

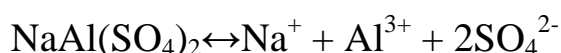
Существует критерий, согласно которому внутриорбитальный комплекс будет лабильным, если в нем хотя бы одна из нижележащих (в приближении кристаллического поля) «внутренних» t_{2g} ($d\varepsilon$)-орбиталей не занята электронами, и которая может быть использована в качестве акцептора. Так, при октаэдрическом строении комплексов энергетически более выгодны три орбитали. Поэтому комплексы ионов с одним и двумя d -электронами (Ti³⁺, V³⁺) должны быть лабильными, а с тремя (Cr³⁺) – инертными, что и наблюдается на практике.

В комплексных ионах с лигандами разной природы часть лигандов может вести себя инертным образом, а часть – лабильным. В этом случае центральный ион с инертными лигандами часто рассматривают как неизменяемую структурную единицу в реакциях замещения и присоединения. Так ведут себя, например, оксоанионы типа UO₂²⁻ (уранил-ион), а координационными полиэдрами атома урана в зависимости от его координационного числа могут быть тригональная (UO₂X₃), тетрагональная (UO₂X₄), пентагональная (UO₂X₅), гексагональная (UO₂X₆) бипирамиды. Здесь в качестве X выступают атомы фтора, хлора, брома, кислорода, серы, селена и азота.

5.2.3. Двойные соли

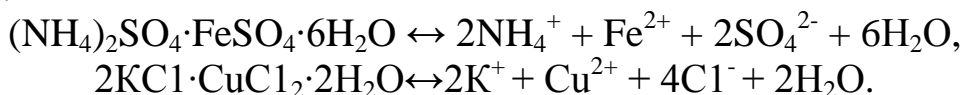
Соединения с малоустойчивой внутренней сферой и низкими значениями $K_{уст}$ называют *двойными солями*. Их обозначают как соединения молекул, например $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$.

Двойные соли отличаются от комплексных солей процессом диссоциации. В водных растворах двойные соли диссоциируют, образуя два различных катиона и анионы одного вида:



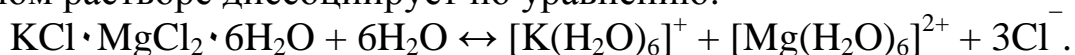
Двойные соли – это довольно распространенные соединения. К ним относятся соль Мора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$, природный минерал карналлит – двойной хлорид калия и магния $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, двойной хлорид калия и меди $2KCl \cdot CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и др.

Если растворить в воде подобные соли, то будет наблюдаться диссоциация:



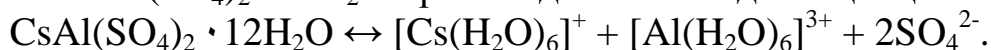
Если последнее соединение рассматривать как комплексное, то его формулу надо изобразить $K_2[CuCl_4] \cdot 2H_2O$. Данное комплексное соединение устойчиво ($K_{н} = 2 \cdot 10^{-4}$) только в концентрированных растворах и при температурах, не намного выше комнатной.

При охлаждении водного раствора, содержащего хлориды калия и магния, кристаллизуется двойная соль состава $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, которая в водном растворе диссоциирует по уравнению:



Если представить карналлит как комплексное соединение, то ему соответствует формула $K[Mg(H_2O)_6]Cl_3$ – хлорид гексааквамагния-калия.

Таким же образом при растворении в воде алюмоцеэиевых квасцов состава $CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ происходит полная диссоциация:



В кристаллическом состоянии в узлах кристаллической решетки квасцов обнаруживаются аквакомплексы $[Cs(H_2O)_6]^+$ и $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Поэтому координационную формулу этого соединения следует записывать как $[Cs(H_2O)_6][Al(H_2O)_6](SO_4)_2$ – сульфат гексаакваалюминия-гексааквацеэия.

Таким образом, различие между комплексными соединениями и двойными солями состоит в том, что последние практически не координируют или очень слабо координируют анионные лиганды, в результате чего константы устойчивости двойных солей имеют низкие значения.

ГЛАВА 6. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

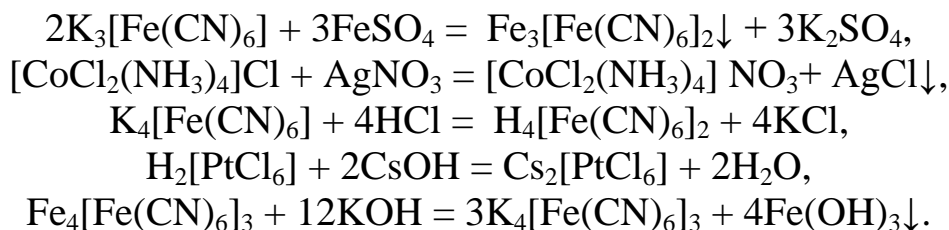
Для координационных соединений, как и для обычных соединений характерны обменные и окислительно-восстановительные реакции.

6.1. Обменные реакции

Направление обменных реакций координационных соединений определяют на основании общих критериев, применяемых для обменных реакций и основанных на законе действия масс. Смещение ионных равновесий происходит в направлении наиболее полного связывания ионов, то есть образования более устойчивого комплекса, либо соединения, произведение растворимости которого меньше константы нестойкости комплексного иона.

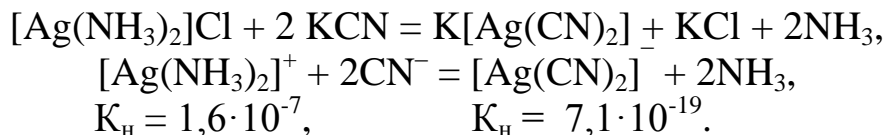
Обменные реакции с участием координационных соединений в зависимости от природы координационного соединения и реагента могут протекать по следующим направлениям:

1. Обмен ионов внешней сферы, комплексный ион в этом случае не затрагивается.

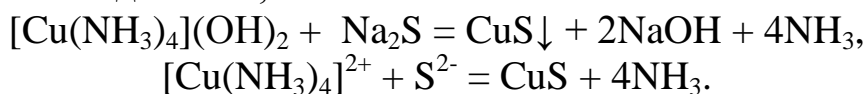


2. Обменные реакции, протекающие с участием комплексного иона. В этом случае возможно протекание реакции по следующим направлениям:

а) реакции, приводящие к образованию нового, более устойчивого комплексного иона путем связывания иона-комплексобразователя с новым лигандом. Результат – разрушение старого и образование нового комплексного соединения;



б) реакции, в которых ион-комплексобразователь связывается в малорастворимое соединение;



Для определения направления реакции в этом случае рассчитывают равновесные концентрации ионов Cu^{2+} в растворе комплексного соединения и в насыщенном растворе CuS .

Пусть концентрации комплексного иона и аммиака в растворе 0,1 моль/л, из выражения $K_{\text{уст}}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 4,76 \cdot 10^{12}$ получаем уравнение для расчета концентрации иона меди

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{K_{\text{уст}}[\text{NH}_3]^4} = \frac{0,1}{4,76 \cdot 10^{12} (0,1)^4} = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

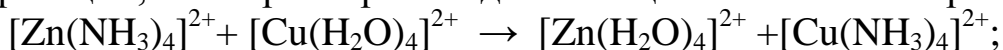
Равновесную концентрацию Cu^{2+} в насыщенном растворе CuS найдем из выражения для PP_{CuS}

$$\text{PP} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}],$$

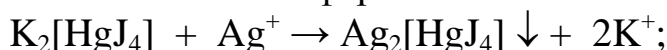
откуда $[\text{Cu}^{2+}] = \sqrt{\text{PP}} = \sqrt{6 \cdot 10^{-36}} = 2,4 \cdot 10^{-18} \text{ моль/л.}$

Из расчетов видно, что концентрация ионов меди $[\text{Cu}^{2+}]$, полученная из PP_{CuS} , меньше, чем $[\text{Cu}^{2+}]$ из величины константы устойчивости $K_{\text{уст}}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})$, следовательно, происходит разрушение комплексного иона и образование труднорастворимого сульфида меди.

в) реакции, в которых происходит замещение комплексобразователя:



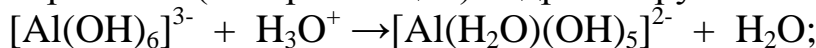
г) замещение ионов внешней сферы:



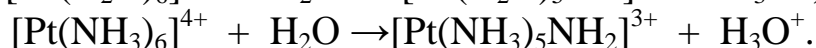
д) внутрисферное замещение гидроксильных групп на молекулы воды:



е) протонирование (нейтрализация) гидроксогрупп:



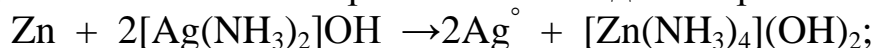
д) гидролиз аквакомплексов



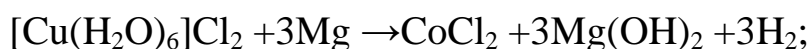
6.2. Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительные реакции с участием координационных соединений достаточно разнообразны и подчиняются общим закономерностям. Для комплексных соединений характерны реакции:

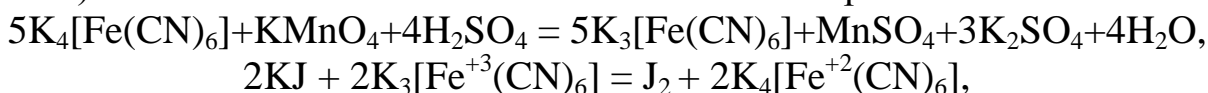
а) выделение комплексобразователя в виде нейтрального атома:

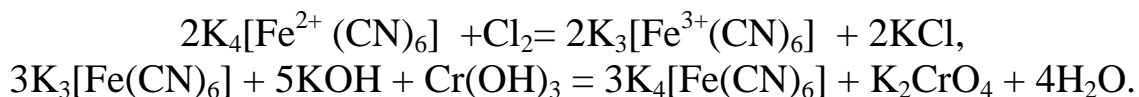


б) разрушение комплекса:



в) изменение степени окисления комплексобразователя:





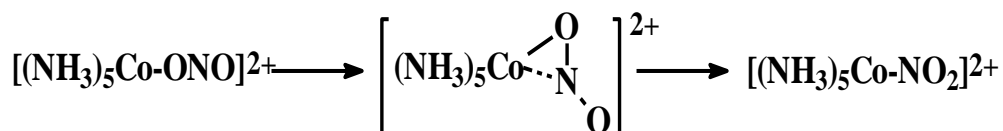
6.3. Реакции изомеризации

Реакции изомеризации протекают как в растворах, так в твердой фазе. Растворитель существенно влияет на механизм и энергетику процесса. Так, в полярных растворителях равновесие между цис- и транс-изомерами комплексов практически нацело смещено в сторону более полярного цис-изомера.

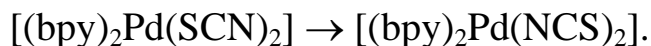
Например, при выпаривании на водяной бане водного раствора зеленого *транс*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ изомера выделяются фиолетовые кристаллы *цис*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ изомера. В свою очередь эта фиолетовая соль переходит в зеленый *транс*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ изомер упариванием солянокислого раствора.

При изомеризации в твердой фазе важную роль играет различие в энергии кристаллической решетке изомеров. В общем случае изомеризация в твердой фазе протекает легче, чем в растворе.

Наряду с геометрической, реакциям изомеризации как в твердой фазе, так и в растворах подвергаются и другие типы изомеров. Например, в твердой фазе при нагревании нитрито-изомеры в результате внутримолекулярной перегруппировки эффективно переходят в нитро-изомеры:



Подобный внутримолекулярный механизм наблюдается для $[(\text{bpy})_2\text{Pd}(\text{SCN})_2]$ и приводит к твердофазной тиоцианат-изотиоцианат изомеризации:



В тоже время в растворах реакции связевой изомеризации, подобно реакциям геометрической изомеризации, могут протекать по диссоциативному механизму, приводящему к перекоординации SCN^- в NCS^- лиганд.

Эффективность реакций рацемизация оптических изомеров комплексов в растворе в значительной степени определяется их лабильностью. Так, в отличие от инертного $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, лабильный (+) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ легко теряет свою оптическую активность в водных растворах в результате рацемизации и образования смеси оптических изомеров.

ГЛАВА 7. ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

7.1. Металлокомплексный катализ в химико-технологических и природных процессах

Металлокомплексный катализ – одно из наиболее актуальных направлений как теоретической, так и прикладной химии координационных соединений. Металлокомплексные катализаторы (металлоферменты) обеспечивают протекание в живой природе таких важных биохимических процессов, как фиксация атмосферного азота, фотосинтез, транспорт кислорода, гидролиз пептидов и углеводов и многие другие окислительно-восстановительные процессы.

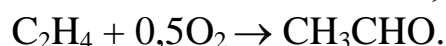
Металлокомплексные катализаторы разрабатываются как на основе моделирования природных металлоферментов, так и катализа химико-технологических процессов, не имеющих природных аналогов (табл. 20).

Таблица 20

Катализаторы химических процессов с участием алкенов

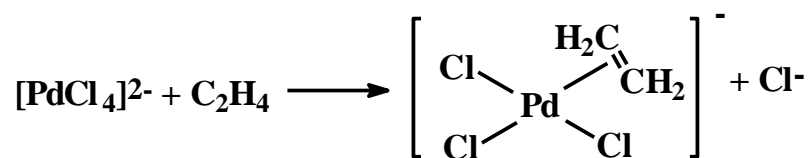
Химико-технологический процесс	Катализаторы/среда
Изомеризация: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{R}_{(r)} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHR}$	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$, $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{AlEt}_3$, $\text{H}[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$
Дипропорционирование: $2\text{RHC}=\text{CHR}'_{(r)} \rightarrow \text{RHC}=\text{CHR} + \text{R}'\text{HC}=\text{CHR}'$	$\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$, $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Me}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$
Гидрирование: $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}'_2 + \text{H}_{2(r)} \rightarrow \text{R}_2\text{HC}-\text{CHR}'_2$	$\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_3/\text{C}_6\text{H}_6/\text{EtOH} + \text{H}[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$
Окисление: $\text{C}_2\text{H}_4 + 0,5\text{O}_{2(r)} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$
Димеризация, олигомеризация, полимеризация	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{CoCl}_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}$, $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3$
Гидроформилирование: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 + \text{CO}(r) \rightarrow \text{H}_3\text{CCH}_2\text{CHO}$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$
Гидрокарбоксилирование: $\text{RHC}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}(r) \rightarrow \text{RH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$

Важным примером гомогенных металлокомплексных реакций является реакция окисления этилена в ацетальдегид, названная в честь открывшей эту реакцию компании Waker Chemie, Вакер процесс:

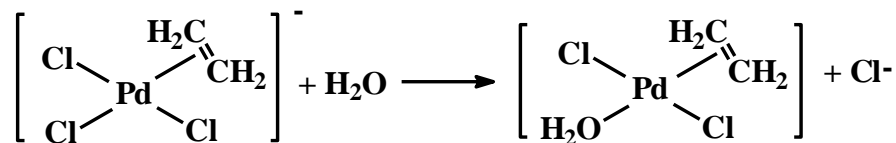


Механизм реакции, протекающей в присутствии PdCl_2 и CuCl_2 в соляно-кислом водном растворе, включает следующие стадии:

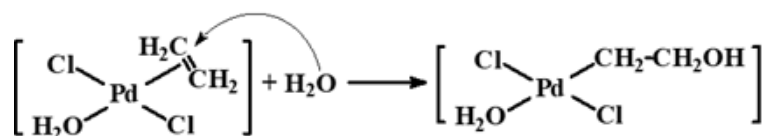
1. Вначале происходит замещение хлоридного лиганда в $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ на этилен с образованием π -комплекса



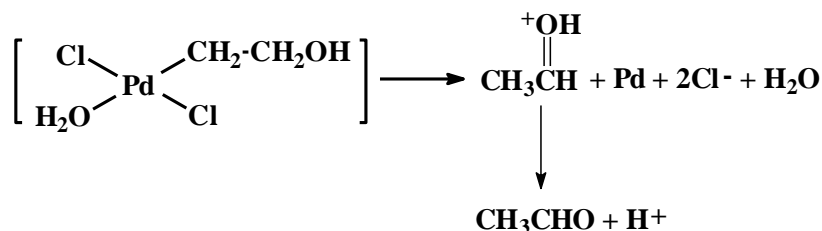
2. Замещение хлоридного лиганда в транс-положении к этилену водой



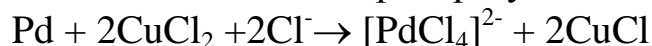
3. Гидратация координированного этилена внешнесферной водой с трансформацией π -комплекса в σ -комплекс



4. Внутримолекулярное двухэлектронное окисление органического лиганда и восстановление палладия до металла



5. Регенерация палладиевого катализатора в результате окисления CuCl_2

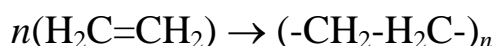


и регенерация CuCl_2 при окислении CuCl кислородом в солянокислой среде

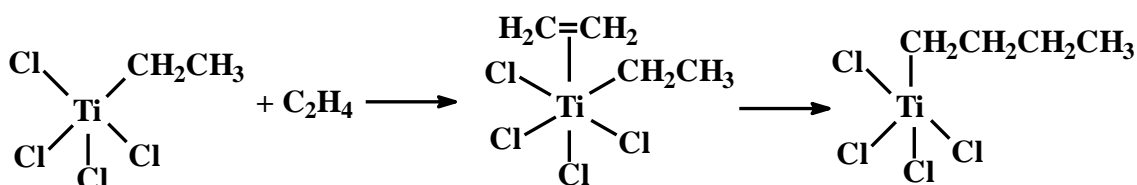


В отличие от механизма металлокомплексного катализа реакций гидрирования и гидроформилирования, Ваккер процесс включает процесс трансформации π -комплекса палладия(II) в σ -комплекс за счет переноса атома водорода внешнесферной воды, а также внутримолекулярный двухэлектронный окислительно-восстановительный процесс.

Примером гетерогенного металлокомплексного катализа является полимеризация этилена в полиэтилен



в присутствии катализатора Циглера-Натта – материала на основе алкилированного триэтилалюминия тетрахлорида титана(IV). Механизм данной реакции включает последовательное образование π - комплекса и его последующую трансформацию в σ - комплекс с миграцией алкильных $\text{R}_n\text{H}_{2n+1}$ групп



Наряду с классическими гомо- и гетерогенным катализом, в настоящее время используют также новые формы металлокомплексного катализа – межфазный, мембранный и мицелярный.

Межфазный катализ ускоряет реакцию между компонентами не растворимыми в одном растворителе из-за ее проведения в двухфазной, или трехфазной среде. Двухфазная среда представляет собой смесь воды из воды и неполярного растворителя, трехфазная – смесь воды и двух компонентов: двух несмешивающихся растворителей или же неполярного растворителя с полимерной фазы. Например, двухфазная среда вода-ксилол: водная фаза содержит NaOH и $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{I}$ (тетрабутиламмоний иодистый), а ксилол – комплекс $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$. Продукты каталитической реакции карбонилирования бензил-, арил- и винилгалогенидов находятся в водной фазе тогда как катализатор $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ – в органической.



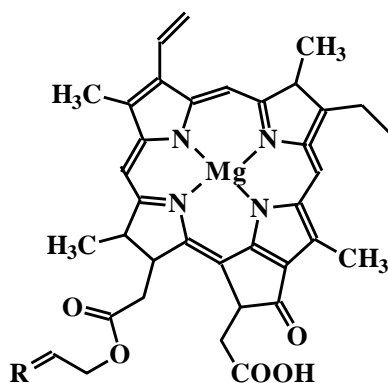
Интенсивное перемешивание двухфазной среды обеспечивает эффективный контакт компонентов разных фаз, тогда как присутствие катализатора и продукта реакции в разных фазах способствует их отделению друг от друга.

Мембранный катализ основан на избирательном переносе через пористый катализатор одного из веществ, участвующих в реакции.

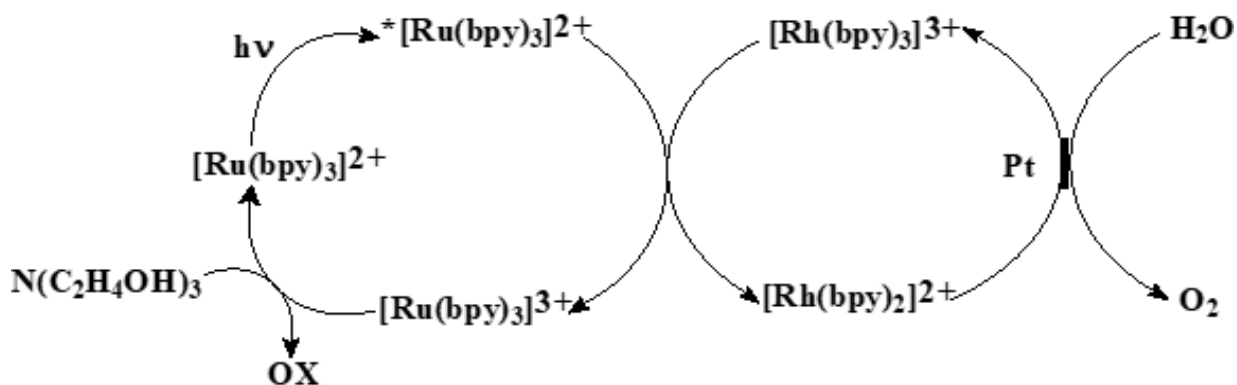
Мицелярный катализ – разновидность межфазного катализа. В данном случае происходит ускорение реакции за счет ее протекания в микрогетерогенных (мицелярных) растворах, образуемых поверхностно-активными веществами.

Металлокомплексы играют важную роль во многих процессах в живых организмах: фотосинтеза, транспорта кислорода, связывания азота, разложения перекиси водорода и др.

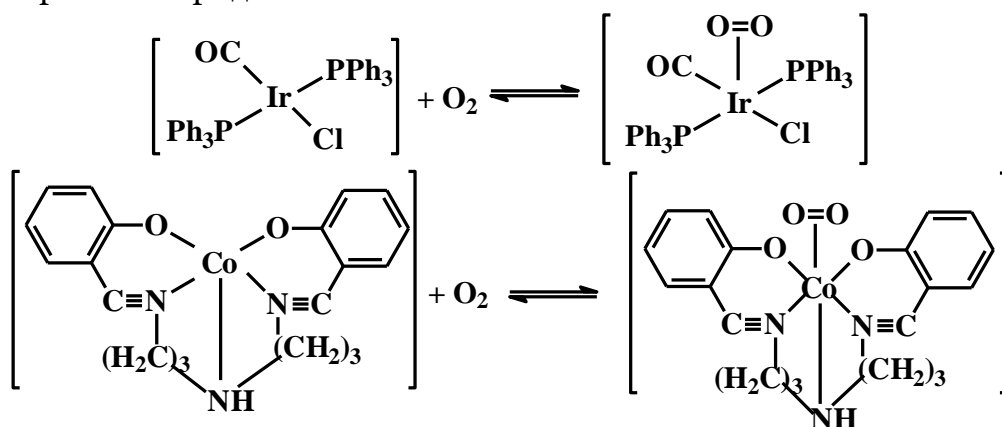
Строение хлорофилла – катализатора фотосинтеза, поглощающего солнечное излучение и приводящего к конверсии энергии света в химическую, установлено Г. Фишером, показавшим, что основа хлорофилла состоит из порфиринового комплекса магния



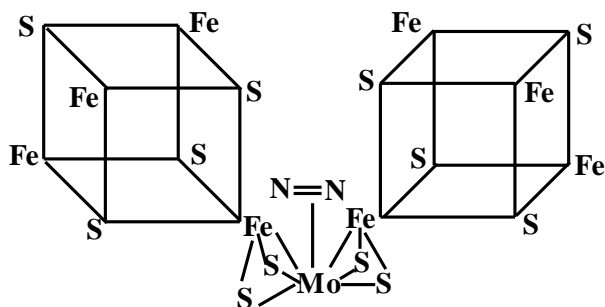
В настоящее время созданы искусственные металлокомплексные системы, моделирующие процессы фотосинтеза



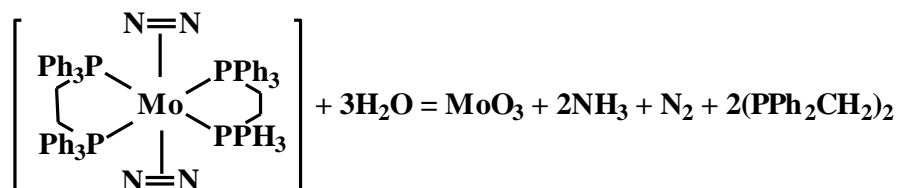
и транспорта кислорода



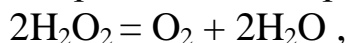
Связывание атмосферного азота клубеньковыми бактериями происходит при участии фермента нитрогеназа, представляющего собой два белковых полимера, содержащих полиядерный комплекс молибдена и железа:



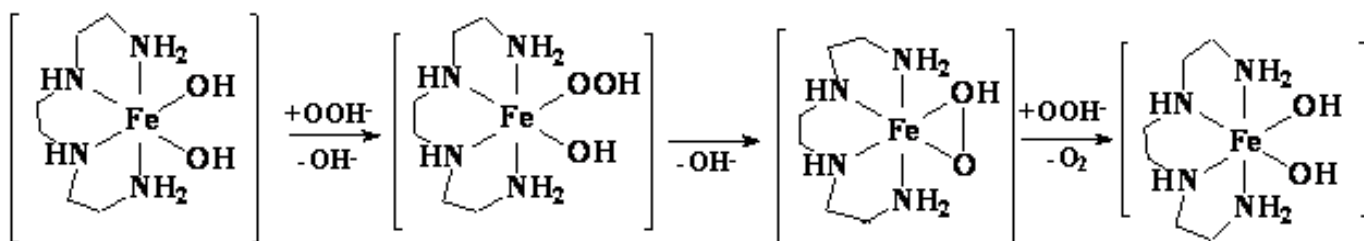
Благодаря исследованиям А.Е. Шилова и М.Е. Вольпина были получены искусственные металлокомплексы молибдена с молекулярным азотом, гидролизующихся с образованием аммиака:



Примером искусственной модели природного фермента пероксидазы, катализирующей разложение пероксида водорода

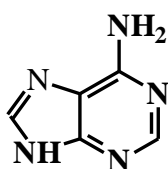


является гидроксоаминный комплекс железа, бидентатная координация в котором гидропероксид-иона сопровождается выделением кислорода и регенерацией металлокомплексного катализатора:

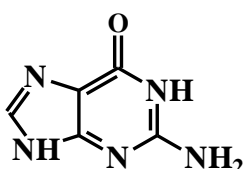


7.2. Комплексные соединения в медицине

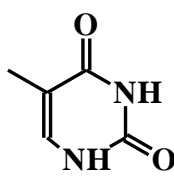
Широкие возможности библигандов, в частности дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК), к комплексообразованию стимулирует исследования в области создания комплексов с определенными фармацевтическими свойствами. Так, в 1969 г. Б. Розенбергом была установлена противораковая активность цис-[Pt(NH₃)₂Cl₂] (цисплатин), обусловленная диффузией нейтрального комплекса в клетку, замещением водой хлоридных лигандов, координацией платины к пуриновым и пиримидиновым основаниям ДНК



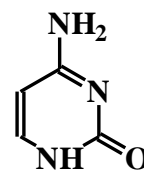
Аденин



Гуанин



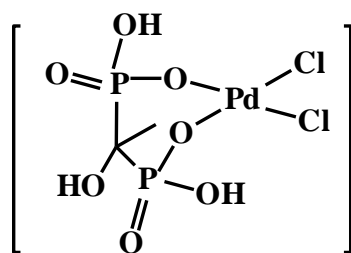
Тимин



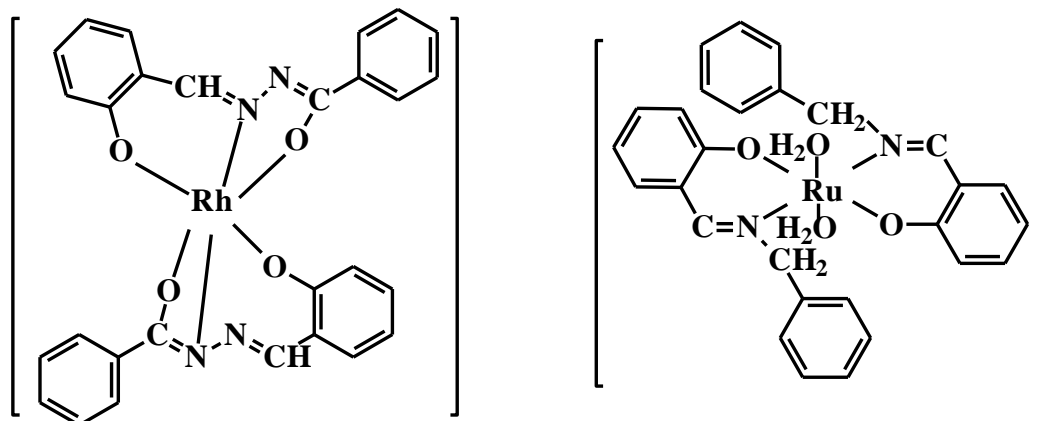
Цитозин

и блокировки процесса репликации ДНК.

В настоящее время антираковая активность установлена не только для плоско-квадратных комплексов Pd(II)



но и октаэдрических комплексов Rh(III) и Ru(III)



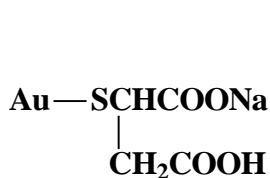
Одно из значительных ограничений современных противоопухолевых средств обусловлено их неспецифичностью, которая приводит к тяжелым токсическим последствиям интенсивной терапии. Поэтому разработка новых нетоксичных препаратов, действие которых основано на иных принципах по сравнению с традиционно используемыми в онкологии химиотерапевтическими средствами, остается актуальной проблемой. В этой связи результаты исследования противоопухолевых свойств металлоценов $(C_5H_5)_2MCl_2$ интересны для прогнозирования новых биоактивных соединений. Их высокая активность показывает, что поиск лекарственных средств можно расширить за счет соединений «жестких» металлов, если их «смягчить» с помощью таких доноров электронов, как циклопентадиенил, причем структурная аналогия между некоторыми металлоценами и цисплатином сохраняется.

Высокоактивны производные титана и ванадия, несколько менее активны производные ниобия, тантала и металлов VIБ группы и совершенно неактивны соединения гафния, циркония. Установлено, что внутриклеточной мишенью для этих соединений также является ДНК, но их механизм действия принципиально иной по сравнению с аналогами цисплатина: он не связан с цитотоксическим эффектом. Поэтому у таких препаратов проявляется лишь небольшое побочное действие на печень и развивающийся плод, отсутствует токсичность в отношении почек и отрицательное влияние на кроветворную систему. Интерес к препаратам такого типа заметно вырос после получения производных витаминов группы В, содержащих ферроценовый фрагмент и обладающие проти-

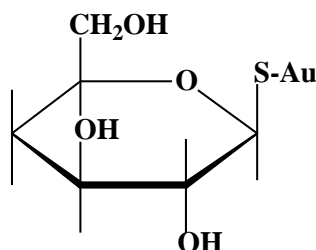
воопухоловой активностью. Возможно, они будут эффективными лекарственными средствами для борьбы с железодефицитными состояниями организма и нарушением метаболизма витаминов группы В при росте злокачественных новообразований.

Токсический эффект некоторых комплексов используется для создания противомикробных препаратов. К примеру, издавна известно бактерицидное действие серебра, которое объясняется тем, что ничтожных концентраций иона серебра, появляющихся в водопомещенной в серебряную посуду, достаточно для угнетения тиолсодержащих ферментов микроорганизмов.

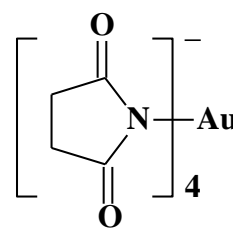
К 2500 г. до н.э. восходит история применения в медицине золота, которое использовали в Китае для лечения проказы. В настоящее время соединения золота употребляют в основном для лечения ревматоидного артрита. Среди них имеются неорганические соединения, например, хризолан $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, а также ряд органических производных:



миокризин



солганол



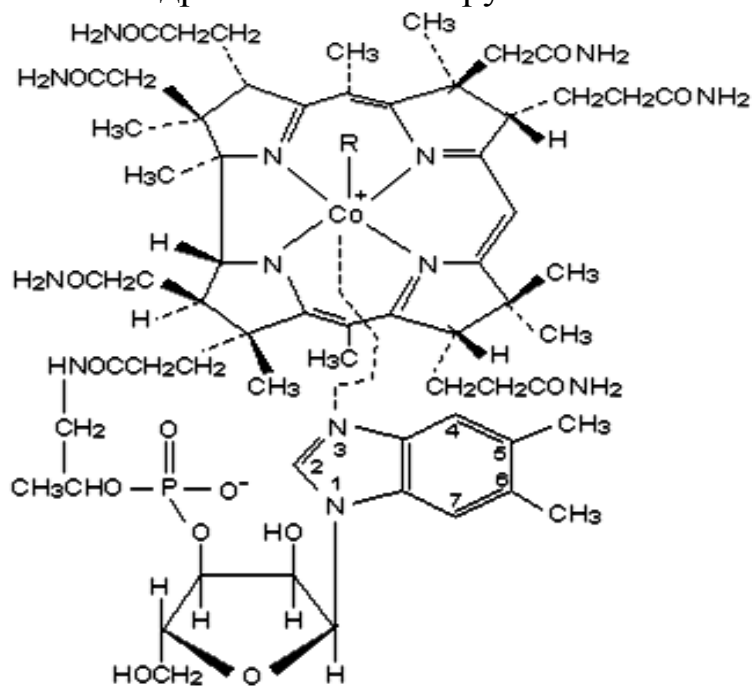
тетрасукцинимидзолото(III)

Механизм действия золота при лечении артрита детально не установлен. Предполагают, что эти соединения ингибируют гидролитические ферменты, разрушающие суставы.

При лечении сахарного диабета широко применяется инсулин – комплекс ионов цинка с белками, который способствует усвоению глюкозы, которая является главным источником энергии и основным питанием для мозга.

Для поддержки иммунитета широко используется лекарственная форма витамина B_{12} , который не встречается в природе, и его промышленное производство налажено путем микробиологического синтеза. Это эндогенный витамин, синтезируемый микрофлорой кишечника. Кобаламин содержит макроцикл – корриновое кольцо, связанное с нуклеотидом и диметилбензимидазолом. Полость в центре корринового кольца занята атомом Co с координационным числом 5, а шестое координационное место может занимать, как в коферменте B_{12} , 5-деоксиаденозин, связанный с Co через группу $-\text{CH}_2$. Благодаря этому кофермент B_{12} является редким примером природного металлоорганического соединения. Если шестое ко-

ординационное место занимают какие-либо другие небольшие лиганды, то получается аквакобаламин, гидроксокобаламин, цианокобаламин (известный как витамин В₁₂). В кобаламине атом кобальтата может находиться в трёх состояниях окисления: +3, +2 и +1, причем все они низкоспиновые. Со(III) с конфигурацией d^6 имеет координационное число 6, Со(II) – 5 с неспаренным электроном на d_{z^2} -орбитали. Со(I) имеет четырехкоординационное квадратноплоское окружение.



Витамин В₁₂

Главная ферментативная роль кобаламина связана с обменным переносом радикалов Н или СН₃ между биолигандами. Другие ферменты – кобаламины катализируют обмен радикалами в случаях изомеризации (мутазы) и дегидратации (лиазы). Обмен радикалами начинается с ослабления связи Со – С, что приводит к образованию низкоспинового пятикоординационного Со(II) и радикала СН₂Р, замещаемого на какой-либо другой. Реакции переноса группы СН₃ основаны на высокой нуклеофильности катиона Со(+1) в квадратноплоском окружении. Эта реакция имеет место при биосинтезе метионина, а также при деятельности бактерий-метаногенов, вырабатывающих метан. Кобаламин жизненно важен для высших организмов (для человека необходимы несколько миллиграммов в день), но вырабатывается он лишь микроорганизмами. При недостатке витамина В₁₂ часто возникает злокачественная анемия.

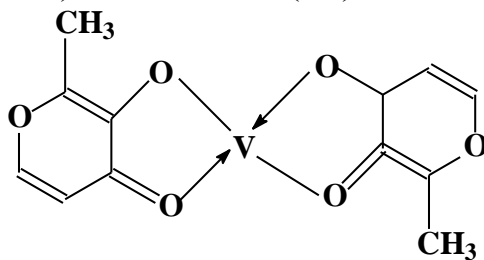
Еще один пример использования металлокомплексов связан с новыми имитационными подходами к лечению такого тяжелого заболевания, как диабет. Проблема получения синтетических аналогов инсулина всегда стояла остро, так как его использование сопряжено с опреде-

ленными неудобствами: как правило, препарат вводится инъекционным путем, следовательно, больному всегда необходимо иметь при себе шприц, а также время и возможность ввести препарат.

Ванадийсодержащие соединения рассматриваются в настоящее время как потенциальные антидиабетические средства, имитирующие действие инсулина. При исследовании соединений ванадия в качестве потенциальных инсулиномиметиков оказалось, что они обладают такими необходимыми для практического использования свойствами, как высокая биодоступность, возможность перорального приема и низкие действующие концентрации.

Выделяют три основных класса ванадийсодержащих инсулиномиметиков: неорганические соли, в которых ванадий содержится как в анионной (ортованадаты(V)[VO₄]³⁻), так и в катионной (ванадил-ион V²⁺) форме, хелатные комплексы ванадия(IV), пероксокомплексы ванадия(V) (моно- и дипероксованадаты, [VO(O₂)(H₂O)₂(L-L')]ⁿ⁻ и [VO(O₂)₂(L-L')]ⁿ⁻ где L, L'—органические лиганды, n = 1, 2, 3).

На схеме представлена структурная формула одного из таких соединений—бис(мальтолато)оксованадия(IV):



Стратегия разработки новых, более эффективных противомикробных средств за счет модифицирования соединений с известной или потенциальной терапевтической активностью введением ионов переходных металлов в молекулярную структуру, то есть комплексобразованием, позволяет успешно решать и другие проблемы фармакологии. Одной из них является борьба с тропической малярией, которой ежегодно болеет около 270 млн человек, причем 2 млн – со смертельным исходом. Ее лечение осложняется возникающей устойчивостью возбудителей болезни к одному из наиболее эффективных противомаларийных средств – *хлорохину* (7-хлоро-4-(4-диэтиламино-1-метилбутиламино) хинолин).

Возможно, малярию удастся преодолеть в самое ближайшее время, так как обнадеживающие результаты получены при испытаниях комплексов хлорохина с некоторыми металлами платиновой группы – рутением, родием.

Для лечения перхоти применяют противомикробный агент *пири-тион*, который выпускается изготовителями различных косметических

средств (шампуней и др.) в виде комплекса с цинком (II). Это соединение характеризуется более высокой активностью против бактерий и грибов по сравнению с исходным органическим лигандом. Оно обладает противоперхотными свойствами благодаря окислению серосодержащего лиганда в его составе.

Существуют и другие противомикробные средства, увеличивающие свою активность в присутствии ионов металлов: *изопропиазид*, *тиацетазон*, *койевая кислота* и др. Для объяснения этого эффекта предложены несколько механизмов. Согласно одному из них, ион металла может помогать транспорту лекарственного средства через клеточную мембрану благодаря тому, что металлокомплекс оказывается более липофильным (жирорастворимым), чем первоначальный препарат. Не исключена возможность, что токсическим действием на бактерии обладает сам ион металла, а органический препарат служит переносчиком через мембрану.

7.2.1. Хелатотерапия

Из объектов бионеорганической химии именно тяжелые металлы в форме комплексов наиболее опасны для жизнедеятельности организмов. Атака тяжелых металлов направлена: на гемсодержащие белки и ферменты; на системы пероксидного и свободнорадикального окисления липидов и белков; на системы антиоксидантной защиты; ферменты транспорта электронов и синтеза АТФ; белки клеточных мембран и ионные каналы мембран. Так, ионы Pb^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} образуют прочные комплексы с аминокислотами и многими другими биолигандами, в особенности содержащими группы RS- и HS-.

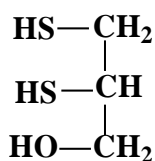
Токсическое действие тяжелых металлов проявляется в том, что, обладая подходящим размером и характером электронной оболочки, они могут вместо биометаллов «встраиваться» в соответствующие рецепторы, блокируя действие субстратов.

В настоящее время существуют особые отрасли науки (токсикология, экотоксикология), возникшие на стыке биологии, медицины, физиологии, популяционной генетики, химии, которые интенсивно изучают причины токсичности веществ и способы детоксикации.

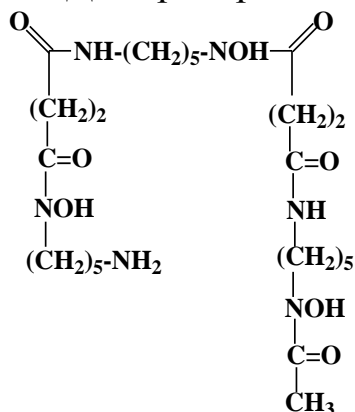
Если в организме обнаружены токсичные металлы в количестве, превышающем допустимый порог, то для их выведения применяются специальные препараты. Обычно это активные лиганды с набором различных донорных атомов, способные образовывать прочные комплексы с нежелательными металлами.

Выведение ионов тяжелых металлов из организма под действием хелатирующих реагентов называется **хелатотерапией**.

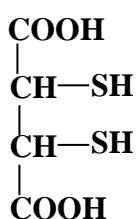
Приведем важнейшие детоксиканты (антидоты).



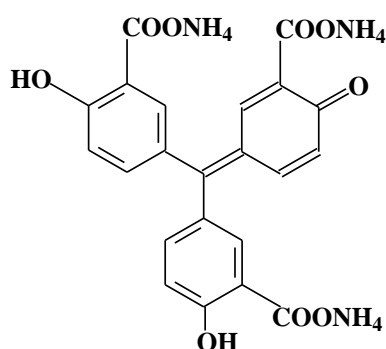
Димеркапрол



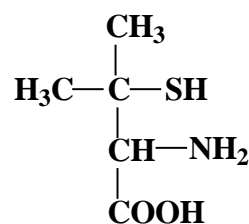
Дефероксамин



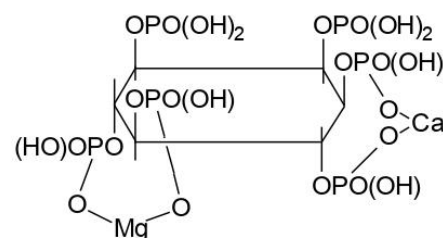
Сукцимер



Алюминон



Купренил



Фитин

Один из первых препаратов, который был применен для выведения ионов тяжелых металлов, – **димеркапрол** (британский антильюзит БАЛ). Препарат эффективно выводит мышьяк, ртуть, хром, висмут, теллур.

Сукцимер (димеркаптоянтарная кислота) эффективно связывает почти все токсиканты (ртуть, свинец, мышьяк, кадмий), но не выводит из организма ионы биометаллов (медь, марганец, железо, цинк, кобальт).

В последнее время разработаны эффективные хелатообразующие препараты, позволяющие избирательно выводить из организма те или иные ионы. Для выведения железа применяют **дифероксамин** (производное пропионгидроксамовой кислоты). Для выведения избыточного железа (гемохроматоз, гемосидероз) необходимо, чтобы препарат был избирателен не только по отношению к ионам железа, но и к отдельным классам железосодержащих биоконплексов.

Дефероксамин действительно не влияет сколько-нибудь существенно на выделение ионов других металлов и не разрушает гемм-содержащие соединения, выводя железо из его депонированных форм.

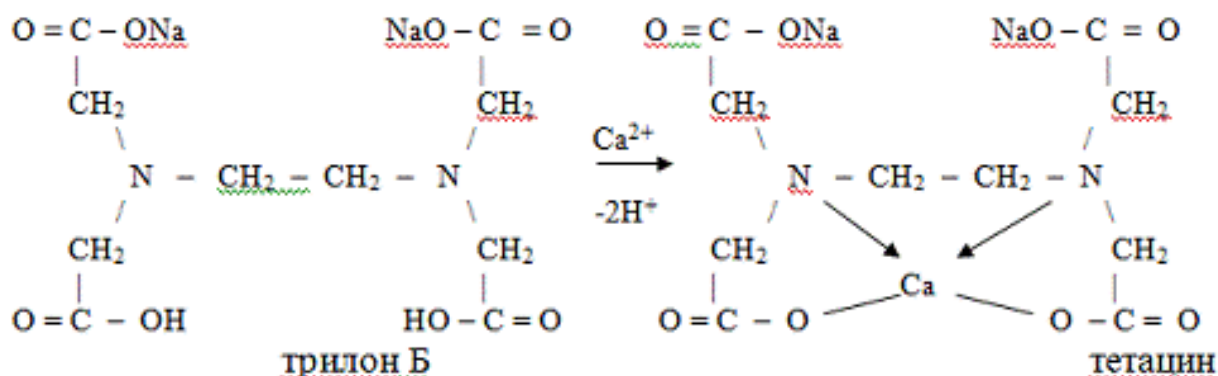
Для выведения меди (при острых отравлениях и при болезни Вильсона) используется **купренил** (D-пеницилламин –D-ПАМ), который является менее специфичным лигандом, он связывает, помимо меди, ионы ртути, свинца. Оказалось, что D-ПАМ особенно хорошо проявляет себя

при хронических формах отравлений, когда необходим длительный прием препарата.

Для связывания токсичного катиона бериллия применяется **алюминон**, получивший такое название из-за способности координироваться с катионом алюминия. Его эффективность по отношению к бериллию – проявление диагонального сходства пары бериллий-алюминий.

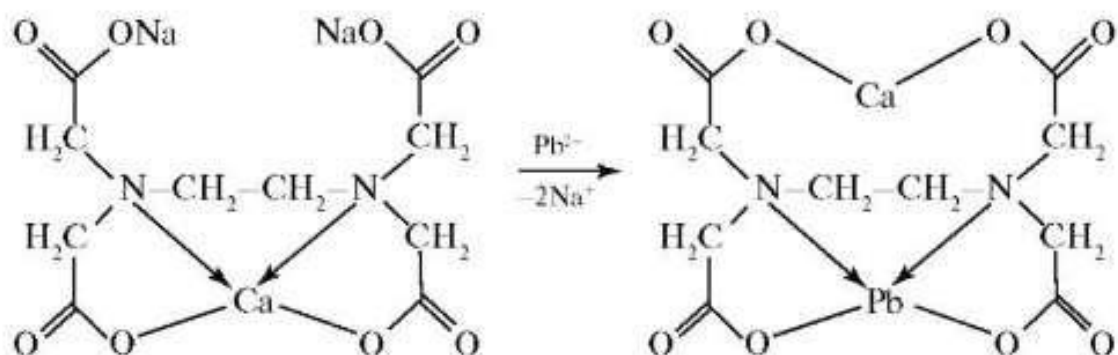
Высокой степенью комплексообразования отличается также **фитин** – сложный органический препарат, представляющий собой смесь кальциевых и магниевых солей инозитфосфорных кислот. Его получают из конопляных жмыхов. Фитин полностью защищает животных, отравленных смертельными дозами свинца, и может быть использован при отравлении ионами других металлов.

Наибольшее распространение в качестве антидотов получили различные соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), среди которых наиболее известна динатриевая соль – трилон Б. Его применение показано, к примеру, при отравлении соединениями кальция. При этом трилон Б, связывая ионы кальция превращается в **тетацин**.



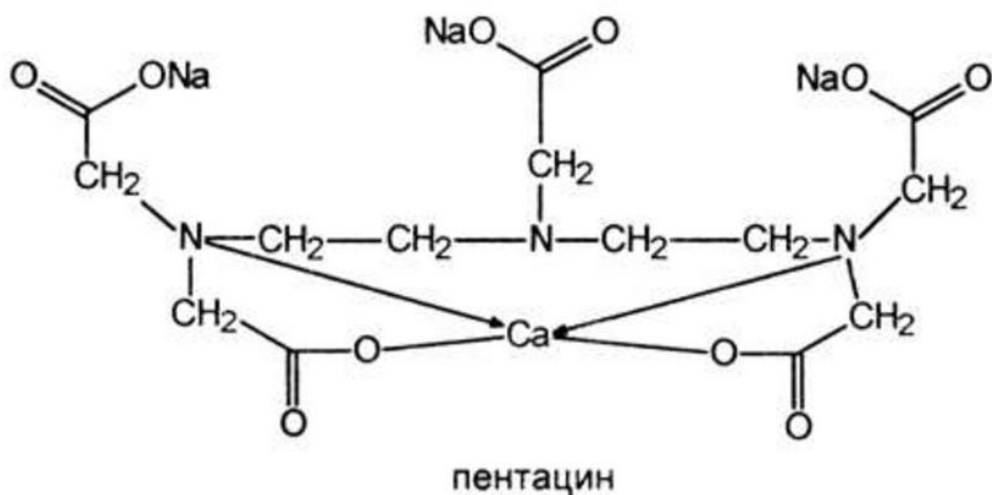
Кальциевые соли ЭДТА являются эффективными антидотами при отравлении свинцом, цинком, кадмием и ртутью, так как эти металлы вытесняют из комплексона кальций, имеющий меньшую константу устойчивости с ЭДТА.

Тетацин легко взаимодействует и с токсичными ионами свинца, а образующееся комплексное соединение свинца хорошо растворимо в воде и легко выводится из организма через почки.



Антидотное действие комплексонов зависит от прочности образующегося металлокомплекса, что определяется величиной константы устойчивости образующегося комплекса. Так, по возрастающей степени устойчивости комплекса металл – ЭДТА металлы располагаются в таком порядке: Sr, Mg, Ca, Fe²⁺, Mn, Co, Zn, Cd, Pb, Cu, Hg, Ni.

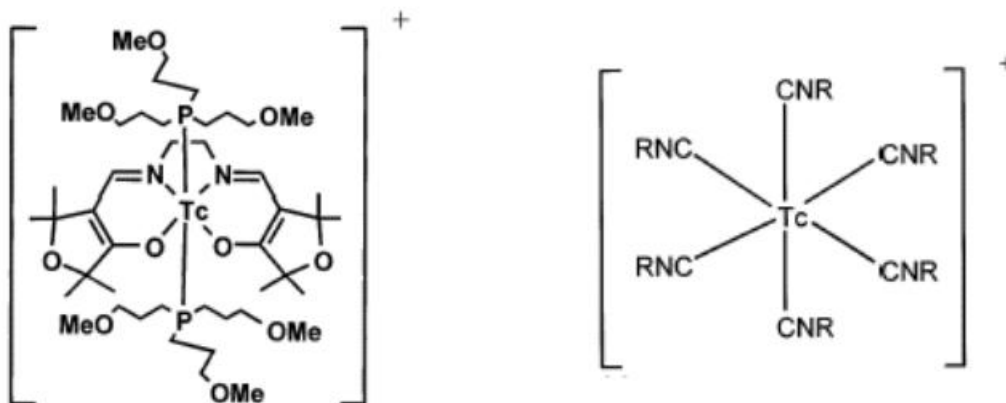
Помимо тетамина и трилона Б, практическое значение в качестве противоядий имеют и некоторые другие солиэтилендиаминтетрауксусной кислоты. Перспективен еще один комплексон – производное диэтилен-триаминпентауксусной кислоты – **пентацин**. Его особенно успешно применяют при отравлении радиоактивными элементами.



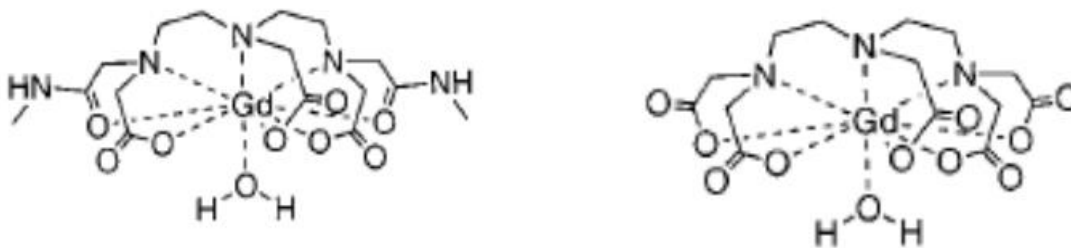
На первый взгляд неожиданный пример использования хелатотерапии – защита от газовой гангрены. Оказалось, что введение в организм раствора тетамина вызывает в данном случае связывание ионов цинка и кобальта, которые вытесняют из тетамина ион кальция. Ионы цинка и кобальта выполняют функцию активаторов действия фермента лецитиназы – токсинагазовой гангрены. Поэтому, связывая эти ионы, удается резко снизить действие токсина.

Еще одна область перспективного использования металлокомплексов в медицине – **диагностика патологических состояний**. В качестве основных компонентов радиофармацевтических препаратов используются радиоизотопы некоторых металлов (галлия, иттрия, индия, технециядр.). Они характеризуются удобной для медицинских целей энергией гамма-лучей и непродолжительным периодом полураспада. Хелатирование катионов этих изотопов комплексонами позволяет повысить их токсикологическую приемлемость для организма, облегчить их транспортировку и в известных пределах избирательность концентрации в тех или иных органах.

Так, ^{67}Ga (период полураспада 78ч) благодаря своей избирательности незаменим при диагностике опухолей лимфатической системы. Для детектирования опухолей широко используют комплекс блеомицина ^{111}In (период полураспада 67ч). Для сканирования легких применяют сильный, но безопасный для человека источник мягкого гамма-излучения – $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (период полураспада 6ч), кроме того, растворы комплексов радионуклидов $^{99\text{m}}\text{Tc}$ используют для установления локализации опухолей мозга, избирательно накапливающих его. В настоящее время на основе комплексов радионуклидов $^{99\text{m}}\text{Tc}$ и ^{111}In разрабатываются диагностические средства, нацеленные на определенные органы, в частности для изучения мозгового кровообращения, работы сердца и других органов.



Постепенно раскрываются возможности применения магниторезонансных контрастных средств на основе комплексов Gd(III) , Mn(III) и др.



7.3. Координационные соединения в живых организмах

Многие биохимические процессы, происходящие в живых организмах, связаны с участием комплексов. В организмах растений, животных и человека, наряду с макроэлементами, содержатся микроэлементы: бор, иод, фтор, хлор, кальций, железо, медь, цинк, магний, молибден, марганец, натрий, калий и др.

Микроэлементы как комплексообразователи входят в состав ферментов. Например, ферменты, окисляющие фенолы и амины до хинонов, являются координационными соединениями меди, а каталазы и пероксидазы – комплексы железа.

Биокомплексы с металлами в зависимости от их молекулярной массы подразделяются на три группы:

- 1) низкомолекулярные металлокомплексы (с аминокислотами, углеводами, аминами, анионами неорганических и органических кислот);
- 2) металлокомплексы со средней молекулярной массой (с полипептидами, порфиринами, нуклеотидами, липидами и др.);
- 3) высокомолекулярные биокомплексы (с протеинами, нуклеиновыми кислотами, полимерными углеводами и др.).

Биокомплексные соединения значительно различаются по устойчивости. Одни из них настолько прочны, что постоянно находятся в организме и выполняют определенную функцию. Роль металла в таких комплексах высокоспецифична: замена его даже на близкий по свойствам элемент приводит к значительной или полной утрате физиологической активности. Примерами таких соединений являются гемоглобин, витамины В₁₂, хлорофиллы некоторые металлоферменты, например, цитохромы. Известно, что порфирины настолько прочно удерживают железо, что не удается обнаружить никаких признаков обмена его с радиоактивным изотопом.

В организме присутствуют и менее прочные комплексы, которые образуются только для выполнения определенных функций, после чего распадаются: например, образование между ионом металла и ферментом комплексного соединения в период осуществления катализа. Активаторами ферментов часто выступают ионы металла, в частности Mg²⁺, Mn²⁺ и Co²⁺. Большинство таких ферментов обладают каталитической активностью, но без иона металла она ниже. Специфичность металлов в этих комплексах не выражена. Он может быть заменен на другой ион металла без потери физиологической активности.

К биологическим соединениям с невысокими значениями констант устойчивости можно отнести соединения, стабилизирующие сложные структуры. Например, образование металлополинуклеотидных ком-

плексов стабилизирует двойную спираль ДНК. Комплексы с ДНК (в основном с донорным атомом кислорода фосфатных групп, частично с донорными атомами азота оснований) образуют ионы Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} и Ni^{2+} , они взаимозаменяемы.

Промежуточное положение между этими двумя группами биоккомплексов занимают диссоциирующие металлоферменты. Ионы металлов этих комплексах выполняют функции кофактора (кофермента). Металл в качестве кофактора необходим примерно 12% всех известных ферментов.

Основные представления о биологической роли наиболее важных металлокомплексов в организме включают:

- транспорт ионов металлов и других неорганических компонентов (трансферрин, альбумин, гемоцианин, гемоглобин и др.);
- катализ реакций гидролиза металлоферментами, содержащими кальций, магний, цинк, марганец (карбоангидраза, карбоксипептидаза и др.);
- катализ окислительно–восстановительных реакций металлоферментами, содержащими цинк, железо, медь, молибден, магний (дегидрогеназы, цитохромы, каталаза, пероксидаза, ферредоксин, церулоплазмин, аскорбиноксидаза и др.);
- перенос электронов (цитохромы, цитохромоксидаза и др.);
- перенос групп (киназы, цианокобаламин и др.);
- депо металлов в организме (ферритин, металлотионеин); активация и ингибирование ферментов (карбоксипептидаза, карбоангидраза, киназы);
- металлолигандный гомеостаз.

Транспортные белки охотно образуют комплексы с металлами. Так, сывороточный альбумин связывает до 50% ионов Ca^{2+} в крови и переносит ионы Cu^{2+} из желудочно-кишечного тракта в печень. Обратное распределение ионов Cu^{2+} осуществляет церулоплазмин, а ионы Fe^{3+} транспортирует трансферрин. В переносе кислорода к тканям участвуют гемоглобин и миоглобин. В распределении веществ внутри организма огромное значение принадлежит мембранным белкам –поринам, образующим трансмембранные каналы, и транслоказам. Реализация функций сократительных белков (актинамиозина) зависит от присутствия низкомолекулярных активаторов (ионов Mg^{2+} , АДФ, Ca^{2+}).

Ферменты – это каталитически активные белки, реализующие определенные реакции в активном центре макромолекулы. В живых организмах действует большое число ферментов, в состав которых входят ионы металлов, выполняющие следующие функции:

- являются электрофильной группой активного центра фермента и облегчают взаимодействие с отрицательнозаряженными участками молекул субстрата;
- формируют каталитически активную конформацию структуры фермента;
- участвуют в транспорте электронов (многоядерные комплексы);
- осуществляют аллостерическую регуляцию.

Ферментативные процессы в живых организмах осуществляются с чрезвычайно высокой эффективностью, которая, как правило, значительно выше достигнутой с помощью синтетических катализаторов. Так, в случае реакции переноса электронов разница в скоростях составляет в большинстве случаев 5–10 порядков. Например, ионы железа в составе каталазы ускоряют разложение пероксида водорода 10^{10} раз по сравнению со свободными ионами металла. В отличие от многих химических реакций, требующих специфических условий (повышенной температуры, присутствия сильных кислот или оснований, иногда – безводных растворителей и отсутствия кислорода), ферментативные реакции осуществляются в весьма мягких условиях: при температуре, близкой к комнатной, атмосферном давлении, в присутствии воды и кислорода воздуха и при сравнительно небольшой кислотности и основности среды.

К важнейшим преимуществам ферментативных катализаторов относятся их высокая субстратная **специфичность** (то есть способность катализировать реакции только одного из близких по строению веществ), исключительная **селективность** (превращение затрагивает только строго определенные группировки и связи в молекуле субстрата), строгая **стереоспецифичность** процессов.

Эти свойства ферментов, отличающие их от обычных химических катализаторов, обусловлены рядом характерных особенностей их строения, которые вызывают участие в активации субстрата (одновременное или последовательное) многих групп активного центра фермента, выполняющих различные функции (связывание, ориентирование субстрата, активация отдельных связей, изменение конформации, перенос электрона, протона или других групп и т.д.). Сложная пространственная организация ферментов создает исключительно полное конформационное соответствие субстрата и функциональных групп активного центра на всех стадиях процесса.

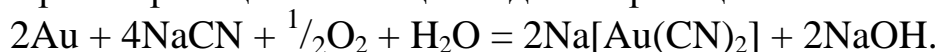
Общей чертой многих ферментных систем является широкое использование каталитических цепей с участием ряда ферментов, осуществляющих отдельные стадии процесса, в результате этого происходит существенное снижение активационных барьеров и наиболее полное использование энергии экзотермических стадий. При этом отдельные компоненты

таких каталитических цепей расположены строго упорядочено, в определенной последовательности, образуя структурированные биологические системы.

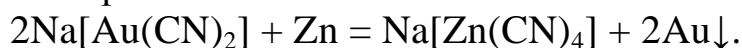
7.4. Комплексные соединения в технологиях

7.4.1. Комплексные соединения в промышленности

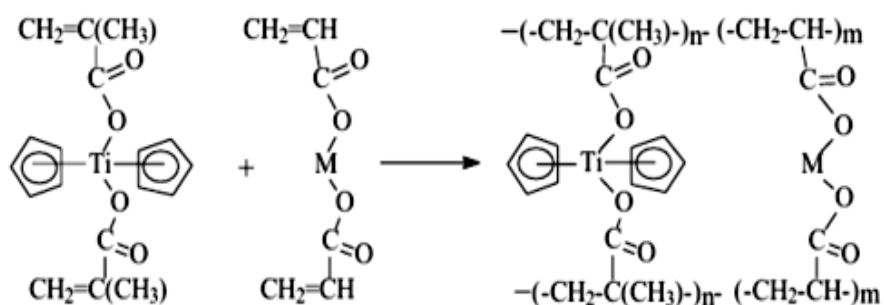
Комплексные соединения широко применяются для извлечения драгоценных металлов Au, Pt, Rh, Ag из отходов и бедных этими металлами руд, а также Ni, Co, Cu и в процессах разделения редкоземельных элементов. Например, цианирование занимает особое место в золотодобывающей промышленности и основано на способности золота и серебра растворяться в слабых растворах щелочных цианидов по реакции



Затем из водного раствора извлекают золото методом цементации с помощью цинкового порошка:

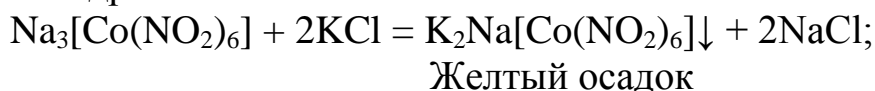


Металлоорганические комплексные соединения применяют для создания новых молекулярных материалов с широким диапазоном функциональных свойств – оптических, магнитных, электрических и т. д. С их помощью проводится, например, сополимеризация металлсодержащих мономеров

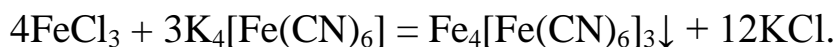
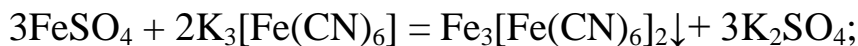


В аналитической химии комплексные соединения используются для идентификации ионов металлов. Процесс обнаружения тех или иных ионов сопровождается разрушением исходных и образованием новых комплексных соединений, что ведет к появлению или изменению цвета осадков или растворов.

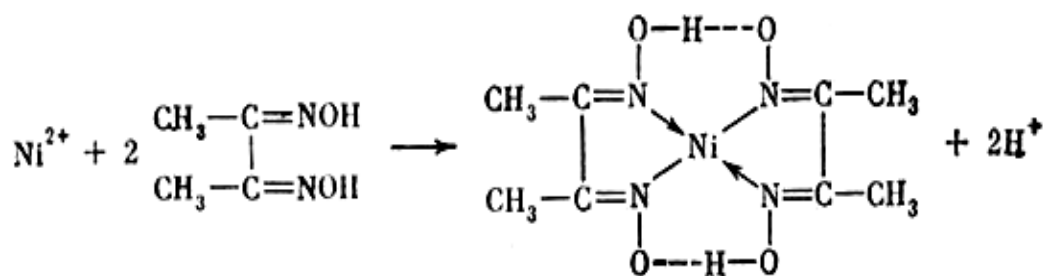
Это наблюдается при проведении реакций обнаружения ионов K^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} и др.:



Например, желтая $K_4[Fe(CN)_6]$ и красная $K_3[Fe(CN)_6]$ кровяная соли являются реагентами для обнаружения в растворах ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} соответственно. В обоих случаях наблюдается выпадение синего осадка:



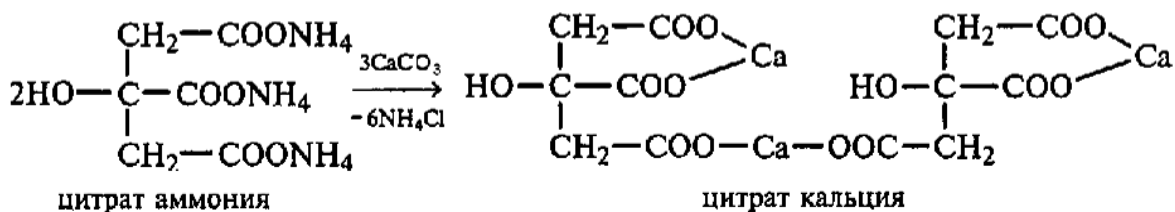
Реакция с диметилглиоксиматом очень чувствительна и с успехом применяется для количественного определения никеля. Раствор в этом случае окрашивается в ярко красный цвет



В последние годы широкое применение нашли внутрикомплексные соединения на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и других аминокислот и их натриевые соли, называемые **комплексонами**. Они образуют весьма прочные комплексные соединения с большинством катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и т.д.), так как способны образовывать сразу несколько координационных связей с ионами металлов. В молекулах комплексонов содержатся: $COOH$ -группы, которые образуют с ионами металла-комплексобразователя связь за счет замещения H^+ на ион металла; аминогруппы $-NH_2$; иминогруппы $=NH$; карбонильная $C=O$ и др., которые соединяются с ионами металла-комплексобразователя донорно-акцепторной связью.

Для очистки трубопроводов от накипи и другого рода отложений также используются реакции комплексообразования.

Например, цитрат аммония и ЭДТА, взаимодействуя с накипью ($CaCO_3$), образует водорастворимое комплексное соединение цитрат кальция, которое вместе с промывочной водой удаляется из трубопроводов:



Трилон Б(ЭДТА) способен образовывать растворимые в воде комплексы с ионами кальция (Ca^{2+}) и магния (Mg^{2+}) и тем самым разрушать накипь:



Рис. 63. Водогрейные трубки котлов до и после очистки от накипи

Достоинствами ЭДТА для удаления накипи из водогрейных трубок и охладительных систем автомобиля является его достаточно хорошая растворимость в воде, отсутствие способности коррозионного воздействия на металлы даже при значительном его избытке, а также отсутствие токсических свойств.

Перечисленные примеры лишь небольшая часть использования комплексных соединений в промышленности и технике.

7.4.2. Фотохимические процессы и молекулярные приборы

Последние 20 лет прошлого века ознаменовались становлением и бурным развитием супрамолекулярной химии (химии макрогетероциклических соединений, способных избирательно образовывать молекулярные комплексы типа *хозяин – гость*) и дизайна функциональных материалов. Химические соединения и материалы стали рассматриваться теперь не просто как сырье, из которого механическими методами изготавливают нужные детали и механизм. Химическое соединение становится самостоятельным техническим изделием – магнитом, ячейкой памяти, диодом, транзистором и т.д. Но в отличие от привычных макроскопических изделий оно имеет молекулярные размеры. Соединение разных молекул с нужными свойствами в единую супрамолекулу, способную выполнять за-

данные технические функции, осуществляется методами супрамолекулярной химии.

Фотохимические процессы привлекают внимание химиков с самого начала существования химии как науки. Давно известно, что облучение реагентов ультрафиолетовым или видимым светом приводит к новым реакциям. Хотя ученые давно осознали большое значение фотосинтетических процессов, происходящих в природе, моделирование подобных процессов в лабораторных условиях и создание технологий фотосинтеза, работающих с такой же эффективностью, как это происходит в живых клетках, остается вызовом XXI в.

Во многих лабораториях мира ведутся исследования проблем преобразования энергии солнечного излучения в электрический ток и методов фотохимического разложения воды на водород и кислород. Для их решения предложены разные фотохимические устройства и технологии, в основе которых лежит процесс фотополяризации, заключающийся в возбуждении вещества с последующим переносом электрона с одной (донорной) части (группы) молекулы на другую, акцепторную часть.

Специфика фотохимического молекулярного устройства заключается в том, что управление процессами переноса заряда и энергии между компонентами супрамолекулы, а также структурные перегруппировки в супрамолекуле (при изомеризации ее компонентов) осуществляются в результате воздействия на нее квантов света. В связи с этим супрамолекулярные системы для таких устройств должны содержать светочувствительный компонент, обеспечивающий поглощение квантов света и последующие процессы фотосенсибилизированного переноса электрона (ФСэл), энергии (ФСэн) или изомеризации (ФП); промежуточные доноры (Дэл) и акцепторы (Аэл) электрона или энергии (Аэн), участвующие в транспорте зарядов или энергии; конечный акцептор энергии, обеспечивающий излучение квантов света, люминофор (Л). Сочетание перечисленных выше активных компонентов за счет связывания их в супрамолекулу мостиковыми фрагментами (П) позволяет получать модельные фотохимические молекулярные устройства на основе направленного переноса заряда (рис. 64, рис. 65), энергии (рис. 66).

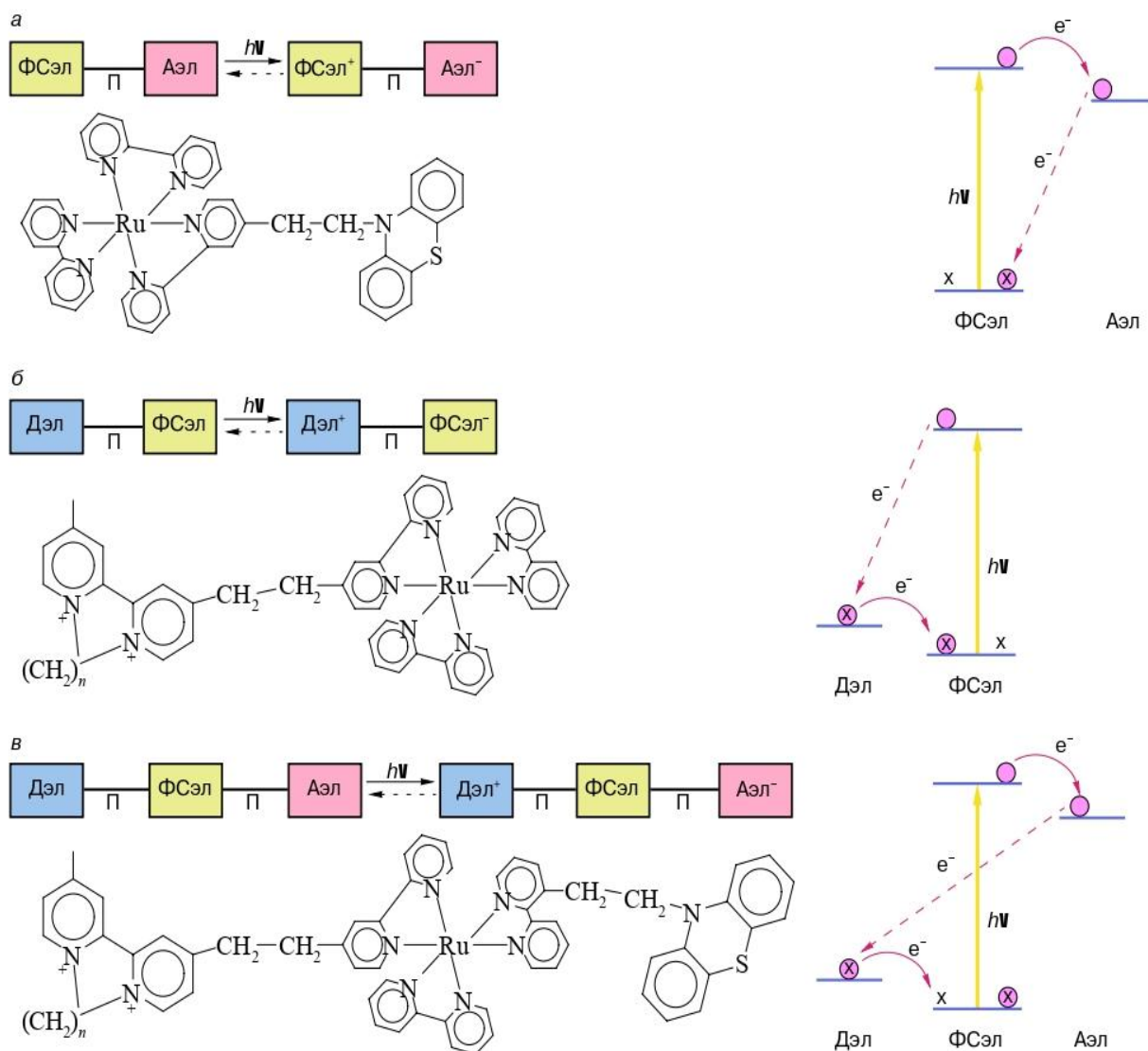


Рис. 64. Молекулярные фотохимические устройства на основе процессов переноса заряда

Поглощение кванта света фотосенсибилизатором, например бипиридинным комплексом рутения (рис. 64), вызывает перенос электрона с его высшей заполненной молекулярной орбитали на низшую свободную. Это приводит к существенному увеличению как восстановительных, так и окислительных свойств фотосенсибилизатора. Наличие в супрамолекуле подходящего акцептора (рис.64, *а*) или донора (рис.64, *б*) электрона может стимулировать процесс переноса электрона и привести к появлению отрицательного и положительного зарядов на разных компонентах супрамолекулы (процесс фотостимулированного разделения зарядов). Объединение двух систем на основе комплекса рутения в качестве фотосенсибилизатора (рис.64, *а, б*) в единую трехкомпонентную супрамолекулярную систему (рис.64, *в*) приводит к увеличению времени жизни состояния системы с разделенными зарядами более чем в 100 раз.

Фотохимические молекулярные устройства первого типа выполняют функцию фотоэлектронного насоса, обеспечивая запасание энергии света в виде химической энергии. Как следствие, сочетание таких систем с катализаторами выделения водорода и кислорода из воды (рис. 65) позволит создать искусственные молекулярные фотохимические устройства для преобразования солнечной энергии в химическую (например, в результате фотокаталитического разложения воды).

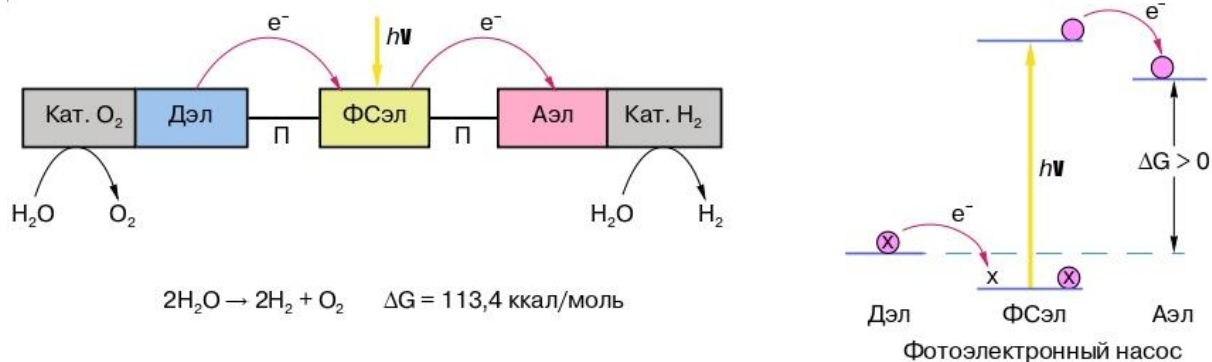


Рис. 65. Схема молекулярных фотохимических устройств для конверсии солнечной энергии в химическую

Некоторые примеры молекулярных фотохимических устройств на основе процессов переноса энергии в супрамолекулярных системах представлены на рис. 66. Основными компонентами таких супрамолекулярных систем являются фотосенсибилизатор (ФСЭн), обеспечивающий поглощение квантов света и выступающий в качестве донора энергии электронного возбуждения; промежуточные (АЭн) и конечный (Л) акцепторы энергии, позволяющие осуществлять направленный перенос энергии, которая в дальнейшем может быть использована либо в виде энергии квантов света (рис. 66, а, в-г), либо для инициирования процессов переноса электрона, например переноса электрона на полупроводниковую частицу (рис. 66, б). Супрамолекулярные системы на основе бипиридилных комплексов рутения в качестве фотосенсибилизаторов (рис. 66, а, б) являются искусственными моделями природного пигмент-белкового комплекса фотосинтетического аппарата, выполняющего функцию светособирающей антенны и обеспечивающего эффективное улавливание солнечного света и перенос энергии на реакционный центр фотосистемы. Последовательный перенос энергии электронного возбуждения от фотосенсибилизатора – комплекса рения – люминофору – комплексу рутения – с участием нескольких промежуточных акцепторов энергии (рис. 66, в) может быть использован

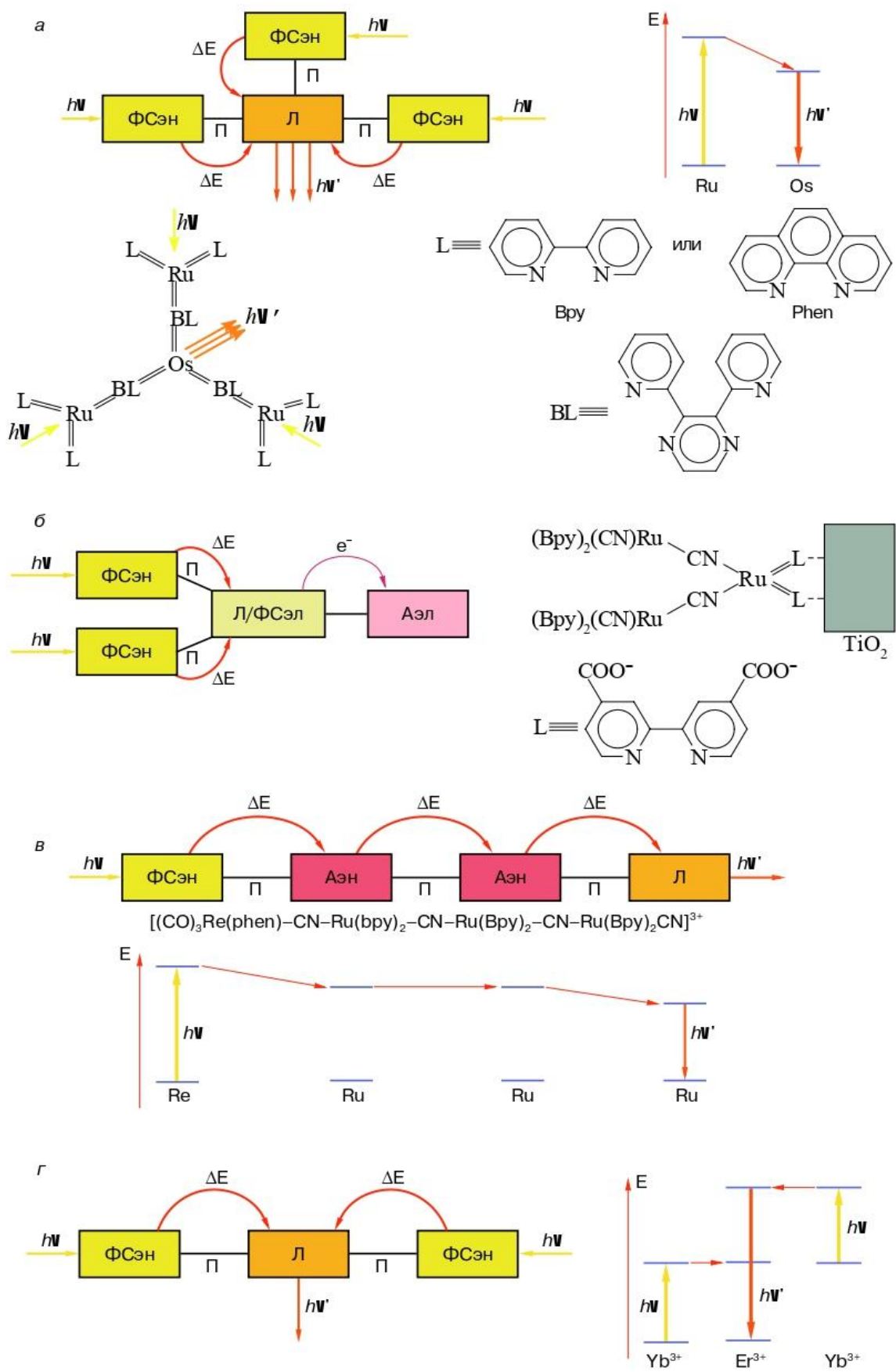


Рис. 66. Молекулярные фотохимические устройства на основе процессов переноса энергии

в молекулярных фотохимических устройствах, обеспечивающих направленный транспорт оптического сигнала.

Рассмотренные супрамолекулярные системы и возможные фотохимические молекулярные устройства на их основе являются моделями, демонстрирующими потенциальные возможности нового пограничного направления современного естествознания – супрамолекулярной фотохимии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Гринберг, А.А.** Введение в химию комплексных соединений / А.А. Гринберг. – Л.: Химия, 1971. – 632 с.
2. **Берсукер, И.Б.** Структура и свойства координационных соединений / И.Б. Берсукер. – Л.: Химия, 1971. – 247 с.
3. **Басоло, Ф.** Химия координационных соединений / Ф. Басоло, Р. Джонсон; под ред. К.В. Астахова. – М.: Мир, 1966. – 196 с.
4. **Скорик, Н.А.** Химия координационных соединений / Н.А. Скорик, В.Н. Кумок. – М.: Мир, 1975. – 208 с.
5. **Кендлин, Дж.** Реакции координационных соединений переходных металлов / Дж. Кендлин, К. Тейлор, Д. Томпсон. – М.: Мир, 1970. – 392 с.
6. **Шрайвер, Д.,** Неорганическая химия / Д. Шрайвер, П. Эткинс. – М.: Мир, 2009. – 679 с.
7. Неорганическая химия. Т. 3: Химия переходных элементов: учебник. / А.А. Дроздов [и др.]. – М.: Академия, 2007. – 352 с.
8. **Балашов, К.П.** Что такое супрамолекулярная фотохимия // Соросовский образовательный журнал. – 1998 - №9. – С. 52-60.
9. **Фишер, Э., Вернер Г.** π -комплексы металлов / Э. Фишер, Г. Вернер. – М.: Мир, 1968. – 268 с.
10. **Посон, П.** Химия металлорганических соединений / П. Посон. – М.: Мир, 1970. – 350 с.
11. **Моисеев, И.И.** π -комплексы в жидкофазном окислении олефинов / И.И. Моисеев. – М.: Наука, 1970. – 242 с.
12. **Губин, С.П., Г.Б. Шульгин.** Химия комплексов со связями металл-углерод / С.П. Губин, Г.Б. Шульгин. – Новосибирск: Наука, 1984. – 284 с.
13. **Волков, А.И.** Метод молекулярных орбиталей / А.И. Волков. – М.: Новое знание, 2006. – 133 с.
14. Общая и неорганическая химия: учебник; / под ред. А.Ф. Воробьева. – М.: ИКЦ Академкнига, 2007. Т. 2. – 544 с.
15. **Стид, Дж. В.** Супрамолекулярная химия: [пер. с англ.] / Дж. В. Стид, Дж. Л. Этвуд. – М.: ИКЦ Академкнига, 2007. Т. 1-2. – 895 с.
16. Ru(II)-bipyridine complexes in supramolecular systems, devices and machines / V. **Balzani, G.** [et al.] // Coord. Chem. Rev. – 2006. – V. 250. – P. 1254–1266.
17. **Логинова, Н.В.** Металлокомплексы в медицине: от дизайна к химиотерапии и диагностике / Н.В. Логинова. – Мн.: БГУ, 2006. – 203 с.
18. Противоопухолевая активность металлоценов / В.Н. Бабин [и др.] // Рос. хим. журн. – 1995. – Т. 95. – № 2. – С. 19–29.

19. **Семенов, Д. И.** Комплексоны в биологии и медицине /Д.И.Семенов, И.П.Трегубенко. – Свердловск, 1984. – 280 с.
20. **Михаевич, И. С.** Платиновые комплексы цисплатин и циклоплатам / И.С.Михаевич, Н.К.Власенкова, Г.К.Герасимова // Хим.–фарм. журн. – 1996. – № 4. – С. 3–5.

**Наумов Владимир Иванович
Мацулевич Жанна Владимировна
Ковалева Ольга Николаевна**

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор Т.В. Третьякова
Компьютерная верстка авторов

Подписано в печать 18.11.2019. Формат 60 x 84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Печать трафаретная. Усл. печ. л. 11,0.
Тираж 100 экз. Зак. 582.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева.

Типография НГТУ.

Адрес университета и полиграфического предприятия:
603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24.