

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В. А. Ашуйко

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

**курс лекций для магистрантов специальностей
7-06-0711-01 "Производство неорганических веществ и
материалов", 7-06-0711-05 "Электрохимические
производства и защита от коррозии"**

Минск 2026

УДК 54-386(076.5)
ББК 24.12я73
А98

Рассмотрен и рекомендован к изданию редакционно-издательским советом университета

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой радиационной химии и химической технологии БГУ *О. И. Шадыро*;
доктор химических наук Института общей и неорганической химии НАН Беларуси *В. Д. Кошевар*

Ашуйко, В. А.

А98 Координационная химия : курс лекций для магистрантов специальностей 7-06-0711-01 «Производство неорганических веществ и материалов», 7-06-0711-05 «Электрохимические производства и защита от коррозии» / В. А. Ашуйко. – Минск : БГТУ, 2026. – 130 с.

Курс лекций по дисциплине включает разделы, охватывающие номенклатуру, изомерию, строение, химическую связь, реакции образования и поведения комплексных соединений в растворах и др. Приведенный в лекциях материал иллюстрирован примерами, схемами, графиками. Он знакомит студентов с применением комплексных соединений в современных нанотехнологиях, при получении поли- и мономолекулярных пленок, сенсорных датчиков, жидких кристаллов, катализаторов и других современных материалов.

УДК 54-386(076.5)
ББК 24.12я73

© Ашуйко В. А., 2026
© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2026

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время химия комплексных (координационных) соединений относится к важнейшим разделам химии. Представления о ней как о разделе только неорганической химии уже устарели. Современная химия координационных соединений рассматривает также проблемы, ранее традиционно относившиеся к органической и металлорганической химии. Содержание этой дисциплины во многом способствует пониманию строения и свойств биокоординационных соединений и биологических процессов с участием комплексных соединений металлов. Основные принципы химии координационных соединений используются при рассмотрении сложных молекулярных структур и разработке способов синтеза полифункциональных материалов, находящихся все большее использование в промышленности.

Лекции по дисциплине «Химия комплексных соединений» предназначены для обеспечения студентов учебным материалом при изучении одноименного спецкурса.

Лекции охватывают основные разделы химии координационных соединений в соответствии с учебной программой, в них рассмотрены вопросы номенклатуры, изомерии, строения, химической связи, поведения в растворах и применения координационных соединений. Учебный материал лекционного курса может быть использован при изучении аналитической, металлорганической и бионеорганической химии.

Все замечания и пожелания по содержанию курса будут приняты автором с признательностью.

Лекция 1

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬ. ЛИГАНДЫ, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ, ДЕНТАТНОСТЬ. КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО АТОМА-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ (ИОНА-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ)

Считается, что первым полученным комплексным соединением была соль $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, синтезированная Тассером в 1798 г. Эту дату считают точкой отсчета, от которой ведет свою историю координационная химия. В те далекие годы комплексные соли записывали в виде $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$.

Выделение химии комплексных (координационных) соединений в самостоятельную область химической науки в значительной мере принадлежит Л. А. Чугаеву. Благодаря его работам химия комплексных соединений стала интенсивно развиваться.

В 1893 г. А. Вернер ввел в практику и определил такие понятия, как центральный атом (позже возникло понятие «центральный ион-комплексобразователь»), атом (ион), который образует связи с координированными вокруг него группами атомов или ионов (лигандами), внутренняя и внешняя координационная сфера, координационное число. Вернер определил также понятие «координационный многогранник», характеризующее пространственное расположение лигандов вокруг центрального атома в комплексах с координационными числами 4 и 6. Вернер также ввел запись формул с обозначением внутренней сферы квадратными скобками. Например, комплексное соединение $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ включает в себя:

K^+ – ион внешней сферы;

$[\text{AuCl}_4]^-$ – внутренняя сфера;

Au^{3+} – атом-комплексобразователь (ион-комплексобразователь);

Cl^- – лиганд;

4 – координационное число.

Комплексами называют соединения, которые образовались при координировании одним атомом, называемым центральным, одного и более ионов или молекул-лигандов.

Комплексы могут быть следующих типов:

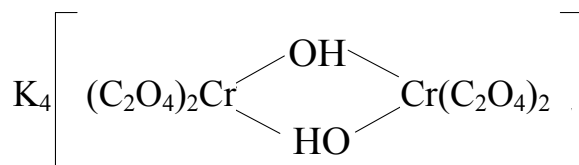
- 1) катионные $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$;
- 2) анионные $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$;
- 3) катионно-анионные $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$;
- 4) нейтральные $[\text{W}(\text{CO})_6]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Возражения против использования термина «комплексные соединения» основаны на том, что «комплексные» означает сложные, а сложными являются и некоторые соединения, которые не содержат металл (например, хингидрон – $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$). Поэтому считается, что комплексные соединения лучше называть координационными.

Координационные соединения – соединения, которые существуют как в кристаллическом состоянии, так и в растворе. В большинстве случаев координационные соединения могут рассматриваться как состоящие из более простых, способных к самостоятельному существованию молекул или ионов.

Комплексные соединения, содержащие несколько атомов-комплексообразователей (ионов-комплексообразователей), называют *полиядерными комплексами*.

Например: $\text{K}_4[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$



В химии довольно часто используют термин «аддукт». Редко его употребляют по отношению к комплексным соединениям. Например, аддукт пикриновой кислоты с нафтиламином $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$.

Комплексами иногда называют клатратные (включенные) соединения, в которых молекулы одного компонента («гостя») включены в полости устойчивой структуры другого компонента («хозяина»). В таких соединениях взаимодействия определяют силы Ван-дер-Ваальса.

Классические донорно-акцепторные связи возникают между центральным атомом (ионом) – акцептором электронов и атомами лигандов – донорами электронных пар. Лиганды и комплексы с такими координационными связями характеризуются следующими понятиями: донорные атомы, дентатность, амбидентатность, топичность, координационное число, координационный полиэдр.

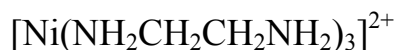
Многоатомные лиганды образуют связи с центральным атомом (ионом) с помощью атомов, которые донируют электронную пару и называются *донорными*.

Дентатность – число донорных атомов лиганда.

Количество донорных атомов, с помощью которых один лиганд связывается с центральным атомом, определяет его дентатность. Например:



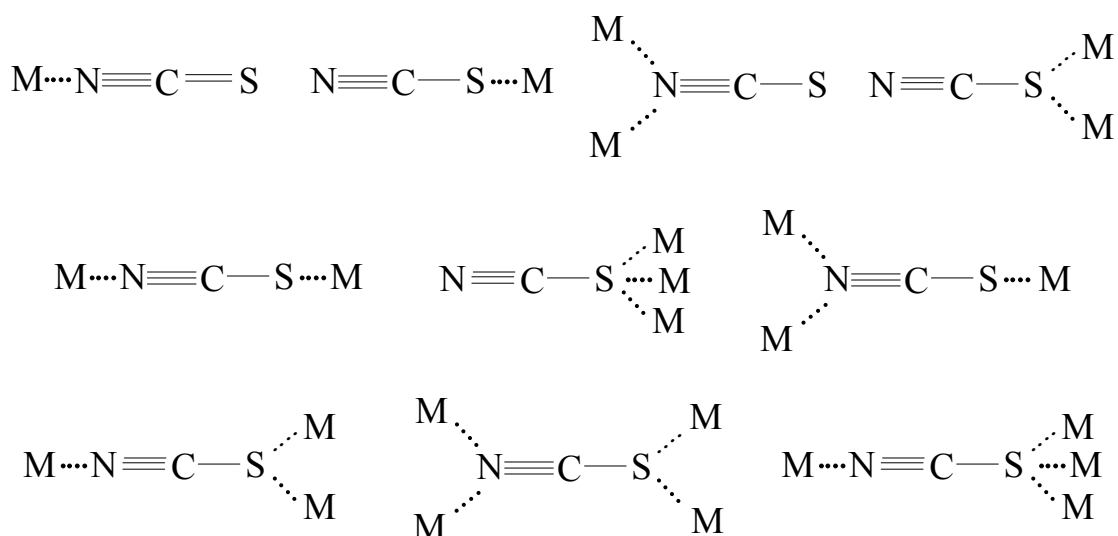
NH_3 – монодентатный лиганд;



$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ – дидентатный (бидентатный) лиганд.

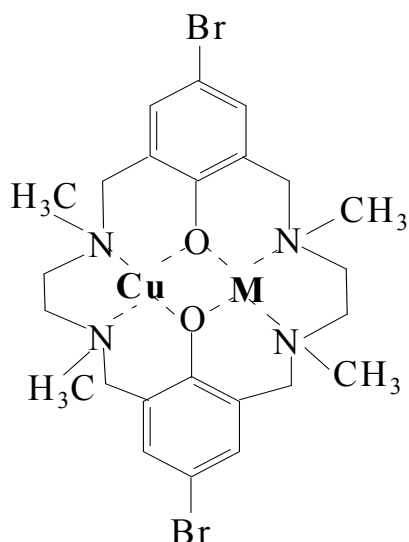
В некоторых молекулах лиганда бывает трудно определить их дентатность. Например, соль Цейзе – $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$. Если считать, что платина образует связи с атомами углерода, то дентатность молекулы этилена равна двум, а если рассматривать комплекс как продукт замещения иона хлора (Cl^-) на молекулу этилена, то ее дентатность равна единице.

Амбидентатность определяет способность лигандов, содержащих два и более донорных атома, присоединяться к центральному атому (иону) разными способами (конкурентная координация). Например:



Амбидентатность характерна для многих хелатообразующих лигандов.

Топичность – количество донорных атомов (групп атомов), которые не могут координироваться одним центром, но способны координироваться разными центрами. Например:



M = Co, Ni, Cu, Zn

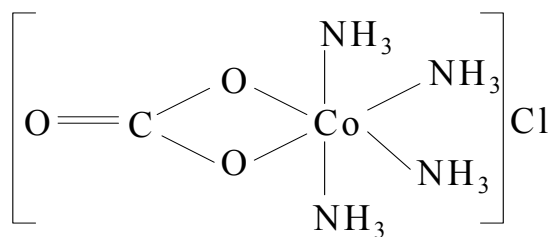
В аминоазометиновом макроциклическом лиганде шесть донорных атомов не могут координироваться одним центром вследствие жесткой пространственной фиксации. Поэтому такой лиганд является *дитопным* и образует биядерные координационные соединения.

Координационное число (КЧ) – количество донорных атомов, с помощью которых лиганды непосредственно связаны с центральным атомом (координационные числа для разных комплексов обычно варьируются от 2 до 12).

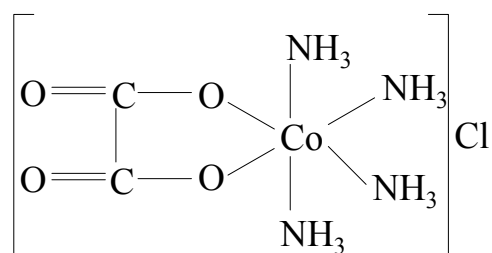
От координационного числа во многом зависит форма координационного полиэдра. **Координационный полиэдр** – это геометрическая фигура (многогранник), определяющая пространственное расположение донорных атомов лигандов вокруг центрального атома. Количество вершин полиэдра равно координационному числу комплекса.

В некоторых случаях используют понятие **координационная емкость** (дентатность) лигандов.

Если лиганд полиатомный, то он может занять во внутренней сфере комплекса более одного координационного места. Например, в комплексном соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ карбонат-ион CO_3^{2-} проявляет координационную емкость, равную двум, т. е. является бидентатным:

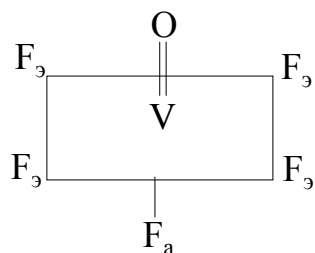


Аналогичная ситуация наблюдается в оксалатном комплексе:

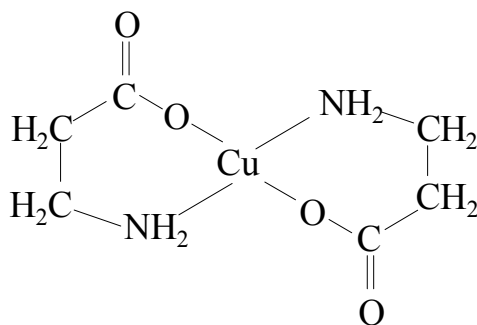


В некоторых случаях бидентатный лиганд может входить в состав комплекса как монодентатный.

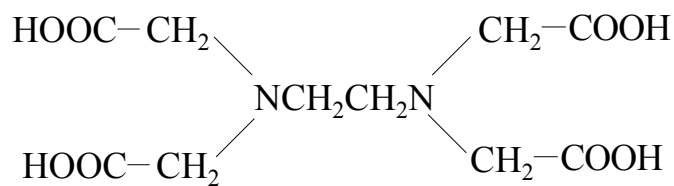
В октаэдрических комплексах с разнородными лигандами часто различают два типа координационных мест. Например, в комплексе $\text{K}_2[\text{VOF}_5]$ координационные места, занимаемые четырьмя лигандами F_e , называют экваториальными, а координационное место, занимаемое лигандом F_a , – аксиальным. Эти термины чаще применяют по отношению к тригональным бипирамидам:



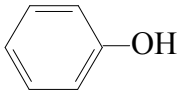
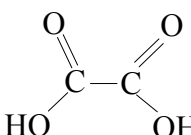
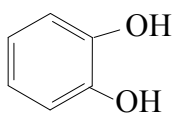
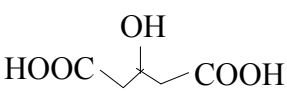
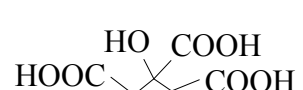
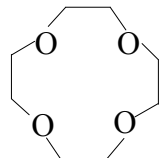
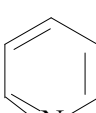
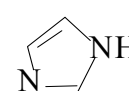
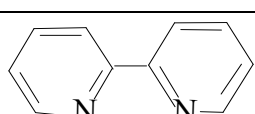
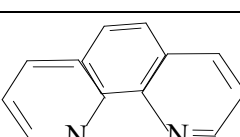
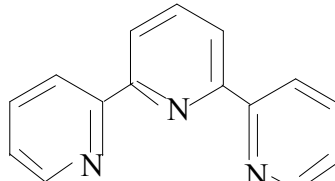
Полидентатный лиганд может содержать электродонорные функциональные группы различного типа – кислотные и основные (таблица). Комплексы, образованные такими лигандами, называют **комплексонами**. Например, координационное соединение меди (II) с гликоколом:

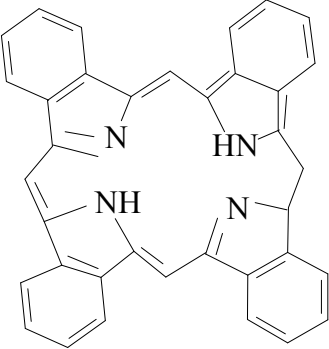
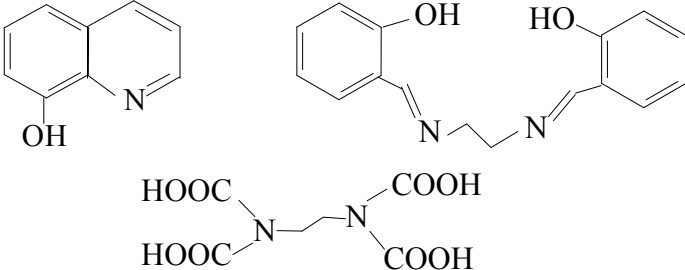
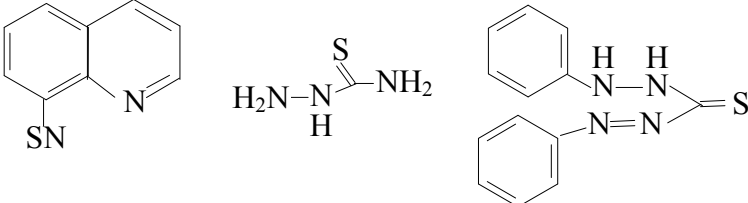


Полидентатные органические лиганды играют важную роль в химии. Одним из широко известных полидентатных лигандов является этилендиаминтетрауксусная кислота:



Некоторые O-, N- и S-лиганды

Донорный атом	Структурная формула	Дентатность
O	H_2O $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{CH}_3$ 	Монодентатные
	 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{CH}_3$ 	Бидентатные
		Тридентатные
	 	Тетрадентатные
N	NH_3  	Монодентатные
	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  	Бидентатные
	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{N}(\text{HO})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{HO}$	Тридентатные
		Тридентатные

Донорный атом	Структурная формула	Дентатность
N		Тетрадентатные
S	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \qquad \text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Монодентатные
	$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{NR}_2 \\ \diagdown \\ \text{HS} \end{array} & \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{NR}_2 \\ \text{NR}_2 \\ \text{HS} \end{array} & \begin{array}{c} \text{HS}-\text{C}-\text{CN} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{HS}-\text{C}-\text{CN} \end{array} \end{array}$	Бидентатные
O, N		Бидентатный, тетрадентатный, гексадентатный
S, N		Бидентатные

Приведенные в таблице лиганды наиболее часто встречаются в комплексных соединениях. Координационное число в комплексах с такими лигандами определяют донорные атомы, участвующие в образовании связи.

Лекция 2

НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Номенклатуру комплексных соединений разрабатывает Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC). Согласно разработанной номенклатуре, формулу комплекса записывают в квадратных скобках и первым ставят символ комплексообразователя. Затем пишут формулы анионных лигандов в алфавитном порядке, а за ними, также в алфавитном порядке, формулы катионных и нейтральных лигандов. В конце указывают мостиковые лиганды (если они есть) в порядке возрастания мостиковой емкости (количества соединенных через лиганд центральных атомов).

Мостиковые лиганды обозначают греческой буквой μ_n , где $n = 3, 4, \dots$ показывает количество соединенных центральных атомов, если их больше чем два.

При составлении названия координационного соединения в записанной формуле сначала выделяют внутреннюю и внешнюю координационные сферы. Комплекс заключают в квадратные скобки, его название определяет центральный атом и лиганды, названия которых приводятся в алфавитном порядке перед названием центрального атома. В начале перечисляют анионные лиганды, затем нейтральные (молекулярные) (табл. 2.1). Названия нейтральных и катионных лигандов, как правило, не отличаются от названий соответствующих молекул и катионов. В названии комплексов лиганды пишутся в скобках, за исключением лигандов: аква, амин, карбонил, нитрозил (NO^+), которые приводятся в названии без скобок.

Таблица 2.1

Рекомендованные названия анионных и нейтральных лигандов

Формула	Анион	Лиганд	Формула	Анион	Лиганд
F^-	Фторид	Фторо	OH^-	Гидроксид	Гидроксо
Cl^-	Хлорид	Хлоро	O^{2-}	Оксид	Оксо
Br^-	Бромид	Бромо	O_2^{2-}	Пероксид	Пероксо
I^-	Иодид	Иодо	S_2^{2-}	Дисульфид	Дисульфидо
CN^-	Цианид	Циано	SO_4^{2-}	Сульфат	Сульфато
SCN^-	Тиоционат	Тиоциано	NO_3^-	Нитрат	Нитрато

Формула	Анион	Лиганд	Формула	Анион	Лиганд
NO_2^-	Нитрит	Нитро	СО	–	Карбонил
PO_3S^{3-}	Тиофосфат	Тиофосфато	H_2O	–	Аква
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Тиосульфат	Тиосульфато	NH_3	–	Амин
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Оксолат	Оксолато	PH_3	–	Фосфин
CO_3^{2-}	Карбонат	Карбонато	C_6H_6	–	Бензол

Количество тех или иных лигандов в координационной сфере комплекса указывают префиксами **ди-**, **три-**, **тетра-** и т. д. В случае сложных лигандов или тех, что уже содержат в названии префиксы, применяют префиксы **бис-**, **трис-**, **тетракис-**, **пентакис-** и т. д. Названия нейтральных комплексов пишут в одно слово. Например:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородиаминоплатина(II);

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонилникель;

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Cl}$ – сульфатопентааминкобальт(III) хлорид;

$[\text{Pt}\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}_2\text{Cl}_2]$ – дихлоробис(триметилфосфин)платина(II).

Степень окисления комплексообразователя указывают римскими цифрами в скобках.

Традиционно в названиях катионных и нейтральных комплексов используют русские названия центральных атомов: железо, медь, платина. Однако IUPAC рекомендует применять латинские названия центральных атомов. Например:

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – гексаакваферрум(II)-ион, или гексаакважелезо(II)-ион;

$[\text{Au}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2]^+$ – дитиокарбамидаурум(I)-ион, или дитиокарбамидзолото(I)-ион.

В названиях анионных комплексов вводят суффикс **-ат**, который добавляется к корню названия центрального атома. Например:

$[\text{CuCl}_4]^{2-}$ – тетрахлоорокупрат(II)-ион;

$[\text{Cu}\{\text{OC}(\text{NH}_2)_2\}\text{Cl}_3]^-$ – трихлороди(карбомид)купрат(II)-ион;

$\text{Na}[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{BrCl}(\text{NO}_2)]$ – натрий бромонитрохлороаминпаладат(II);

$\text{Li}[\text{Ti}(\text{bpy})_3]$ – литий трис(бипиридин)титанат;

$(\text{NH}_4)_2[\text{MoOS}_3]$ – аммоний тритиомолибдат(VI).

Названия комплексных электролитов в соответствии с номенклатурой IUPAC лучше давать в порядке записи формулы, т. е. первым называть катион, а затем анион, но можно и наоборот, т. е. первоначально указать анион, затем катион. Например: $[\text{Ir}(\text{py})_4(\text{NO}_2)_2][\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$ – динитротетрапиридиниридий(III) динитроаргентат(I).

Комплексными могут быть кислоты и основания. В этом случае в названия кислот вводится слово **кислота**, а в название оснований – слово **гидроксид**. Например:

$\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферратная кислота, или гексацианоже-
лезная кислота;

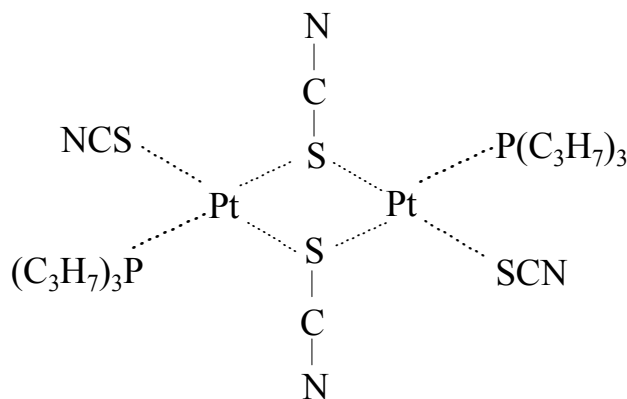
$\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ – тетракис(тримолибдато)фосфатная кислота, или
тетракис(тримолибдато)фосфорная кислота;

$[\text{Zn}(\text{py})_4](\text{OH})_2$ – тетрапиридинцинк гидроксид;

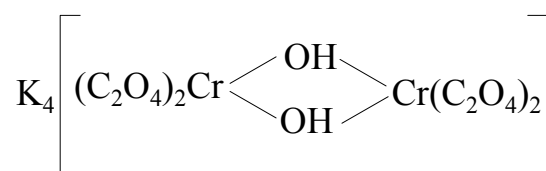
$[\text{Pt}(\text{en})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)](\text{OH})_2$ – нитроцианобис(этилендиамин)пла-
тина(IV) гидроксид.

В названиях полиядерных комплексов первыми перечисляются
мостиковые лиганды в порядке уменьшения мостиковой емкости (по-
сле названия мостикового лиганда указывается мостиковый атом).
Например:

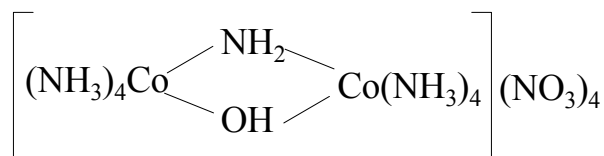
$[\{\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3)_2\}_2(\text{SCN})_2(\mu\text{-SCN})_2]$ – ди- μ -тиоцианато-S-бис(тиоциа-
нато(трипропилфосфин))платина(II):



$\text{K}_4[\{\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}_2(\mu\text{-OH})_2]$ – калий ди- μ -гидроксотетраоксалато-
хромат(III):



$[\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4\}_2(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-OH})](\text{NO}_3)_4$ – μ -амидо- μ -гидроксоокта-
аминкобальта нитрат:



Координационные соединения с лигандами, являющимися ароматическими или ненасыщенными органическими молекулами, содержат в названиях греческую букву η с надстрочным числовым индексом,

определяющим топологическую характеристику связей центрального атома с лигандом. Например:

$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ – бис(η^5 -циклопентадиенил)железо;

$[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ – бис(η^6 -бензол)хром;

$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Cl}$ – трикарбонил(η^7 -циклогептатриенилиум) молибден(І) хлорид.

Сокращенные обозначения и названия некоторых лигандов приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

**Сокращенные обозначения
и названия распространенных лигандов**

Обозначение	Название	Систематическое название
Насас	Ацетилацетон	2,4-Пентадион
Нба	Бензоилацетон	1-Фенил-1,3-бутандион
Неа	Этаноламин	2-Аминоэтанол
H ₂ dea	Диэтаноламин	2,2'-Иминодиэтанол
cp	Циклопентадиенил	Циклопентадиенил
py	Пиридин	Пиридин
bpy	Бипиридин	2,2'-Бипиридин
pip	Пиперидин	Пиперидин
qui	Хинолин	Бензол[b]пиридин
en	Этилендиамин	1,2-Этандиамин
pn	Пропилендиамин	1,2-Пропандиамин
an	Ацетонитрил	–
dms	Диметилсульфоксид	Сульфинилдиметан
dms	Диметилсульфид	–
tmpr	Триметилфосфат	–
ur	Мочевина	–
tu	Тиомочевина	–
dmf	Диметилформаид	–
Ac	Ацетил	–
Bu	Бутил	–
Bzl	Бензил	–
cy	Циклогексил	–
Ph	Фенил	–
Et	Этил	–

В специализированных справочниках приведены сокращенные обозначения и названия многих других лигандов. Сокращенные обозначения позволяют записывать формулы координационных соединений в сокращенной форме.

Лекция 3

ТИПЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ. КЛАССИФИКАЦИЯ

В классической химии координационных соединений выделяют три типа:

- координационные ацидосоединения, во внутренней сфере которых содержатся только анионы;
- молекулярные координационные соединения, во внутренней сфере которых содержатся только лиганды в молекулярной форме;
- смешанные ацидо-молекулярные координационные соединения.

Однако среди координационных соединений встречаются весьма специфические их типы.

В основу классификации координационных соединений по составу, строению координационной сферы (молекулярный уровень организации) следует положить природу центрального атома и лигандов, характер связи между ними. Эти факторы в первую очередь определяют свойства соединений.

1. Одноядерные соединения с положительной степенью окисления центрального атома (как правило, характерной для него в солях этого атома).

Ацидокомплексы – это комплексы, в которых лигандами являются кислотные остатки. Их подразделяют:

- на комплексы, в которых лиганды, связанные с центральным атомом, являются идентичными, их называют *гомолептическими*. Например: $K_3[AlF_6]$, $Na_3[Cr(NO_2)_6]$;

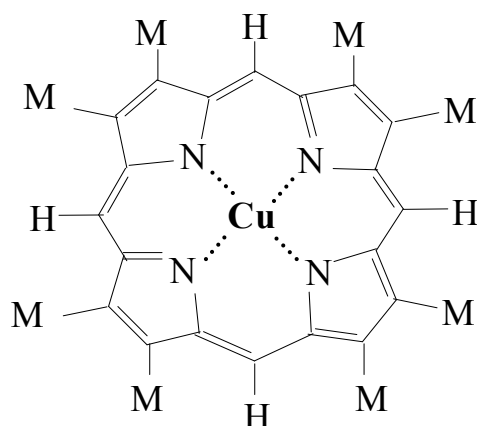
- комплексы, в которых лиганды, связанные с центральным атомом, являются разными анионами, их называют *гетеролептическими*. Например: $K_3[Cr(NO_2)_3(CN)_3]$, $Na_2[Be(NO_2)F_3]$.

Гидроксокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются гидроксид-ионы. Например: $K_3[Al(OH)_6]$, $Na_2[Zn(OH)_4]$.

Соединения с нейтральными лигандами – комплексы, в которых лигандами являются молекулы аммиака, воды, диметилформамида, фосфинов, алифатические и ароматические амины и др. Например: $[Cr(CO)_6]$, $[Al(H_2O)_6]Cl_3$.

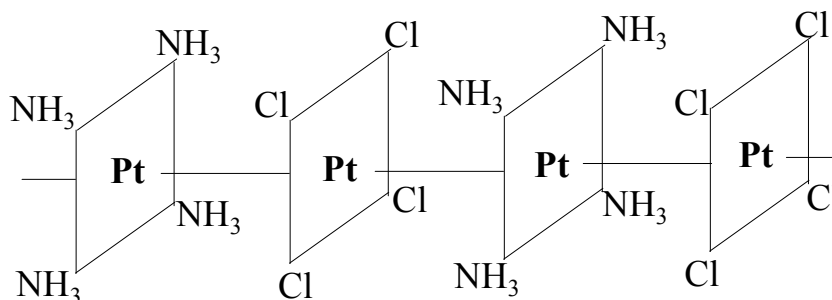
2. Полиядерные соединения – соединения, которые содержат два и более центральных атома, связанных между собой

Например, комплексы ионов металлов с фталоцианинами:

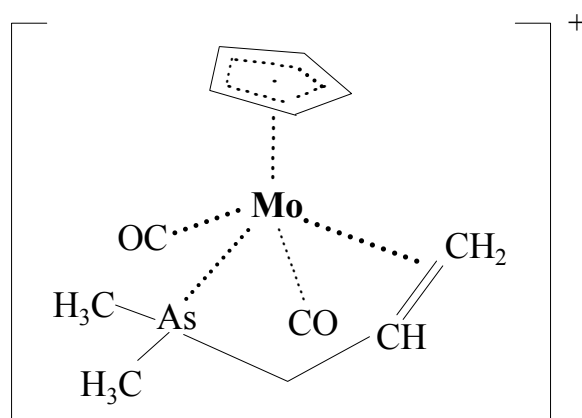


Полимакроциклические соединения – соединения, в которых лигандом является полимакроциклический лиганд.

4. **Кластеры** – соединения со связями металл – металл в координационной сфере. Например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и др.:



5. **π -Комплексы** – соединения, в которых лигандами являются молекулы алкенов или алкинов (ацетиленовые комплексы распространены реже, чем ацетиленовые или ароматические соединения):



К числу π -комплексов, в которых лиганд донирует два электрона, относятся этиленовые и ацетиленовые комплексы Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ и др.

Металлы образуют соединения с низшими олефинами в том случае, когда имеются лиганды π -донорного типа. Например, молекулы CO или C_5H_5 . Металлы в таких соединениях, как правило, находятся в низшей степени окисления (+1, +2). В эту группу попадают π -комплексы с пятиэлектродонорными и шестиэлектродонорными лигандами: ферроцен – $Fe(C_5H_5)_2$ и хромдибензол – $Cr(C_6H_6)_2$.

6. Соединения с нулевой или отрицательной степенью окисления центрального атома. Карбонилы – наиболее многочисленная группа (около двухсот соединений) таких комплексов: $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$. Большая часть карбониллов существует в виде кластеров, например $Mn_2(CO)_{10}$. В эту же группу попадают смешанные комплексы: $[Cr(C_6H_6)(CO)_3]$, комплексы типа $Na[Co(CO)_4]$ и др.

7. Соединения, в которых лигандами являются молекулы N_2 , N_2 и O_2 . Малочисленная группа комплексных соединений.

8. Координационные соединения с анионом в роли центра координации. Например, $[Ag_3I](NO_3)_2$.

Координационные соединения, сконструированные и синтезированные для создания современных материалов, лекарственных веществ и т. д., очень разнообразны. Они являются предметом изучения супрамолекулярной координационной химии.

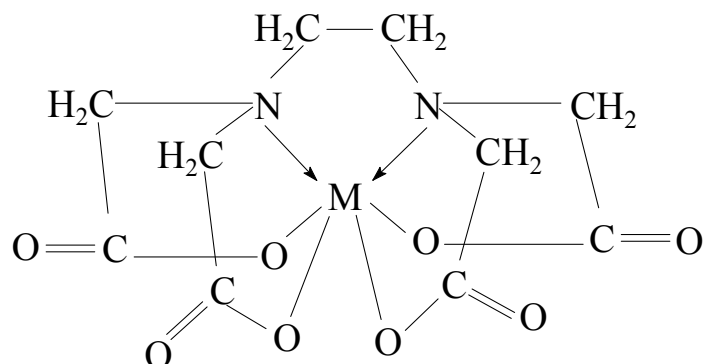
В нанотехнологиях структурными элементами считаются наночастицы. Координационные соединения могут сами иметь размер наночастицы или образовывать лишь функциональный слой на наночастице из какого-либо носителя. Материалами с нано- и макроскопическим контролем структуры могут быть кристаллические координационные соединения и полимеры.

Супрамолекулярные координационные соединения, в которых за основу взяты как способ координирования, так и их разномасштабная пространственная структура, можно разделить на следующие группы:

- координационные олигомеры;
- геликаты;
- топологически связанные координационные соединения;
- дендримеры;
- координационные полимеры;
- жидкие кристаллы;
- моно- и полимолекулярные пленки;
- координационные соединения на поверхности твердых тел.

В координационной химии выделена целая группа хелатных соединений – **комплексонаты**. Лиганды в них называются комплексонами и представляют собой сложные органические молекулы, содер-

жащие несколько функциональных групп с донорными атомами. Классический пример комплексона – ЭДТА (натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты). Пример комплексоната с пятью хелатными циклами:



При синтезе комплексонатов следует руководствоваться *правилом циклов Чугаева*: комплексные соединения, в которых имеются циклические группировки, при одинаковых условиях обычно отличаются большей степенью прочности, чем подобные соединения, не содержащие циклов. Наиболее устойчивыми в комплексах являются циклы из пяти и шести звеньев.

Лекция 4

ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Изомерами называют химические соединения одного и того же состава, но отличающиеся строением и свойствами.

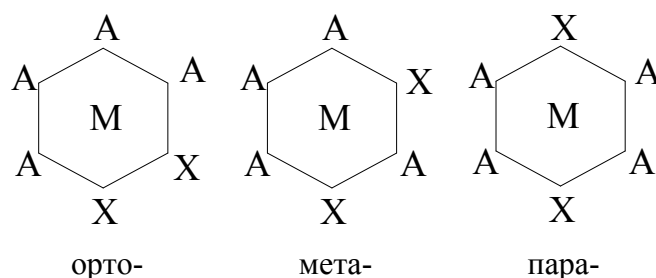
В химии комплексных соединений выделяют следующие типы изомерии:

- 1) геометрическая изомерия;
- 2) оптическая изомерия;
- 3) гидратная (сольватная) изомерия;
- 4) координационная изомерия и полимерия;
- 5) связевая изомерия;
- 6) ионизационная изомерия;
- 7) трансформационная изомерия;
- 8) конформационная изомерия;
- 9) формальная изомерия;
- 10) валентная изомерия;
- 11) аллогональная изомерия и др.

Геометрическая изомерия является следствием различного расположения лигандов в координационном полиэдре. При наличии в составе комплекса разных лигандов их геометрическая конфигурация может претерпевать сильное искажение.

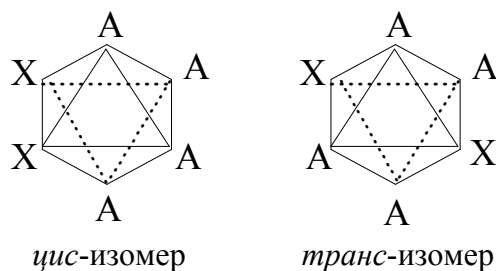
Для комплексных соединений с координационным числом 6 возможны варианты строения: плоский шестиугольник и октаэдр.

В случае плоского шестиугольника типа MA_4X_2 существуют три типа геометрических изомеров:



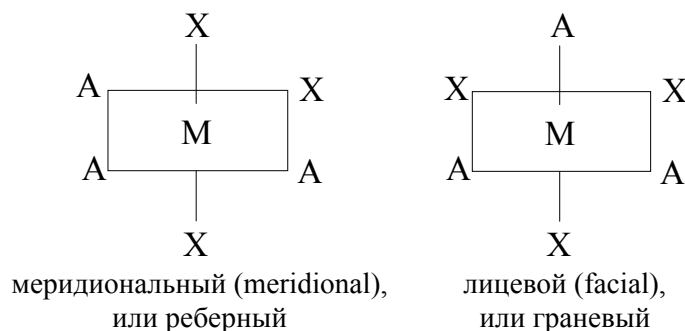
Для октаэдра состава MA_4X_2 возможно существование лишь двух изомеров: *цис*- и *транс*-. Например: $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ – *цис*-кобальт(III)динитротетраамин хлорид (ярко-желтый), *транс*-кобальт(III)динитротетраамин хлорид (оранжевый).

Лиганды: A – NH₃, X – NO₂. Их взаимное расположение приведено ниже:



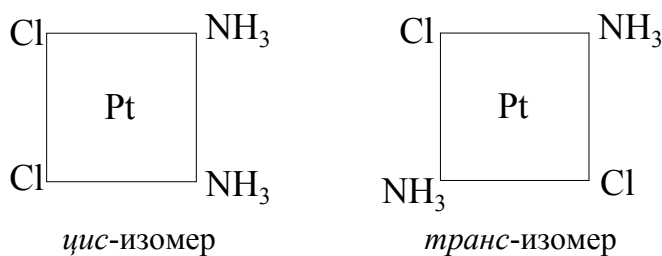
Октаэдрические комплексы состава MA₃X₃ допускают существование двух изомеров. Например: [Pt(NH₃)₃Cl₃]Cl – мер-платина(IV)трихлоротриамин хлорид (зеленовато-желтый) (meridional – меридиональный (реберный)), fac-платина(IV)трихлоротриамин хлорид (бледно-желтый) (facial – лицевой (граневый)).

Лиганды: A – NH₃, X – Cl. Их взаимное расположение показано ниже:



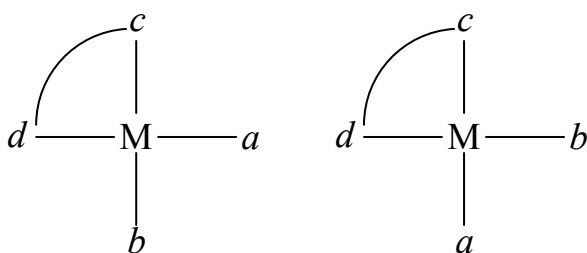
Октаэдрические комплексы состава MA₂X₄ имеют такие же изомеры, что и комплексы состава MA₄X₂. У комплексов состава MA₃X₃ нет изомеров.

Комплексы состава MA₂X₂ с координационным числом 4 имеют либо квадратное, либо тетраэдрическое строение. У тетраэдрических комплексов нет изомеров в отличие от квадратных. Так, плоскоквадратный комплекс MA₂X₂ может существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров, которые будут отличаться по цвету, растворимости, отношению к химическим реагентам и т. д. Следует помнить, что *цис*-изомеры более полярны, чем *транс*-изомеры:

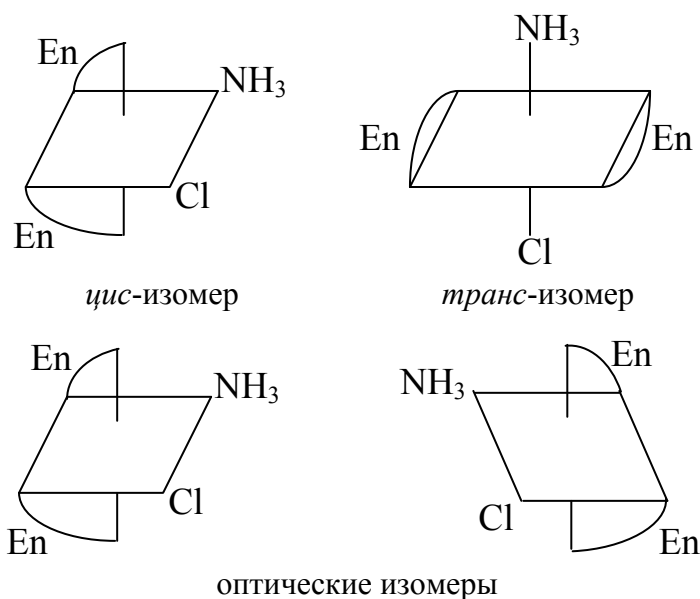


Примером квадратного комплекса может служить $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, однако квадратные комплексы могут образовывать и ионы Pd^{2+} , Au^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{3+} , Ag^{3+} . Тетраэдрические комплексы образуют ионы Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} и др. Устойчивость комплексов зависит от природы лигандов и даже растворителя. Иногда квадратный и тетраэдрический комплексы одинакового состава находятся в таутомерном равновесии.

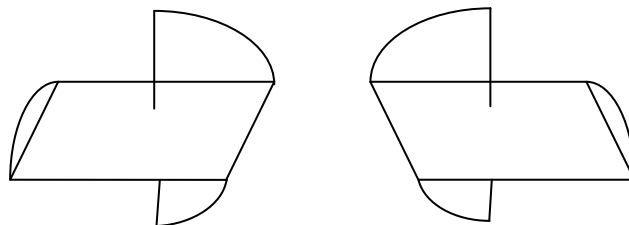
Комплексы состава $\text{MAX}(\text{Y}-\text{Y})$ с координационным числом 4, при наличии в них бидентатного симметричного лиганда ($\text{Y}-\text{Y}$) (например, $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), как квадратные, так и тетраэдрические, не имеют изомеров. При наличии бидентатного несимметричного лиганда ($\text{Y}-\text{Z}$) (например, $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$) появляется возможность существования двух изомеров:



Оптическая изомерия как вид зеркальной изомерии для тетраэдрических комплексов с четырьмя разными монодентатными лигандами не известна, так как подобные комплексы не получены. Однако существуют комплексы в виде оптических изомеров, содержащие бидентатные лиганды. Например, ион $[\text{Coen}_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{2+}$ – хлороаминбис(этилендиамин)кобальт(III) может давать *цис*-, *транс*-изомеры, но оптическая изомерия возможна только для *цис*-изомера:



В настоящее время получено большое число оптически деятельных комплексных соединений октаэдрического типа. Как правило, эти соединения содержат циклические лиганды. Наиболее известны соединения с тремя циклическими лигандами типа:



Гидратная (сольватная) изомерия определяется существованием изомеров, в которых молекулы воды (молекулы другого растворителя) входят как во внутреннюю координационную сферу, так и во внешнюю. Классическим примером гидратной изомерии являются комплексы состава $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которые отличаются по цвету и электропроводности:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хром(III)гексааква хлорид (розовый);

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – хром(III)хлоропентааква хлорид моногидрат (синий).

Примером сольватной изомерии могут служить изомеры $[\text{Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{py}$ и $[\text{Pt}(\text{py})_4\text{Cl}_2] \cdot \text{Cl}_2$ (при использовании пиридина в качестве растворителя (сольвента)).

Координационная изомерия и полимерия характеризуется существованием катионно-анионных комплексов, в которых центральные атомы могут обмениваться лигандами без изменения общего состава. Например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ или $[\text{Pt}^{+4}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Pt}^{+2}\text{Cl}_4]$ и $[\text{Pt}^{+2}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{+4}\text{Cl}_6]$.

Координационные соединения, существующие как в виде простейшей формы, так и в виде димеров, тримеров и т. д., определяют как координационную полимерию. Например: $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]\}_n$ ($n = 1$) и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ ($n = 2$); $\{[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\}_n$ ($n = 1$) и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, или $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ ($n = 2$).

Связевая изомерия проявляется в координационных соединениях в тех случаях, когда лиганд может координироваться к центральному атому несколькими способами, оставаясь при этом монодентатным. Связевая изомерия встречается в координационных соединениях с амбидентатными лигандами. Например: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2(\text{нитро})]\text{Cl}_2$ ($\text{Co}-\text{NO}_2$) и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}(\text{нитрито})]\text{Cl}_2$ ($\text{Co}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$).

Роданид 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).

Ионизационная изомерия характерна только для комплексов катионного типа. Изомеры координационных соединений различаются ионами, которые могут находиться в одном изомере во внутренней сфере, а во втором – во внешней сфере. Например: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$.

Трансформационная изомерия связана с химическими превращениями лигандов. В таких координационных соединениях состав одинаковый, но характер лигандов различен. Например: $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ и $[\text{Pd}\{\text{NH}_2\text{C}(\text{S})\text{NH}_2\}_2(\text{SCN})_2]$ или $[\text{PtCl}(\text{CCl}=\text{CCl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (электролит) и $[\text{Pt}(\text{CCl}_2=\text{CCl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$.

Конформационная изомерия наблюдается в координационных соединениях, содержащих лиганды, которые способны образовывать конформационные состояния (например, циклогексан образует два конформационных состояния «кресло» и «ванна»). Конформационные изомеры часто встречаются в хелатных комплексах.

Формальная изомерия. Некоторые комплексы можно рассматривать как изомерные, хотя они не связаны между собой генетически и не могут переходить друг в друга. Например: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Валентная изомерия проявляется в существовании координационных соединений одинакового состава, но содержащих ионы металлов в разных степенях окисления. Например: $\text{Cu}^+[\text{Mo}^{+5}(\text{CN})_6]$ и $\text{Cu}^{+2}[\text{Mo}^{+4}(\text{CN})_6]$.

Аллогональная изомерия определяется существованием комплексов, имеющих при одинаковом составе разное пространственное строение (разный полиэдр). Например, $[\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{Et})_2\text{Br}_2]$ может существовать как квадратный темно-коричневый и как тетраэдрический темно-зеленый комплекс. Ион $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ находится в растворе в виде квадратной антипризмы, а в твердом состоянии – в форме додекаэдра.

Лекция 5

ЛИГАНДЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В координационной химии встречаются комплексы с разнообразными лигандами, которые отличаются по свойствам и строению. Они относятся к различным классам химических соединений, и все же среди них выделяют два класса лигандов.

Лиганды первого класса характеризуются электродонорными атомами высокой электроотрицательности. У донорных атомов лигандов имеется неподеленная пара электронов, но отсутствуют вакантные орбитали. Такие лиганды являются только σ -донорами. Стабильность связи таких лигандов с комплексообразователем увеличивается по мере роста ионного потенциала центрального атома. (*Ионный потенциал* – отношение заряда иона металла к его радиусу.) К числу таких лигандов относят: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NH_3 , H_2O , спирты и др.

Лиганды второго класса характеризуются электродонорными атомами низкой электроотрицательности, но имеют наряду с неподеленной парой электронов вакантные орбитали и являются σ -донорами и π -акцепторами. К таким лигандам относят: CO , CN^- .

Некоторые лиганды, наряду с неподеленной парой электронов, образующей σ -связь, имеют электроны, которые могут участвовать в образовании π -связи, т. е. являются σ - и π -донорами электронов.

В особый класс выделяют лиганды, имеющие π -электронную систему (например, бензол, этилен, ацетилен, циклопентадиенил ион ($C_5H_5^-$)).

Молекулы воды и гидроксид-ионы. Вода как универсальный сольвент способна образовывать в одних растворах гидротированные ионы, в других растворителях – сольватированные ионы. При рассмотрении сольватации ионов выделяют первичную сольватную (гидратную) сферу. Считается, что в этой сфере находится строго определенное число молекул растворителя, которые прочно удерживаются комплексообразователем. Такую координацию лигандов называют координационной сольватацией (гидротацией), иногда используют термин «ближняя» сольватация. Молекулы растворителя (воды), расположенные за пределами ближней сольватной оболочки, создают дополнительную сольватную оболочку.

Комплексообразование ионов металла с молекулами растворителя отвечает первичной сольватации, следовательно, сольватированные ионы металлов являются комплексными соединениями, в случае воды – аквакомплексами.

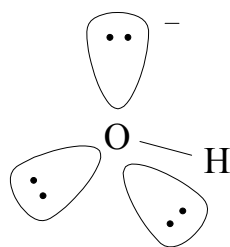
Полярность связи (Н–О) в молекуле воды довольно мала, ее электрический момент диполя $\mu(\text{Н–О})$ равен $0,534 \cdot 10^{-30}$ Кл · м, но электрический момент диполя молекулы воды составляет $6,14 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Считается, что столь высокое значение $\mu(\text{H}_2\text{O})$ обусловлено вкладом двух неподеленных электронных пар, за счет которых молекула воды является σ -донором.

Аквакомплексы в кристаллогидратах имеют те же структурные образования ион металла – вода, что и в водных растворах. Окружение ионов металлов молекулами воды в кристаллических гидратах определяется не столько требованиями плотной упаковки частиц в кристалле, сколько особенностями взаимодействия ион – молекулы воды.

В комплексных соединениях вода бывает двух типов: координационно связанная и кристаллизационная. В первом случае вода является лигандом, во втором не имеет непосредственной связи с ионом металла. Кристаллизационная вода чаще всего занимает пустоты в кристаллической решетке, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В кристаллогидрате $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для ионов Na^+ характерно координационное число, равное 6. В медном купоросе $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ четыре молекулы воды входят в координационную сферу иона Cu^{2+} , а одна образует водородные связи.

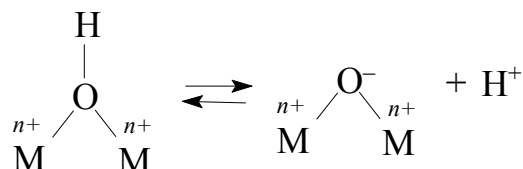
Принципиально молекулы воды и ионы OH^- могут выступать в роли мостиковых лигандов, молекулы воды – за счет двух неподеленных пар электронов, а ионы OH^- – за счет либо двух, либо трех неподеленных пар электронов:



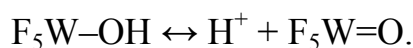
В мостиковых молекулах воды атомы водорода подвергаются сильному электростатическому влиянию полей двух положительных ионов металлов, что приводит к отщеплению протона H^+ и появлению вместо мостиковой молекулы воды мостикового иона OH^- .

В отличие от гидроксокомплексов типа $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, комплексные соединения, в которых мостиковые ионы OH^- связывают два или более ионов металла, называют *оловыми соединениями*. Процесс образования оловых соединений из аквакомплексов называют *оляцией*.

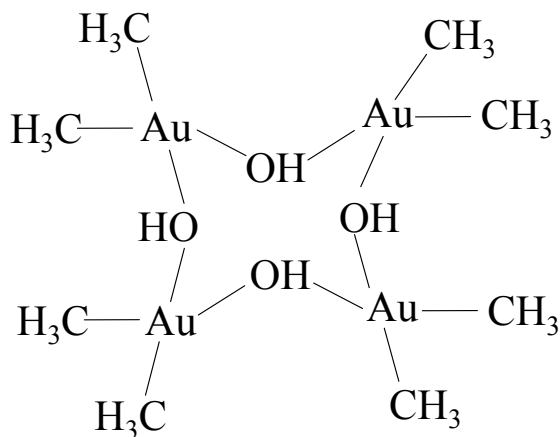
При высоких зарядах ионов металла может наблюдаться процесс отщепления протона H^+ от мостиковых ионов OH^- . Такие процессы называют процессами *оксоляции*:



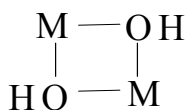
Отщепление протона может происходить от координированного одним комплексообразователем иона OH^- с образованием кратной связи, если металл имеет высокий положительный заряд:



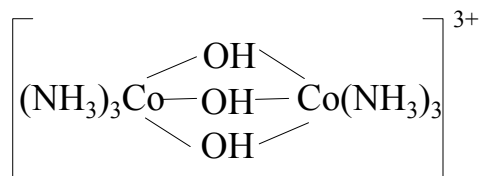
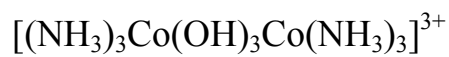
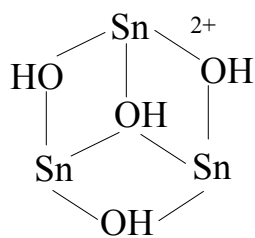
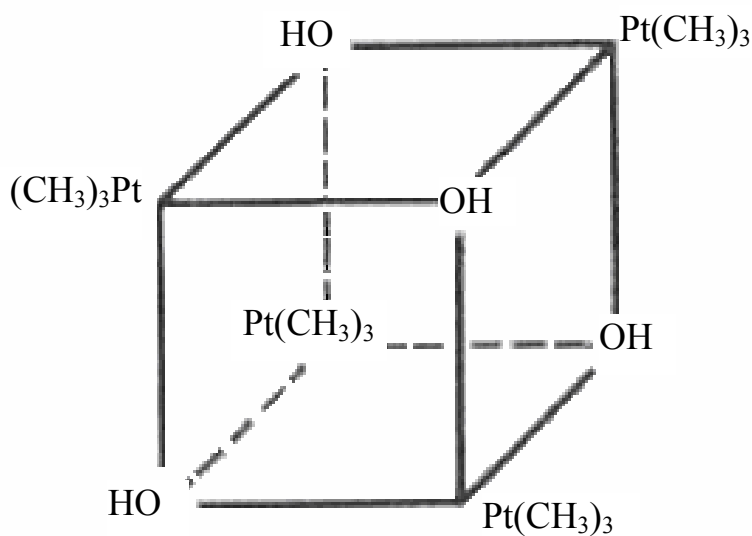
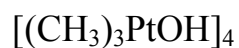
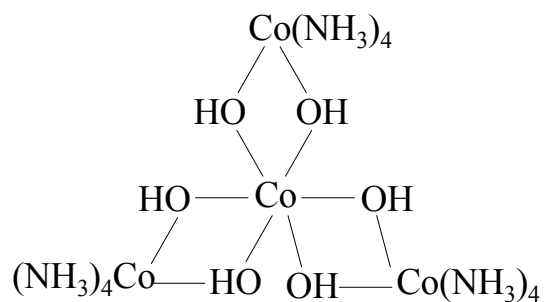
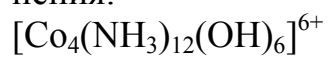
Мостиковые ионы OH^- могут присутствовать в димерных и других комплексах. Например, в соединении $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$ валентный угол $\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}$ равен 135° , в тетрамере $[(\text{CH}_3)_2\text{AuOH}]_4$, который имеет строение, близкое к плоскому, валентный угол $\text{Au}-\text{OH}-\text{Au} - 111^\circ$:



Наиболее распространены гидроксомостиковые комплексы с конфигурацией четырехчленного цикла



Примером других комплексов могут служить следующие соединения:



Аква- и гидроксокомплексы образуют практически все элементы периодической системы.

Амины. Наличие неподеленной пары в аммиаке и аминах обуславливает их донорные свойства. Основность аминов в определенной мере является характеристикой способности к образованию комплексов: чем она выше, тем прочнее аминный комплекс. Величина $pK_b = -\lg K_b$ (K_b – константа диссоциации основания) определяет силу соответствующего основания в ряду:

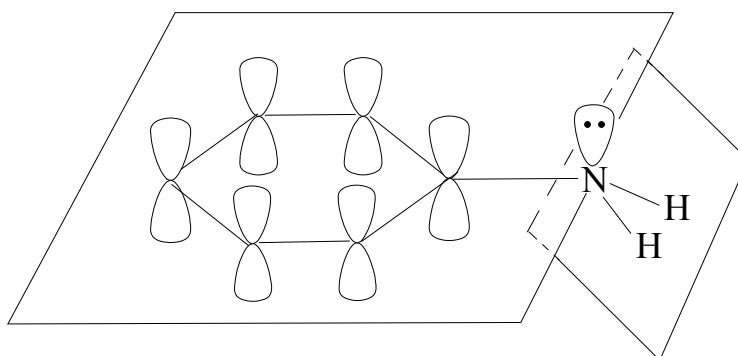
NH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	NH_2CH_3	$\text{NH}(\text{CH}_3)_2$
$pK_b = 4,75$	4,20	3,38	3,23

Сила оснований в приведенном ряду возрастает.

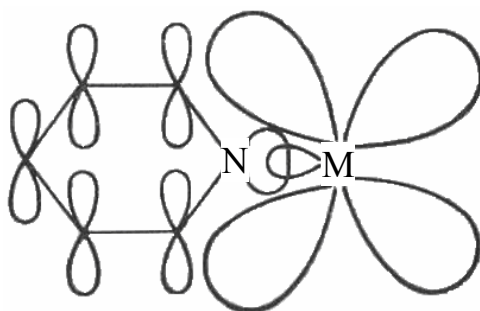
В ряду этиламинов усиление основности наблюдается в следующем порядке:

NH_3	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
$pK_b = 4,75$	3,37	3,13	3,07

В ароматическом амине – анилине угол между плоскостями, в которых расположены бензольное ядро и группа NH_2 , составляет 45° . При таком угле неподеленная пара электронов атома азота ориентирована в пространстве почти параллельно π -электронной системе ароматического ядра. Это обеспечивает ее сопряжение с π -системой. В результате сопряжения неподеленной электронной пары азота с π -системой бензольного кольца основность анилина понижается по сравнению с аммиаком и алифатическими аминами. По указанной причине анилин почти не выступает в роли лиганда в комплексах:

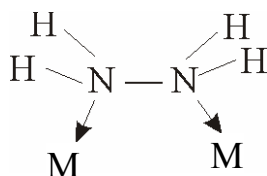


В гетероциклическом амине – пиридине $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ электронная пара атома азота вступает в сопряжение с π -системой гетероциклического ядра, но пиридин может образовывать с комплексообразователем σ -донорную и π -акцепторную связи по следующей схеме:

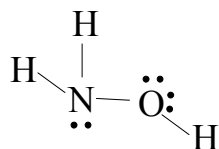


Способность пиридина образовывать две связи с комплексообразователем находит отражение в прочных пиридиновых комплексах.

В настоящее время не известно ни одного комплекса, в котором гидразин $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ (диамин) образовывал бы трехчленный цикл, но комплексы, в которых гидразин выступает мостиковым лигандом, известны:



Гидроксиламин NH_2OH в комплексах всегда выступает в роли монодентатного лиганда за счет донорного атома азота, хотя в гидроксиламине имеются три неподеленные пары электронов: две на атоме кислорода и одна на атоме азота:



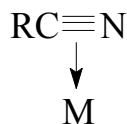
При отщеплении от молекул аммиака протонов образуются амид-ионы NH_2^- и имид-ионы NH^{2-} :



Амид-ионы входят в состав комплексов либо как монодентатные, либо как мостиковые дидентатные лиганды (например, $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{NH}_2)_6]$ (гексаамидоплатинат(IV) натрия)). Примером комплекса с мостиковым амид-ионом может служить соединение $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-NH}_2\text{-Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$.

Имид-ион NH^{2-} так же, как и гидроксид-ион OH^- , имеет три неподеленные пары электронов. Поэтому он также может выступать в качестве мостикового дидентатного или тридентатного лиганда. Хотя комплексы, в которых ион NH^{2-} является тридентатным лигандом, не известны.

Органические нитрилы. Органические нитрилы $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ имеют два донорных центра: неподеленную электронную пару атома азота ($\text{RC}\equiv\text{N}:\rightarrow\text{M}$) и тройную связь

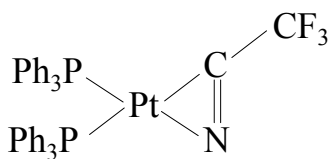


за счет которой образуются π -комплексы.

Проявление донорной способности молекулой нитрила посредством того или иного донорного центра зависит от ряда обстоятельств. Одним из основных является принцип максимального перекрывания орбиталей донора и акцептора. Согласно данному принципу, донорно-акцепторная связь образуется с участием того донорного центра, который обеспечивает максимум перекрывания. Вероятно, в случае нитрилов этот принцип в основном и определяет участие донорного центра.

Для большинства изученных комплексов, образованных донорным центром – неподеленной электронной парой атома азота, угол между связями $\text{M}-\text{N}-\text{C}$ близок к 180° .

В литературе описано мало комплексов, в которых органические нитрилы координированы по тройной связи по π -типу. Примером комплексов данного типа может служить соединение $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{NCCF}_3)]$:



Фосфины, арсины, стибины. Важнейшим свойством фосфинов, арсинов, стбинов является их способность стабилизировать комплексы с необычными степенями окисления ионов металлов. Стабилизация комплексов, в которых металл находится в нулевой степени окисления, для фосфиновых лигандов характерна почти в такой же мере, как и для карбонильных комплексов.

Фосфиновые лиганды стабилизируют высокие степени окисления металлов в комплексах, например $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Br}_3]$.

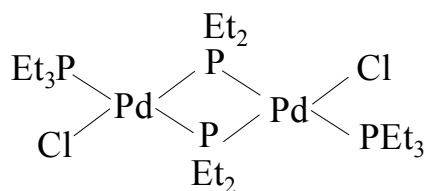
Фосфиновые (арсиновые, стибинные) комплексы широко используются в качестве катализаторов разнообразных реакций.

В отличие от аминов аналогичные фосфины обладают гораздо меньшей основностью. Это связано с меньшей электронной плотностью валентных орбиталей атома фосфора и его меньшей электроотрицательностью по сравнению с атомом азота. Кроме того, в отличие от азота, фосфор имеет вакантные *d*-орбитали. При образовании координационной связи они могут принимать электроны с заполненных *d*-орбиталей иона металла. Таким образом, кроме σ -связи фосфины могут образовывать дополнительную связь по π -типу. На основании расчетов электронной структуры комплекса *транс*-[Pt(PH₃)(NH₃)Cl₂] π -составляющая связи Pt–P равна всего лишь 15% от σ -составляющей.

Поскольку основные свойства фосфинов выражены слабо, то для вторичных фосфинов становятся заметными кислотные свойства:



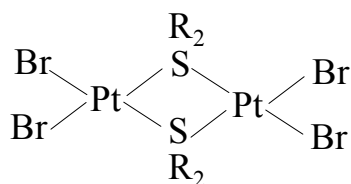
Ионы R_2P^- могут выступать в качестве мостиковых лигандов:



Триалкилфосфиты. Триалкилфосфиты (RO)₃P – эфиры фосфористой кислоты. Из-за влияния атомов кислорода электронная плотность на атоме фосфора оказывается пониженной и основные свойства не проявляются. Но донорные свойства по отношению к ионам металлов сохраняются в достаточной степени. Как и в фосфинах, у триалкилфосфитов в комплексах четко проявляется π -дативное взаимодействие металл – лиганд, приводящее к упрочнению координационной связи.

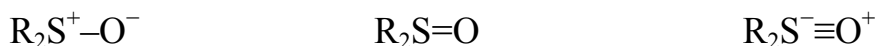
Сероводород, меркаптаны, тиоэфиры и сульфоксиды. В сероводороде, меркаптанах и тиоэфирах (H₂S, R–SH, R–S–R) атом серы имеет две неподеленные электронные пары. За счет них сероводород, меркаптаны и тиоэфиры могут быть как монодентатными, так и бидентатными лигандами. Комплексов, в которых H₂S – лиганд, очень мало. В качестве примеров можно привести комплексы [(CO)₅W(H₂S)], [Ru(NH₃)₅(H₂S)](BF₄)₂.

Тиоэфиры, меркаптаны как лиганды чаще всего выступают в роли бидентатных мостиковых лигандов, например [Pt₂{S(C₂H₅)₂}₂Br₄]:



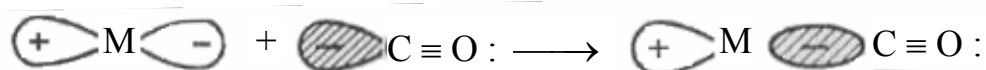
В настоящее время большое внимание в качестве лигандов привлекают органические сульфоксиды. Интерес к ним возрос, когда было установлено, что самый легкий из них – диметилсульфоксид (ДМСО) – является исключительным по свойствам апротонным биполярным растворителем. Кроме того, оказалось, что тяжелые сульфоксиды обладают ценными экстракционными свойствами по отношению к тяжелым и цветным металлам. Важнейшей особенностью ДМСО как растворителя является слабая сольватация аниона соли. В апротонных растворителях, каким является и ДМСО, водородная связь отсутствует и, следовательно, сольватация анионов сильно ослабляется. Как правило, катионы по своим размерам гораздо меньше анионов, что приводит к более сильному ион-дипольному взаимодействию ДМСО с катионами по сравнению с анионами. Кроме того, на ион-дипольное взаимодействие накладывается комплексообразование, которое вносит значительный вклад в энергию сольватации катиона.

Связь сера – кислород в ДМСО обычно описывается тремя структурами:

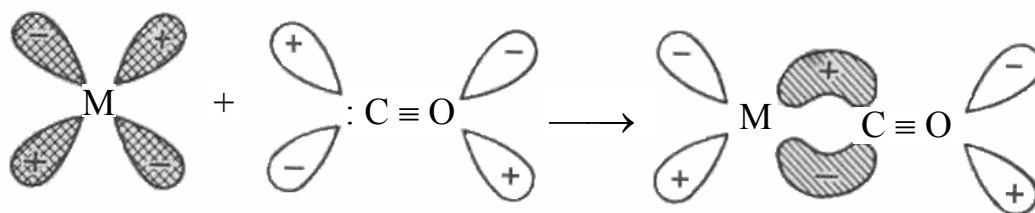


Координация сульфоксида около положительного иона металла атомом кислорода должна ослаблять связь $p_\pi-d_\pi$, что согласуется с экспериментом. Координация ДМСО и других сульфоксидов может происходить как посредством атома кислорода, так и с помощью атома серы. Платиновые металлы прежде всего координируют сульфоксиды посредством атома серы.

Оксид углерода (II). Карбонильные комплексы играют важную роль в промышленном синтезе на основе углерода (II). В комплексах молекула СО связана с ионом металла σ -связью за счет донорно-акцепторного взаимодействия неподеленной пары электронов атома углерода и свободной орбитали комплексообразователя:

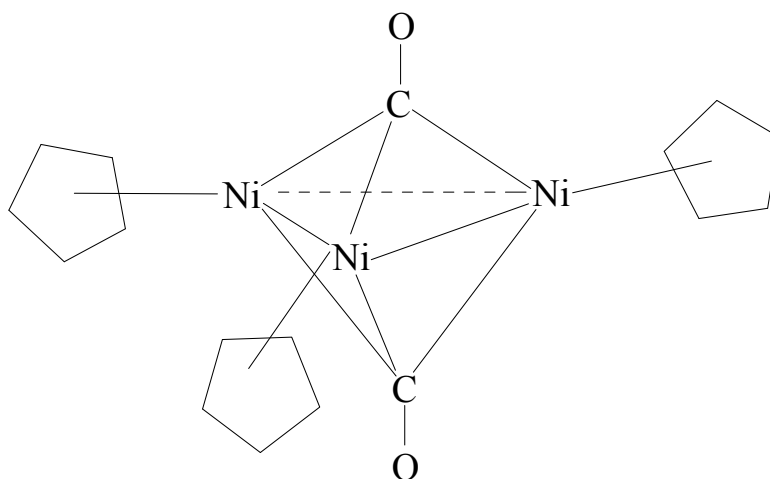


Кроме того, образуется π -связь за счет дативного взаимодействия заполненной d -орбитали комплексообразователя с π -разрыхляющей орбиталью оксида углерода:



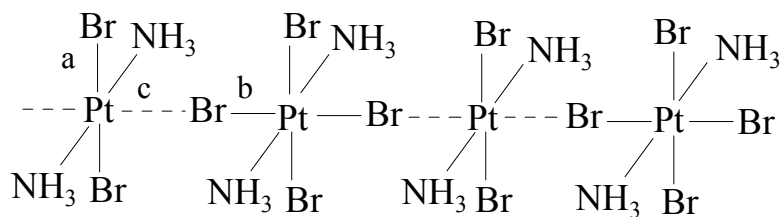
При образовании π -дативной связи металл – лиганд перенос электронов от металла на разрыхляющую орбиталь CO делает этот лиганд более электроотрицательным, в результате чего повышается σ -донорная способность углерода, т. е. увеличивается прочность связи углерод – металл. С другой стороны, передача электронов от углерода к металлу приводит к уменьшению электронной плотности на лиганде, и, следовательно, будут увеличиваться его π -акцепторные свойства.

В некоторых случаях CO может выступать в роли мостикового лиганда. Примером комплекса, в котором карбонильная группа связывает три атома металла, является соединение $[\text{Ni}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_2]$:



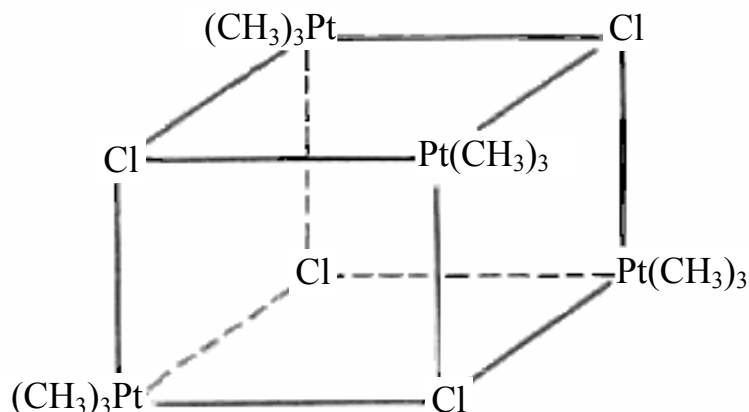
Галогенид-ионы. Для галогенид-ионов характерна электронная конфигурация, т. е. они имеют четыре неподделенные пары электронов. Поэтому они могут выступать в роли не только монодентатных, но и полидентатных лигандов. В последнем случае они будут мостиковыми.

Галогенид-ионы как мостиковые лиганды могут образовывать своеобразные комплексы колончатого типа с различной степенью окисления центральных атомов, например $[\text{Pt}^{2+}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2][\text{Pt}^{4+}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$. Структура этих соединений состоит из колонок, в которых чередуются плоскочватратные и октаэдрические комплексы:

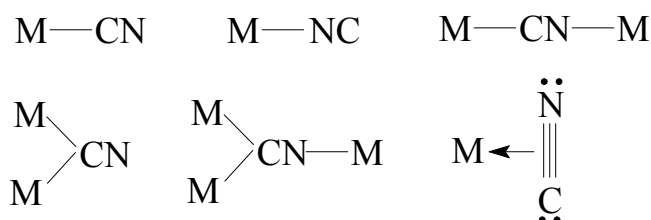


Такие соединения образует платина и палладий.

В тетрамере $[(\text{CH}_3)_3\text{PtCl}]_4$ хлорид-ионы являются тридентатными:

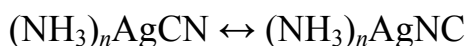


Цианид-ионы. Цианид-ионы являются амбидентатными лигандами, так как у атома углерода и у атома азота имеются неподеленные пары электронов; кроме того, эти атомы связаны между собой тройной связью (одной σ - и двумя π -связями) и могут координироваться следующим образом:



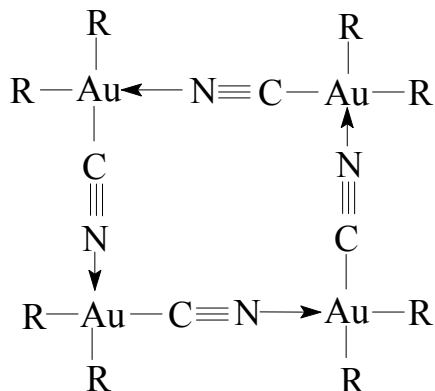
Преимущественная координация цианид-ионов посредством атома углерода является следствием распределения электронной плотности. Квантово-механическими расчетами показано, что электронная плотность на атоме углерода в 3 раза больше, чем на атоме азота. Однако давно доказано, что существуют комплексы, в которых цианид-ионы координированы как посредством атомов азота, так и с помощью атома углерода.

Аргументы в пользу существования двух изомерных форм цианида серебра в жидком аммиаке



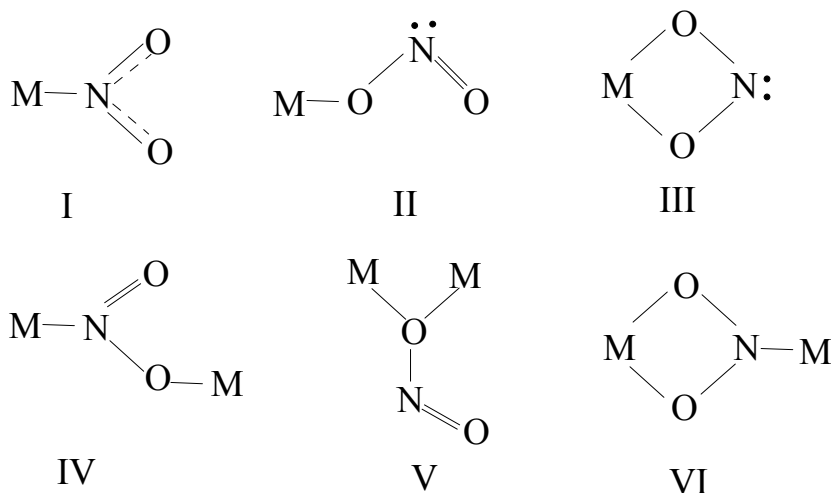
были получены методом спектроскопии.

Комплексы с мостиковыми цианидными лигандами довольно распространены:



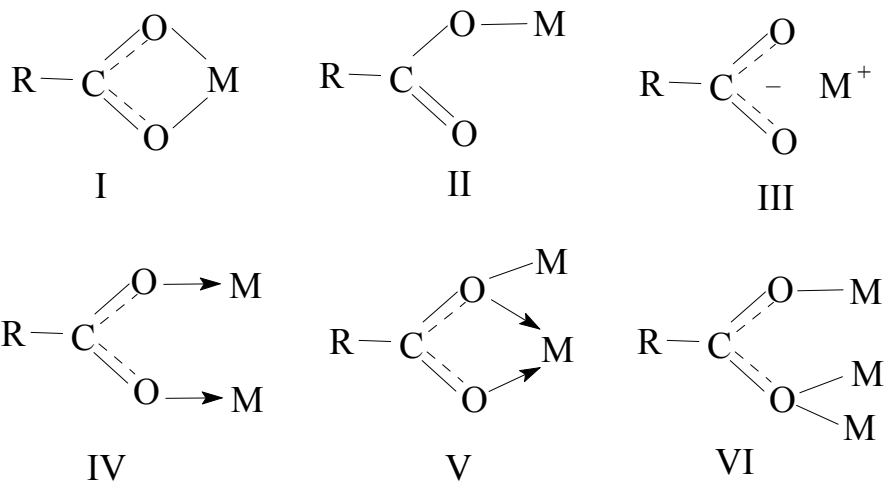
Координированный цианид-ион так же, как и молекула CO, обладает π -акцепторными свойствами. Он может принимать электронную плотность с d -орбиталей металла на свои свободные разрыхляющие орбитали. Однако в отличие от молекул CO цианидный лиганд – ион с зарядом -1 , поэтому его π -акцепторные свойства понижены.

Нитрит-ион. Свободный нитрит-ион имеет угловое строение. Для него установлены шесть способов координации:



Чаще всего встречаются первые два типа координации иона NO_2^- . Комплексы, в которых этот лиганд координирован по первому типу, называются нитрокомплексами, а по второму – нитритокомплексами. Способ координации лигандов в комплексах, содержащих ионы NO_2^- , определяют методами спектроскопии.

Карбоксилат-ион. Карбоксилатные и особенно ацетатные соединения известны для большинства элементов периодической системы. Большой интерес к этим соединениям обусловлен широким использованием уксусной кислоты в качестве реагента и растворителя. Карбоксилат-ионы могут быть координированы в комплексах следующим образом:



Основным методом исследования структуры комплексов является ИК-спектроскопия, хотя на основании ИК-спектров трудно судить о структуре комплекса, однако по сравнению с другими методами ИК-спектроскопия способствует выбору определенных структур.

Лекция 6

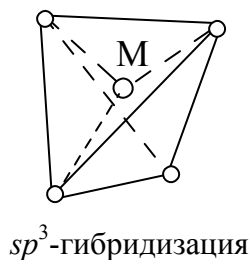
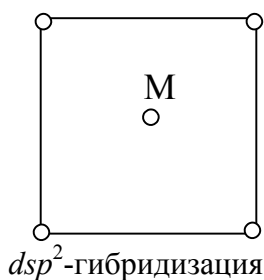
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С РАЗНЫМИ КООРДИНАЦИОННЫМИ ЧИСЛАМИ

Комплексные соединения с координационным числом 2 известны для ионов Ag^+ , Cu^+ , Au^+ . Они имеют линейное строение, комплексообразователь находится в состоянии sp -гибридизации. Например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

Комплексные соединения с координационным числом 3 встречаются редко. Комплексный ион имеет конфигурацию плоского треугольника с sp^2 -гибридизацией центрального атома. Например: $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_3]$.

В последние годы получен ряд координационных соединений переходных металлов III периода с лигандами – ионами гексаметилендисилиламида $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}^- - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ или R_2N^- . Комплексы Sc^{+3} , Ti^{+3} , V^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} имеют состав $[\text{M}(\text{NR}_2)_3]$, $[\text{M}(\text{NR}_2)_2\text{PPh}_3]^+$, $[\text{M}(\text{NR}_2)(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$. В них, как показали исследования, связи металл – лиганд лежат в одной плоскости.

Комплексные соединения с координационным числом 4 достаточно хорошо изучены и могут иметь либо тетраэдрическое, либо плоскочватратное строение. Комплексообразователь в таких соединениях находится в состоянии dsp^2 -гибридизации (квадрат) и sp^3 -гибридизации (тетраэдр). Например: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ и $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$:

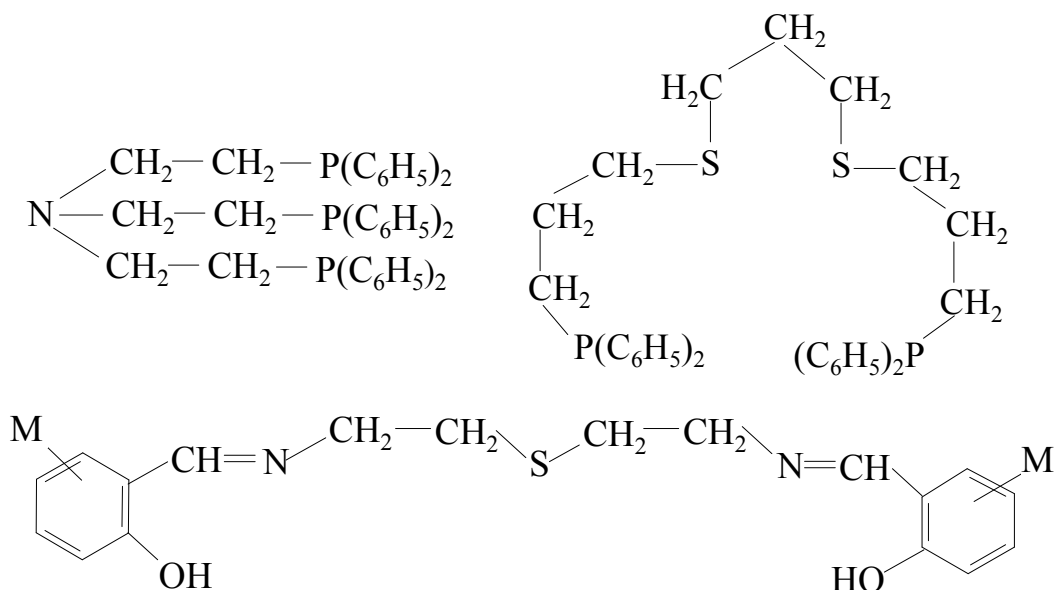


Химия **комплексных соединений с координационным числом 5** в настоящее время развивается бурными темпами. Особенно большое число таких комплексов получено для ионов Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} . Их геометрической конфигурацией является тригональная бипирамида или тетрагональная пирамида. Во многих комплексах эти геометрические фигуры сильно искажены.

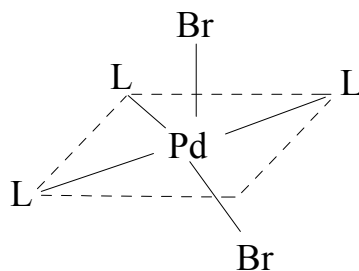
Наиболее распространены координационные соединения с монодентатными лигандами (L и X) типа: $[ML_3X_2]$, $[ML_4X]^+$, $[ML_5]^{2+}$, где X – анионы, а L – молекулы $P(CH_3)_3$ или $P(C_6H_5)_3$ (донорный атом – фосфор).

Триденатные лиганды (L), входящие в состав полученных пятикоординированных комплексов $[MLX_2]$, содержат донорные атомы азота, фосфора и серы: $Ph_2P-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-PPh_2$, $(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$.

Известны комплексы Co^{+2} , Ni^{+2} $[MLX]^+$ с тетраденатными лигандами: $N(CH_2-CH_2-P(C_6H_5)_2)_3$ и $Ph_2P-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-PPh_2$, а также комплексы $[ML]^{2+}$ с пентаденатными лигандами, например:

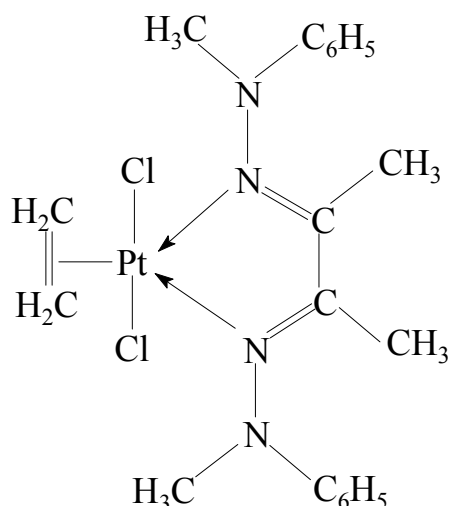


Форму искаженной тетрагональной пирамиды имеют комплексы $[PdL_3Br_2]$, где лиганд L – 1,2-бис-(дифенилфосфиноэтан), 1,2-бис-(дифениларсиноэтан), 1,2-бис-(дифенилстибиноэтан):



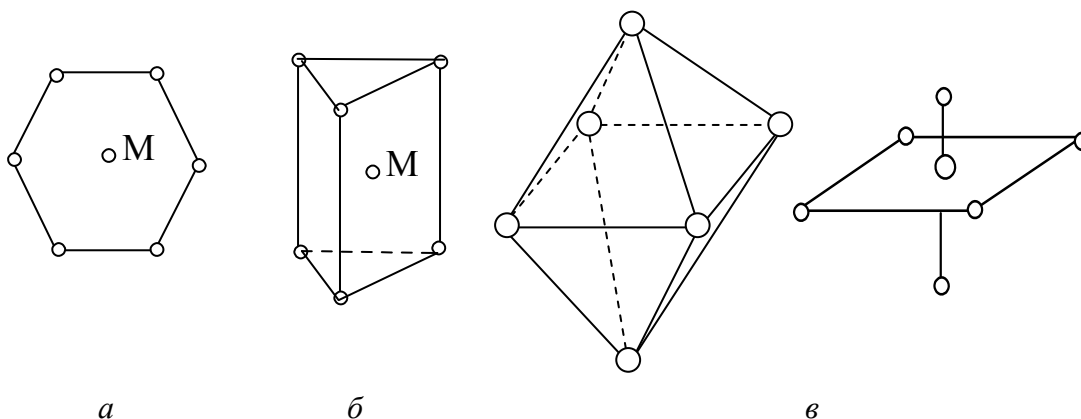
Тенденция к образованию пятикоординированных соединений увеличивается в ряду донорных атомов N – P – As – Sb.

Еще одним примером пятикоординированных комплексов являются этиленовые и ацетиленовые комплексы:

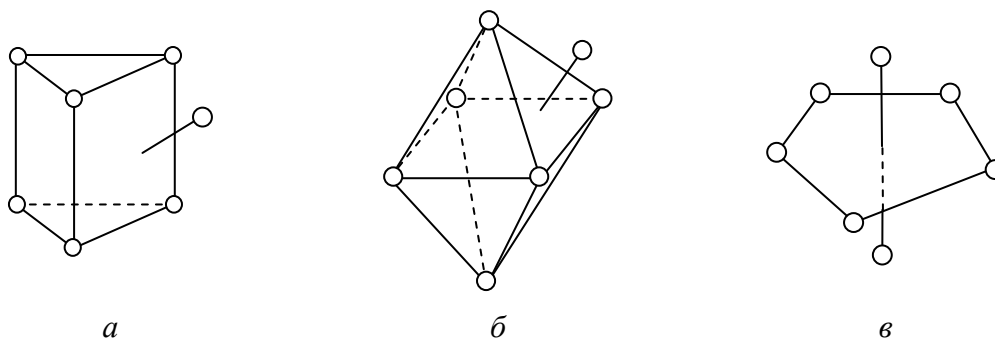


Как правило, в растворах пятикоординационные комплексные соединения типа $[ML_5]^{n+}$ с монодентатными лигандами имеют строение тригональной пирамиды.

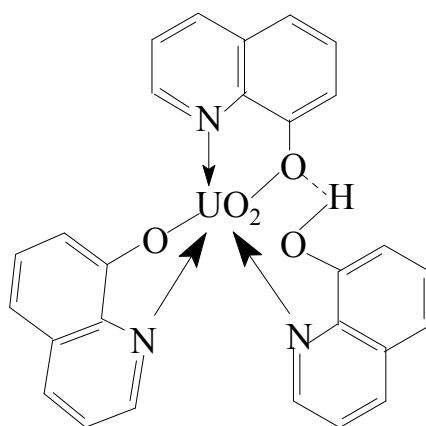
Комплексные соединения с координационным числом 6 хорошо известны. Главным образом это комплексы с монодентатными лигандами. Такие комплексы имеют разное строение, в том числе и в форме октаэдра. Например: $[Fe(CN)_6]^{3+}$, $[Al(OH)_6]^{3-}$, $[Pt(TO)_6]^{2+}$ (ТО – тиоксан $S(C_2H_4)O$) или $[Pt(ДЭС)_4(TO)_2]^{2+}$ (ДЭС – диэтилсульфид $(C_2H_5)_2S$). Возможные формы полиэдров для комплексных соединений с координационным числом 6: а) плоский шестиугольник; б) тригональная призма; в) октаэдр:



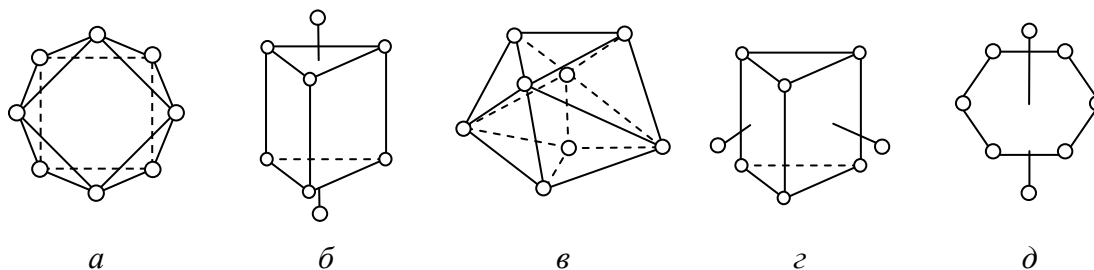
Комплексные соединения с координационным числом 7 встречаются редко. Для таких комплексов возможны следующие структуры: а) шапочная тригональная призма $[TaF_7]^{2-}$; б) шапочный октаэдр $[MoCl_2(CO)_2\{P(CH_3)_2C_6H_5\}_3]$; в) пентагональная бипирамида $[UO_2F_5]^{3-}$ (пентафторидный комплекс уранила UO_2^{2+}):



В соединении семикоординационного оксихинолинового (Ох) комплекса уранила $\text{H}[\text{UO}_2(\text{Ox})_3]$ одна молекула оксихинолина координирована лишь за счет атома азота, а атом водорода связан водородной связью:



Комплексные соединения с координационным числом 8 имеют достаточно широкое распространение. Характерны для Y^{+3} , La^{+3} , Ta^{+5} , Mo^{+4} , Mo^{+5} , W^{+4} , W^{+5} , Nb^{+5} и др. Для комплексов с координационным числом 8 свойственна высокая степень окисления центрального атома и следующие конфигурации: а) тетрагональная антипризма $[\text{TaF}_8]^{3-}$; б) вертикально-двухшапочная тригональная призма; в) горизонтально-двухшапочная тригональная призма; г) гексагональная бипирамида; д) додекаэдр $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$, $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$:



Для образования **комплексных соединений с координационным числом 9** имеют большое значение размеры центрального атома и

Лекция 7

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Электростатические представления. В основе электростатических представлений в теории химической связи лежит стремление донорных атомов лигандов иметь завершённую восьмиэлектронную оболочку за счёт отдачи или присоединения электронов. Благодаря силам электростатического взаимодействия положительных и отрицательных ионов образуются соединения.

Развитие теории электростатических представлений привело к выводам, что система $[ML_{n+1}]^-$ более устойчива, чем система $M^{+n}L_n^-$, где L^- – однозарядный ион. Потенциальная энергия системы $[ML_{n+1}]^-$ меньше, чем системы $M^{+n}L_n^-$, следовательно, её образование из частиц ML_n и L^- выгодно энергетически.

Рассмотрим ион $[AgI_2]^-$ линейного строения. Согласно закону Кулона, сила притяжения Γ^- к центральному атому определяется уравнением $F_1 = e^2 / r^2$, где r – расстояние между ионом Γ^- и ионом Ag^+ . Сила расталкивания между ионами Γ^- характеризуется уравнением $F_2 = e^2 / 4r^2$, тогда $F_2 = 0,25F_1$. Для комплекса $[AgI_3]^{2-}$ треугольного строения $F_2 = 0,58F_1$. Для комплекса $[AgI_4]^{3-}$ как квадратного, так и тетраэдрического строения $F_1 \approx F_2$. С увеличением заряда ядра ион может удерживать возле себя большее число лигандов.

При наличии в комплексе нейтральных лигандов электростатические представления сводились к рассмотрению взаимодействий отрицательных полюсов диполей молекул с центральным атомом.

Метод валентных связей. В этом методе химическая связь рассматривается как результат образования электронной пары. Общая электронная пара может быть образована по спин-валентному ($H\cdot + \cdot H$) или по донорно-акцепторному механизму ($:NH_3 + BF_3 \rightarrow H_3NBF_3 + 171 \text{ кДж}$).

В образовании комплексных соединений донорно-акцепторный механизм образования связи играет важную роль. В комплексах, как правило, акцептором выступают ионы металлов, имеющие вакантные орбитали, что характерно для ионов переходных металлов за счёт наличия d -орбиталей.

Согласно методу валентных связей (ВС), образование комплексных соединений осуществляется за счет донорно-акцепторного взаимодействия между комплексообразователем и лигандами. Внешняя координационная сфера удерживается возле внутренней сферы комплексного соединения силами электростатического взаимодействия, а возникающая связь по характеру приближается к ионной связи.

Комплексообразователь (М) имеет свободные орбитали и является акцептором неподеленных электронных пар лигандов – доноров (:L), которыми могут быть как нейтральные молекулы, так и ионы. Образование комплексного иона может быть отражено схемой: $M^{n+} + x(:L) = [M(:L)_x]^{n+}$ или $M^{n+} + x(:L^{m-}) = [M(:L)_x]^{n-xm}$. При этом возникают σ -связи, в которых могут участвовать ns -, np -, nd - и $(n-1)d$ -орбитали комплексообразователя.

Прочность связи зависит от степени перекрывания орбиталей. Максимальное перекрывание орбиталей возможно в направлении образования связи. Прочность связи зависит также от относительной энергии уровней взаимодействующих орбиталей металл – лиганд, если разница между энергиями уровней велика, то даже при относительно большой степени перекрывания орбиталей связь может быть слабой.

Метод ВС при рассмотрении строения комплексов использует представления о гибридизации орбиталей комплексообразователя.

Волновые функции ψ_i гибридных орбиталей математически вычисляются сложением волновых функций ψ всех исходных атомных орбиталей. Например, в случае sp^3 -гибридизации волновые функции ψ гибридных орбиталей рассчитываются по формуле

$$\psi_i = c_{1i}\psi_s + c_{2i}\psi_{px} + c_{3i}\psi_{py} + c_{4i}\psi_{pz},$$

где $i = 1, 2, 3, 4$.

Коэффициенты c_{1i} , c_{2i} , c_{3i} , c_{4i} подбирают с таким расчетом, чтобы все четыре волновые функции ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 и ψ_4 получились одинаковыми (за исключением направленности). В рассматриваемом примере математические выражения соответствующих функций следующие:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{2}\psi_s + \frac{1}{2}\psi_{px} + \frac{1}{2}\psi_{py} + \frac{1}{2}\psi_{pz}, \\ \psi_2 &= \frac{1}{2}\psi_s + \frac{1}{2}\psi_{px} + \frac{1}{2}\psi_{py} + \frac{1}{2}\psi_{pz}, \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}\psi_s + \frac{1}{2}\psi_{px} + \frac{1}{2}\psi_{py} + \frac{1}{2}\psi_{pz}, \\ \psi_4 &= \frac{1}{2}\psi_s + \frac{1}{2}\psi_{px} + \frac{1}{2}\psi_{py} + \frac{1}{2}\psi_{pz}.\end{aligned}$$

В других случаях гибридизации расчет волновых функций ведется по этому же принципу. Значения коэффициентов c_{1i} , c_{2i} , c_{3i} , c_{4i} и других будут, конечно, иными, чем при sp^3 -гибридизации.

Расчеты по методу ВС сложны даже для простейших молекул, однако качественные оценки, получаемые на его основе, широко применяются. Метод ВС вводит и широко использует концепцию гибридизации атомных орбиталей. Эта концепция позволяет простым способом интерпретировать структуры молекул и комплексов.

Тип гибридизации орбиталей центрального атома при образовании комплексов определяет их геометрическую конфигурацию. В таблице приведены типы гибридных орбиталей и обусловленные ими пространственные конфигурации соединений.

Тип гибридизации орбиталей центрального атома и пространственные конфигурации соединений

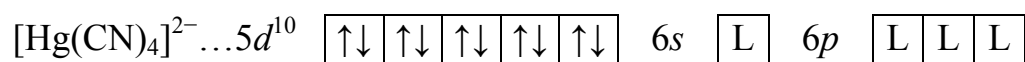
Тип молекулы или иона	Тип гибридизации	Конфигурация	Примеры
MX_2	sp	Линейная	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
MX_3	sp^2	Треугольная	$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$
MX_4	sp^3	Тетраэдрическая	$[\text{HgI}_4]^{2-}$
	dsp^2	Плоскоквадратная	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
MX_5	sp^3d, dsp^3	Тригональнобипирамидальная	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
	d^2sp^2	Тетрагональнобипирамидальная	IF_5
MX_6	sp^3d^2, d^2sp^3	Октаэдрическая	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Рассмотрим строение и геометрическую форму комплексов, в которых комплексообразователь имеет свободные внешние подуровни: ns , np , nd . К ним, в частности, относятся комплексы элементов II Б группы (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}), а также I Б группы (Cu^+ , Ag^+ , Au^+) и комплексы элементов других групп, например $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

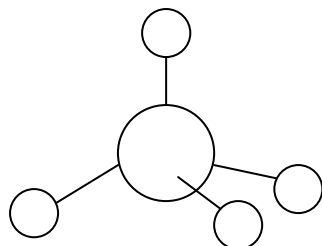
Так, в свободном ионе Hg^{2+} распределение электронов следующее:



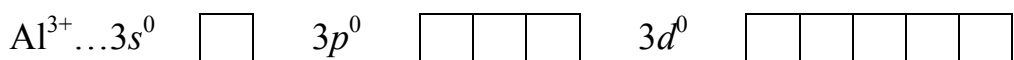
В комплексе ион Hg^{2+} образует четыре σ -связи с ионами CN^- :



Лиганды (L) – ионы CN^- – донируют на $6s$ -орбиталь и три $6p$ -орбитали свои неподеленные электронные пары, что определяет sp^3 -гибридизацию орбиталей Hg^{2+} и тетраэдрическое строение комплексного иона $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$:



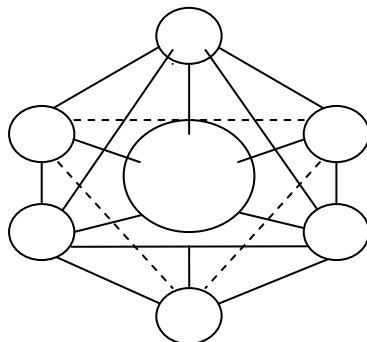
Электронное строение иона Al^{3+} следующее:



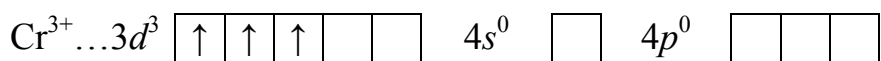
В комплексе ион Al^{3+} образует шесть σ -связей с ионами OH^- :



Лиганды (L) – ионы OH^- – донируют на $3s$ -орбиталь, три $3p$ -орбитали и две $3d$ -орбитали свои неподеленные электронные пары, что определяет sp^3d^2 -гибридизацию орбиталей Al^{3+} и октаэдрическое строение комплексного иона $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$:



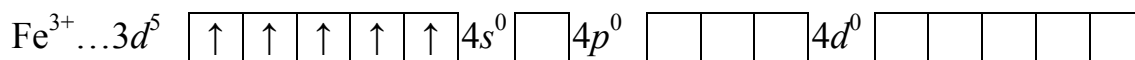
Комплексы одной и той же геометрической конфигурации могут образовываться гибридными орбиталями с участием внутренних или внешних d -орбиталей, например sp^3d^2 или d^2sp^3 , sp^3d или dsp^3 . Комплексы, образованные гибридными орбиталями с участием внутренних d -орбиталей, называются *внутриорбитальными*, а с участием внешних d -орбиталей – *внешнеорбитальными*. Например, внутриорбитальный комплекс $[\text{CrCl}_6]^{3-}$:



Лиганды (L) – ионы Cl^- .

Тип гибридизации – d^2sp^3 . Октаэдрический комплекс.

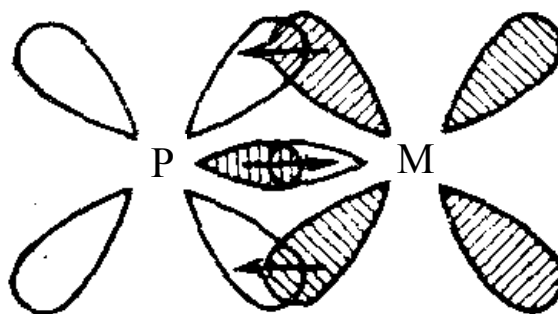
Примером внешнеорбитального комплекса может служить комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$:



Лиганды (L) – ионы F^- .

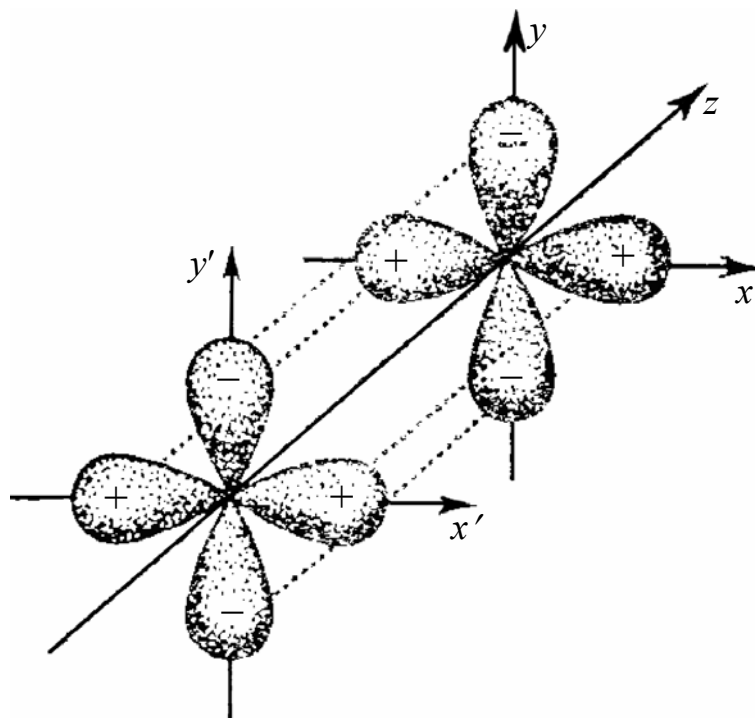
Тип гибридизации – sp^3d^2 . Октаэдрический комплекс.

Некоторые комплексы могут быть образованы лигандами, донорный атом которых имеет в валентной оболочке электронную пару и вакантные d -орбитали, поэтому он может одновременно быть и донором и акцептором. Например, в молекуле фосфина атом фосфора, наряду с неподеленной электронной парой, имеет вакантные $3d$ -орбитали ($\text{P} \dots 3s^2 3p^3 3d^0$). Если металл в комплексе имеет вакантную $d_{(x^2-y^2)}$ -орбиталь и заполненную d_{xz} -орбиталь, то между металлом и фосфором, кроме донорно-акцепторной σ -связи фосфор (донор) – металл (акцептор), может образовываться вторая донорно-акцепторная π -связь металл (донор) – фосфор (акцептор). Такую двойную донорно-акцепторную связь часто называют *обратной дативной π -связью*, или *π -дативной связью*. Атом металла является π -донором, а атом фосфора – π -акцептором:



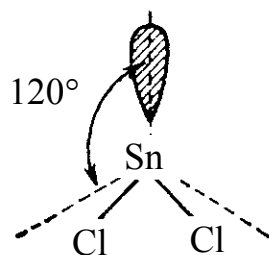
Дативные связи могут образовываться и за счет p -орбиталей. Однако d -орбитали вследствие благоприятной пространственной направленности обеспечивают лучшее перекрывание орбиталей и, следовательно, образование более прочных связей.

В координационных соединениях кроме σ - и π -связей встречается и δ -связь. Эта связь чрезвычайно характерна для координационных соединений со связями металл – металл.

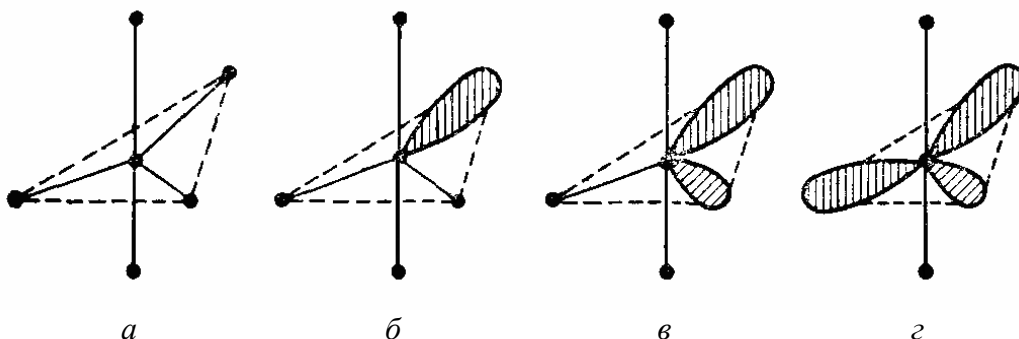


Концепция отталкивания электронных пар валентной оболочки. Рассмотренная теория гибридизации орбиталей центрального атома полезна при качественном описании локализованного характера химической связи во многих соединениях, их направленности в пространстве. Однако гибридизация атомных орбиталей не единственный фактор, определяющий геометрическую форму молекул. Кроме электронной составляющей в полную энергию молекулы, минимум которой соответствует равновесной геометрической конфигурации, входит энергия межъядерного взаимодействия, и ее вклад может быть преобладающим.

Р. Гиллеспи и Р. Найхолм предложили концепцию расталкивания электронных пар валентной оболочки атомов. Хотя эта теория также не учитывает межъядерные взаимодействия, она полезна при объяснении и предсказании геометрической структуры ряда молекул. Эту теорию легко понять на примерах строения молекул BeCl_2 и SnCl_2 . Молекула BeCl_2 (газ) в силу sp -гибридизации имеет линейное строение с валентным углом между связями 180° . Атом олова в валентном слое молекулы SnCl_2 имеет три электронные пары, из которых химическую связь осуществляют только две, а третья является неподеленной. Вследствие большего расталкивания неподеленной пары со связевыми орбиталями по сравнению с расталкиванием связевых орбиталей между собой угол между связями несколько меньше 120° :

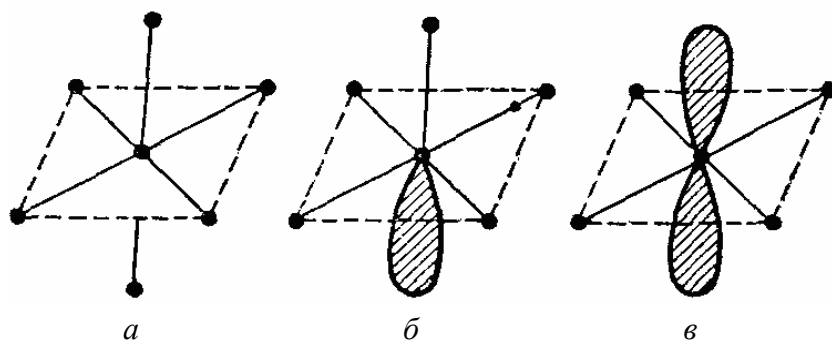


Рассмотрим влияние неподеленных электронных пар на строение молекул, ионов. В случае гибридизации орбиталей центрального атома, определяющей их направленность к вершинам тригональной бипирамиды и октаэдра, возможны следующие варианты строения: а) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – тригональная бипирамида; б) TeCl_4 – бисфеноид; в) ClF_3 – Т-конфигурация; г) ICl_2 – линейная молекула:



Вершины тригональной бипирамиды не эквивалентны. Экваториальные положения в ней отличаются большим простором (большей степенью свободы), чем аксиальные. Поэтому более объемные гибридные неподеленные пары будут занимать экваториальную плоскость.

Для октаэдра возможны следующие варианты расположения орбиталей: а) PF_6^- – октаэдр; б) IF_5 – тетрагональная пирамида; в) ICl_4^- – квадрат:



В случае заполненных вершин октаэдра все связи равноценны. Если у центрального атома при октаэдрической направленности

гибридных орбиталей появляется одна несвязывающая орбиталь, то вторая несвязывающая орбиталь в силу расталкивания и стремления системы к симметрии должна занять аксиальное положение, что приводит к образованию квадратной структуры.

Концепция отталкивания электронных пар валентной оболочки применима и для рассмотрения строения координационных соединений переходных металлов. У этого типа соединений важнейшей чертой является наличие электронов у центрального атома на d -орбиталях, которые могут взаимодействовать с неподеленными электронными парами и связевыми орбиталями. Если d -электронная оболочка комплексообразователя сферически симметрична (d^0, d^5, d^8, d^{10}), она не оказывает влияния на расположение связывающих электронных пар внешней оболочки. Тогда геометрическое строение будет отвечать линейному строению $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($\text{Ag}^+ \dots 4d^{10}$), тетраэдрическому строению $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ($\text{Zn}^{2+} \dots 3d^{10}$), октаэдрическому строению $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ($\text{Fe}^{3+} \dots 3d^5$).

Если на d -оболочке электронов мало (d^1, d^2, d^3), либо она мало отличается от симметричной (d^4, d^6), то взаимодействие ее с электронами, образующими связи, считается слабым. Конфигурация молекулы, иона будет лишь слегка искажена из-за отсутствия у d -оболочки сферической симметрии. Однако, если электронная конфигурация центрального атома содержит d^7, d^8 и d^9 электронов, то d -оболочка сильно взаимодействует со связывающими электронными парами, что сказывается на их расположении в пространстве. Считается, что в этом случае d -оболочка приблизительно имеет форму вытянутого или сплюснутого эллипсоида.

В комплексах $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ и $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ с электронной конфигурацией ионов Pd^{2+} и Ni^{2+} (nd^8) наблюдается резкое различие в строении: $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ – плоскоквадратный комплекс, а $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ – тетраэдрический комплекс. Первый комплекс – диамагнитный ($d_{xy}^2, d_{yz}^2, d_{xz}^2, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}^0$), эллипсоидная d -оболочка вытянута вдоль оси z , и минимальное взаимодействие с ней связывающих электронов будет происходить, если лиганды (Cl) образуют связи в плоскости xy (орбиталь $d_{x^2-y^2}^0$). Геометрическое строение комплекса $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ определяется сильным взаимодействием электронных пар связей с вытянутой эллипсоидальной d -оболочкой.

В парамагнитном никелевом комплексе, возможно, существенную роль играет наличие неспаренных электронов, d -оболочка заполнена электронами более равномерно. В этом случае геометрическая конфигурация обусловлена уже не взаимодействием электронных пар лиганда с орбиталью d -оболочки, а более сильным расталкиванием четырех связывающих пар электронов и является тетраэдрической.

Лекция 8

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.

ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Для объяснения строения комплексов d -элементов, у которых имеется незавершенный $(n - 1)d$ -подуровень, используют метод ВС, дополненный теорией кристаллического поля. *Теория кристаллического поля* рассматривает взаимодействие комплексообразователя и лигандов как электростатическое. При этом учитывается влияние лигандов на энергетическое состояние электронов d -подуровня комплексообразователя.

В свободном атоме или ионе энергия всех пяти d -орбиталей одинакова, т. е. d -подуровень пятикратно вырожден. Лиганды как точечные отрицательные заряды взаимодействуют с центральным ионом, притягиваясь к его ядру и отталкиваясь от его электронных орбиталей. Такой эффект отталкивания возбуждающе действует на d -орбитали комплексообразователя, изменяя их энергию. Ближайшие к лигандам орбитали испытывают большее отталкивание и, следовательно, более сильное возбуждение, их энергия повышается. Удаленные орбитали испытывают меньшее отталкивание, и поэтому им соответствует меньшее значение энергии.

Таким образом, под действием электростатического или кристаллического поля лигандов ранее единый, пятикратно вырожденный энергетический уровень d -орбиталей расщепляется на несколько уровней энергии.

Рассмотрим расщепление d -подуровня комплексообразователя в октаэдрическом и тетраэдрическом расположении (поле) лигандов. В октаэдрических комплексах (КЧ = 6) большее отталкивающее действие со стороны лигандов испытывают $d_{(x^2-y^2)}$ - и d_{z^2} -орбитали расположенные по осям координат и непосредственно направленные на лиганды в углах октаэдра (рис. 8.1).

Электроны, занимающие эти орбитали (их обозначают d_γ), имеют большую энергию. Орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , наоборот, направлены в пространстве между лигандами, что снижает отталкивающее воздействие лигандов.

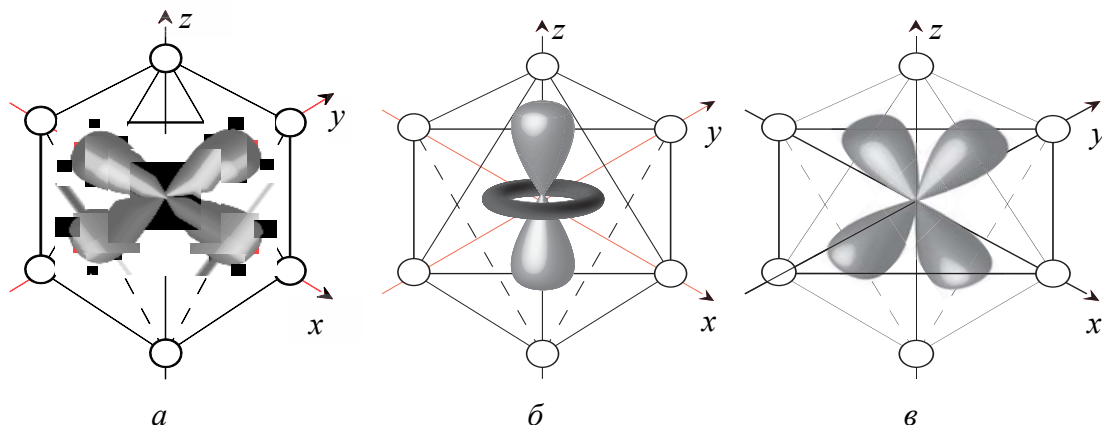
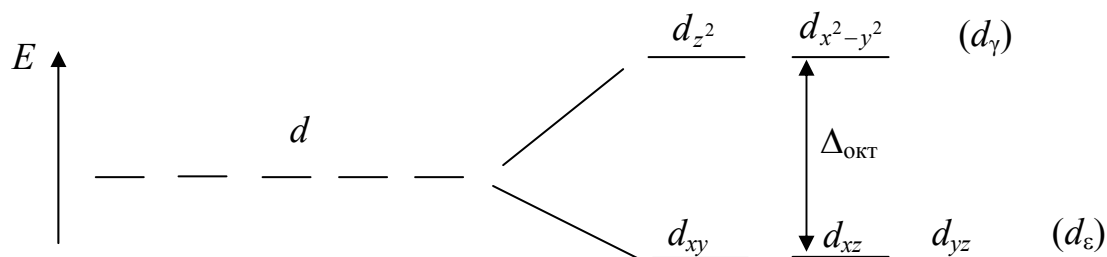


Рис. 8.1. Орбитали $d_{x^2-y^2}$ (а); d_{z^2} (б); d_{xz} (в)
в октаэдрическом поле лигандов

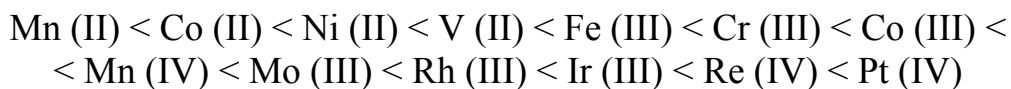
Расщепление d -подуровня в октаэдрическом поле лигандов:



Электроны, находящиеся на этих орбиталях (их обозначают d_ϵ), обладают меньшей энергией. В результате расщепления энергия $d_{(x^2-y^2)}$ - и d_{z^2} -орбиталей становится выше, а d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -орбиталей – ниже по сравнению с тем вырожденным состоянием, которое они имели бы в сферическом поле лигандов.

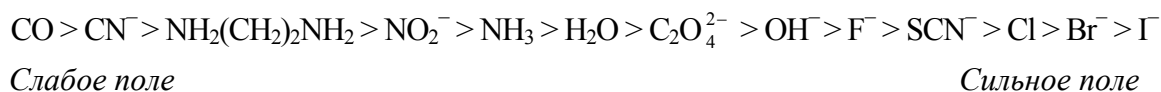
Энергетическая разность d_γ - и d_ϵ -уровней называется энергией расщепления и обозначается Δ ($\Delta_{\text{окт}}$ указывает на характер поля лигандов). Разница энергий верхнего и нижнего состояний $\Delta_{\text{окт}}$, или $10Dq$, называется *параметром расщепления*. Энергии расщепленных d -АО (атомных орбиталей) таковы, что в сумме они дают среднюю энергию АО в гипотетическом сферическом поле, принятую за нуль (точку отсчета). Таким образом, дважды вырожденные d_γ -орбитали повышают свою энергию на величину $\frac{3}{5}\Delta$, или $6Dq$, а трижды вырожденные d_ϵ -орбитали понижают энергию на $\frac{2}{5}\Delta$, или $4Dq$.

Параметр расщепления Δ является количественной характеристикой расщепления и зависит от симметрии комплекса, природы центрального атома и природы лигандов. Значение Δ для ионов металлов, имеющих различные d -АО, увеличивается по ряду (Иергенсен) в следующем порядке:



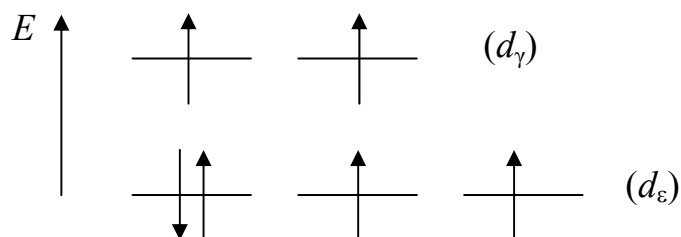
При переходе от комплексов металлов $3d$ к $4d$ и $5d$ параметр расщепления Δ при одинаковых лигандах возрастает на 30–80%. В некоторой степени это определено тем, что более тяжелые ионы имеют большие эффективные радиусы и высокую поляризуемость. Параметр расщепления возрастает при увеличении степени окисления комплекссообразователя.

Значение Δ (при фиксированном комплекссообразователе) тем больше, чем сильнее поле, создаваемое лигандами. Лиганды по силе создаваемого ими поля располагаются в так называемом **спектрохимическом ряду лигандов**:



Как известно, электроны располагаются на орбиталях в соответствии с правилом Хунда – по одному электрону на каждую орбиталь. Это объясняется тем, что электроны, находящиеся на одной орбитали, расталкиваются и при наличии свободной орбитали, *одинаковой по энергии, ее занимает один электрон*. При распределении электронов по d -орбиталям комплекссообразователя в соответствующем поле лигандов необходимо учитывать соотношение величин энергии расщепления (Δ) и энергии расталкивания электронов, находящихся на одной орбитали.

В комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (F^- – лиганд слабого поля) энергия межэлектронного отталкивания (251 кДж/моль) оказывается больше, чем энергия расщепления ($\Delta_{\text{окт}} = 155$ кДж/моль) d -орбиталей Co^{3+} ($\dots 3d^6 4s^0 4p^0$), поэтому d -электроны располагаются на пяти d -орбиталях (на одной – пара электронов, на остальных – по одному):



Связи с неподеленными парами ионов F^- будут образовывать одна $4s$ -, три $4p$ - и две $4d$ -орбитали (внешнего слоя):



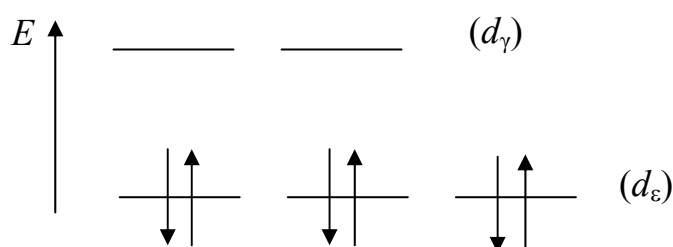
В комплексе $[CoF_6]^{3-}$ лиганды F^- будут образовывать шесть σ -связей с ионом Co^{3+} :



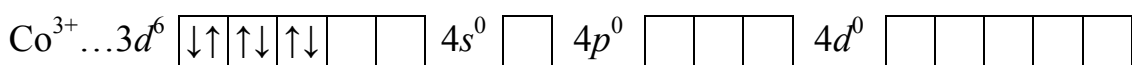
Тип гибридизации – sp^3d^2 .

Комплекс $[CoF_6]^{3-}$ будет *высокоспиновым* (так как число неспаренных электронов у комплексообразователя при образовании комплекса не изменяется) и *внешнеорбитальным*.

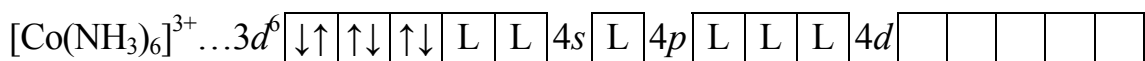
При больших значениях $\Delta_{окт}$ (лиганды сильного поля) энергия расщепления превышает энергию межэлектронного расталкивания, поэтому сначала полностью заполняются более низкие по энергии d_e -орбитали, образуя низкоспиновые комплексы. В комплексе $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ для иона Co^{3+} ($\dots 3d^6 4s^0 4p^0$) энергия расщепления в октаэдрическом поле молекул NH_3 (лиганд сильного поля) составляет 275 кДж/моль, что больше энергии расталкивания электронов (251 кДж/моль). Поэтому d -электроны иона Co^{3+} располагаются на трех более низких по энергии d_e -орбиталях:



Связи с неподеленными парами молекул NH_3 будут образовывать две $3d$ - (внутреннего слоя), одна $4s$ - и три $4p$ -орбитали:



В комплексе $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ лиганды молекулы NH_3 будут образовывать шесть σ -связей с ионом Co^{3+} :



Тип гибридизации – d^2sp^3 .

Комплекс $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ будет *низкоспиновым* (в комплексе у комплексообразователя на орбиталях спаренные электроны) и *внутриорбитальным*.

Таким образом, один и тот же комплексообразователь с лигандами сильного и слабого поля может образовывать как низко-, так и высокоспиновые комплексы.

В тетраэдрических комплексах (КЧ = 4) картина расщепления будет обратной по отношению к октаэдрическим комплексам. Орбитали комплексообразователя d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} расположены ближе к лигандам и имеют более высокую энергию, а орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} находятся дальше от лигандов и имеют более низкую энергию (рис. 8.2).

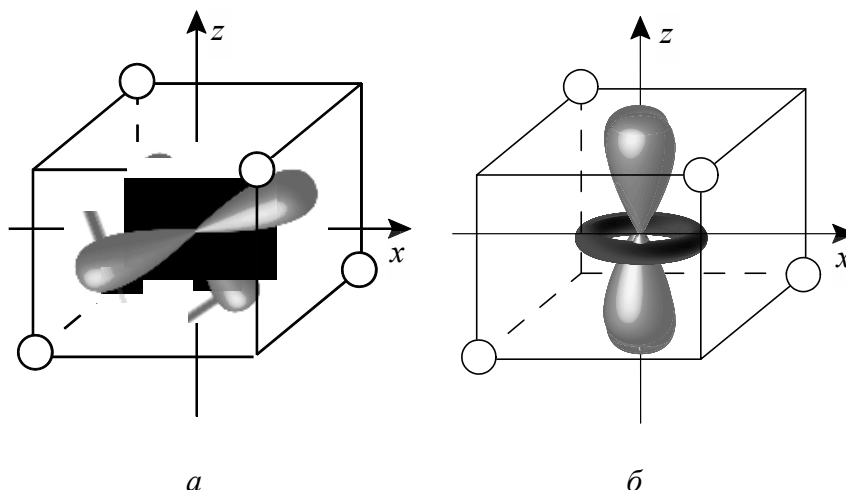
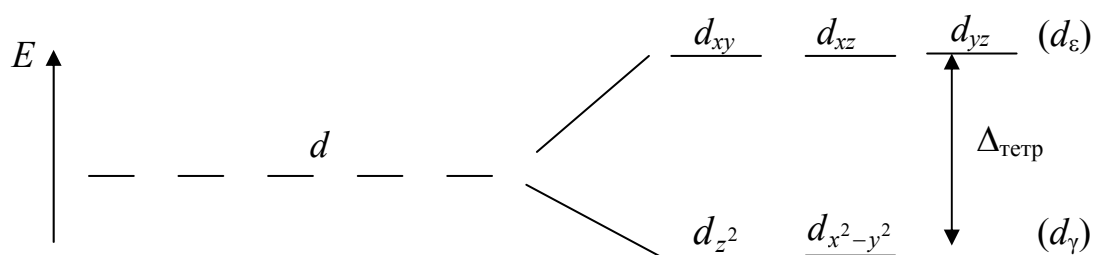


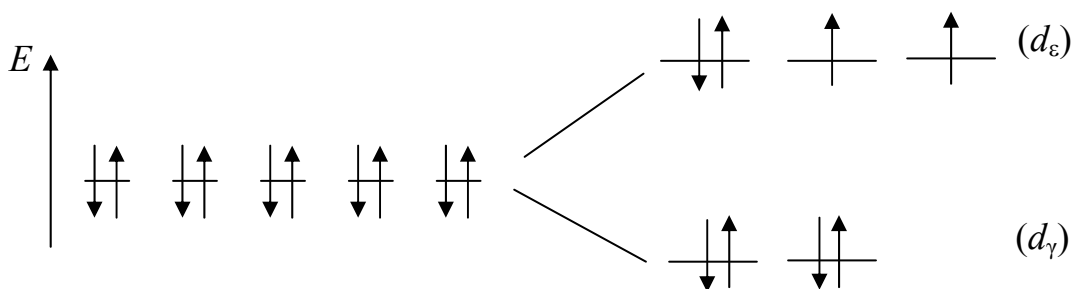
Рис. 8.2. Орбитали d_{xy} (а) и d_{z^2} (б) в тетраэдрическом поле лигандов

Расщепление d -подуровня в тетраэдрическом поле лигандов:

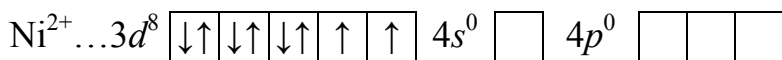


В тетраэдре четыре лиганда создают более слабое силовое поле, чем шесть лигандов в октаэдре, поэтому энергия расщепления тетраэдрическим полем $\Delta_{тетр}$ всегда меньше, чем октаэдрическим. Расчеты показывают, что $\Delta_{тетр} = \frac{4}{9} \Delta_{окт}$.

Рассмотрим строение комплексного иона $[\text{NiCl}_4]^{2-}$. В этом ионе лиганды создают тетраэдрическое поле:



Ион Ni^{2+} имеет следующее электронное строение $\dots 3d^8 4s^0 4p^0$:

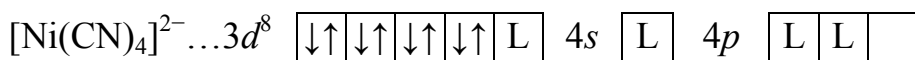


Ион Cl^- – лиганд слабого поля – вызывает незначительное расщепление d -подуровня, значение $\Delta_{\text{тетр}}$ мало. Лиганды образуют четыре σ -связи, их неподеленные пары электронов занимают одну $4s$ - и три $4p$ -орбитали иона Ni^{2+} :



Тип гибридизации – sp^3 . Высокоспиновый комплекс.

Образование комплексов с КЧ = 4, как правило, приводит к тетраэдрической форме, однако лиганды сильного поля могут образовывать плоскоквадратные комплексы, например $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$:



Тип гибридизации – dsp^2 . Низкоспиновый комплекс.

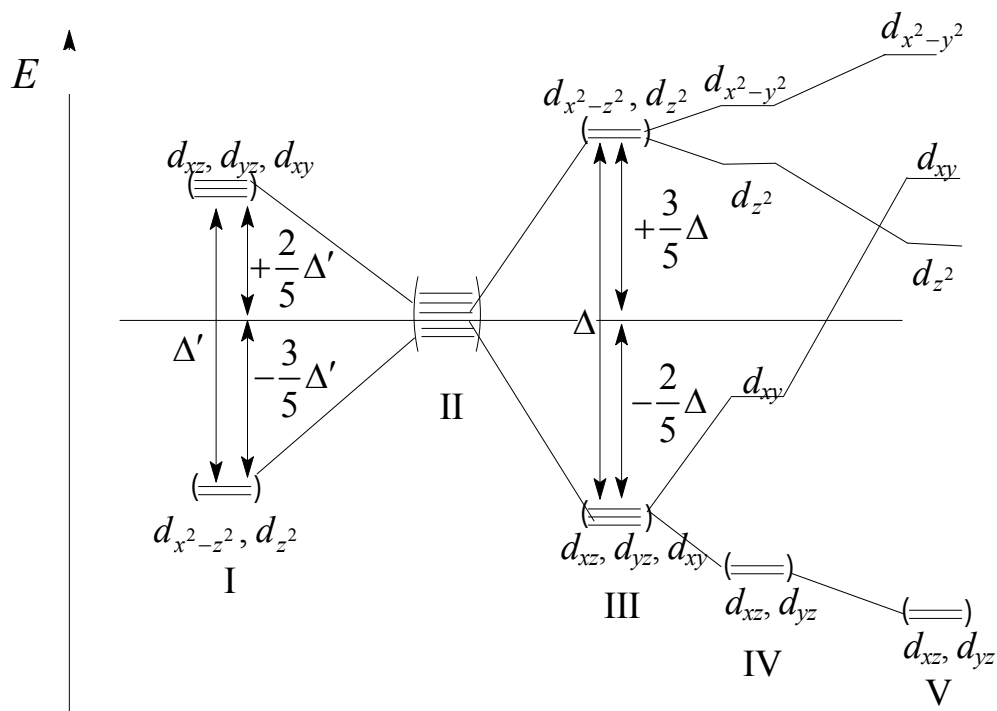
Теория кристаллического поля позволяет объяснять магнитные свойства. По характеру взаимодействия с магнитным полем различают парамагнитные и диамагнитные вещества. *Парамагнитные вещества* втягиваются в магнитное поле, *диамагнитные* – выталкиваются им. Различия в магнитных свойствах связаны с электронным строением вещества. Если в молекуле, ионе все электроны спарены (их магнитные моменты взаимно компенсируются и суммарный магнитный момент равен нулю), то такая частица диамагнитна. Парамагнетизм проявляют частицы, которые имеют неспаренные электроны, так как суммарный магнитный момент такой частицы не равен нулю, и с увеличением числа неспаренных электронов он возрастает.

Таким образом, комплексные ионы с сильным октаэдрическим полем лигандов, имеющие электронную конфигурацию d^0 , d^6 , d^8 , d^{10} комплексообразователя, будут диамагнитными, так как не будут содержать неспаренные электроны, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $\text{Co}^{3+}(d^6)$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $\text{Fe}^{2+}(d^6)$.

Если комплексообразователь будет иметь электронную конфигурацию d^0 , d^{10} , то и в слабом октаэдрическом поле лигандов он будет диамагнитным, например $[\text{ScF}_6]^{3-}$, $\text{Sc}^{3+}(d^{10})$.

Кроме перечисленных случаев, остальные комплексы будут парамагнитными.

Расщепление d -АО комплексообразователя в других полях лигандов (при понижении симметрии) носит более сложный характер и имеет следующий вид:



I – тетраэдрическое поле; II – сферическое поле; III – октаэдрическое поле;
IV – тетрагональное поле; V – плоскоквадратное поле

Относительная энергия образовавшихся расщепленных уровней зависит от природы комплексообразователя.

Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП). Рассмотрим энергию стабилизации кристаллическим полем на примерах октаэдрических комплексов. В случае комплексов, образованных лигандами слабого поля, разница в энергиях стабилизированного d_e - и дестабилизированного d_γ -уровня Δ невелика и меньше средней энергии спаривания электронов ($E_{сп}$). Состояние с максимальным спином является основным для комплексообразователя. Влияние лигандов на орбитали d -уровня рассматривается как некоторое возмущение.

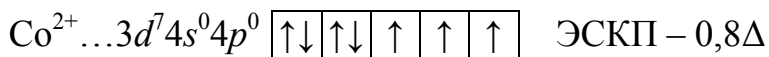
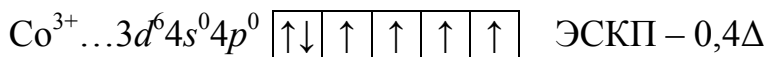
В случае комплексов, образованных лигандами сильного поля, разница в энергиях стабилизированного d_ϵ - и дестабилизированного d_γ -уровня Δ больше средней энергии спаривания электронов ($E_{сп}$). Поэтому образуются низкоспиновые комплексы, d -электроны комплексообразователя предпочтительно занимают положения, при которых их отталкивание от лигандов минимально, т. е. стабилизированные уровни. Увеличение энергии связи, которое достигается при этом, называется *энергией стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП)*.

Распределение d -электронов комплексообразователя по орбиталям в октаэдрических комплексах и относительное значение ЭСКП приведены в таблице.

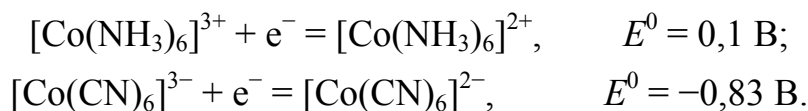
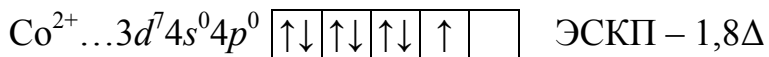
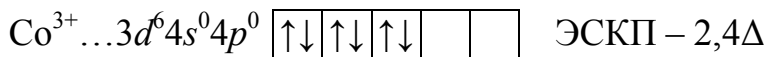
Распределение d -электронов комплексообразователя по орбиталям в октаэдрических комплексах и относительное значение ЭСКП

Электронная конфигурация	Пример	Слабое поле лигандов			Сильное поле лигандов		
		d_ϵ -орбитали	d_γ -орбитали	$\frac{\text{ЭСКП}}{\Delta_{отн}}$	d_ϵ -орбитали	d_γ -орбитали	$\frac{\text{ЭСКП}}{\Delta_{отн}}$
d^0	Sc ³⁺ , Ca ²⁺	---	---	0	---	---	0
d^1	Ti ³⁺ , V ⁴⁺	↑---	---	0,4	↑---	---	0,4
d^2	Ti ²⁺ , V ³⁺	↑↑-	---	0,8	↑↑-	---	0,8
d^3	V ²⁺ , Cr ³⁺	↑↑↑	---	1,2	↑↑↑	---	1,2
d^4	Cr ²⁺ , Mn ³⁺	↑↑↑	↑-	0,6	↑↓↑↑	---	1,6
d^5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	↑↑↑	↑↑	0	↑↓↑↓↑	---	2,0
d^6	Fe ²⁺ , Co ³⁺	↑↓↑↑	↑↑	0,4	↑↓↑↓↑↓	---	2,4
d^7	Co ²⁺ , Ni ³⁺	↑↓↑↓↑	↑↑	0,8	↑↓↑↓↑↓	↑-	1,8
d^8	Ni ²⁺ , Pt ²⁺	↑↓↑↓↑↓	↑↑	1,2	↑↓↑↓↑↓	↑↑	1,2
d^9	Cu ²⁺ , Ag ²⁺	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑	0,6	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑	0,6
d^{10}	Cu ⁺ , Zn ²⁺	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↓	0	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↓	0

С позиции теории кристаллического поля хорошо объясняются окислительно-восстановительные свойства некоторых комплексных соединений. Так, известно, что в водном растворе ионы Co³⁺ проявляют сильные окислительные свойства, стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$, $E^0 = 1,82$ В. В водном растворе акватированные ионы Co³⁺ и Co²⁺ рассматриваются как комплексные $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Ионы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ не устойчивы и стремятся перейти в ионы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, молекулы H₂O – лиганды слабого поля:



В случае цианидных и аммиачных комплексов более устойчивыми будут комплексы кобальта (III), чем кобальта (II). Лиганды молекулы NH_3 и ионы CN^- создают сильное поле:



Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов позволяют сделать вывод, что комплексы кобальта (II) – сильные восстановители.

Электронные спектры. Электронные спектры комплексных соединений в видимой и ультрафиолетовой областях обычно обусловлены переходами d -электронов. Для систем с несколькими d -электронами спектры усложнены изменениями, связанными с межэлектронным расталкиванием.

Спектральные данные позволяют судить о разнице в энергии щели между занятыми и свободными d -орбиталями комплексообразователя в комплексе, дают информацию о симметрии поля лигандов.

Длина волны поглощенного света при возбуждении электрона с одного d -уровня на другой часто лежит в видимой области, что определяет окраску многих комплексов. Например, комплексы Ni^{2+} – зеленые, Cu^{2+} – синие, Co^{2+} – розовые, Cr^{3+} – фиолетовые.

Чтобы молекула могла поглотить излучение, оно должно иметь частоту ν , удовлетворяющую условию $\Delta E = h\nu$. Различия в энергии занятых и свободных d -орбиталей в комплексах d -элементов приводят к тому, что они поглощают свет в разных частях видимой области спектра. Окраска соединений определяется пропускаемым светом (без учета поглощенного излучения).

Лекция 9

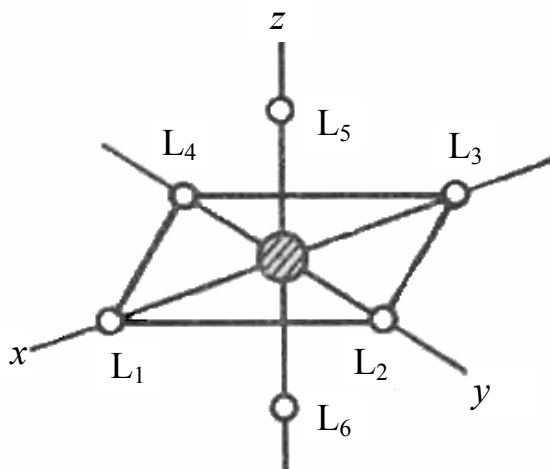
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Метод молекулярных орбиталей (МО) исходит из того, что взаимодействующие атомные орбитали (АО) комплексобразователя и лигандов образуют единую молекулярную орбиталь. При взаимодействии двух атомных орбиталей между собой образуются локализованные молекулярные орбитали. Если взаимодействие охватывает большее число атомных орбиталей, то говорят о многоцентровых молекулярных орбиталях.

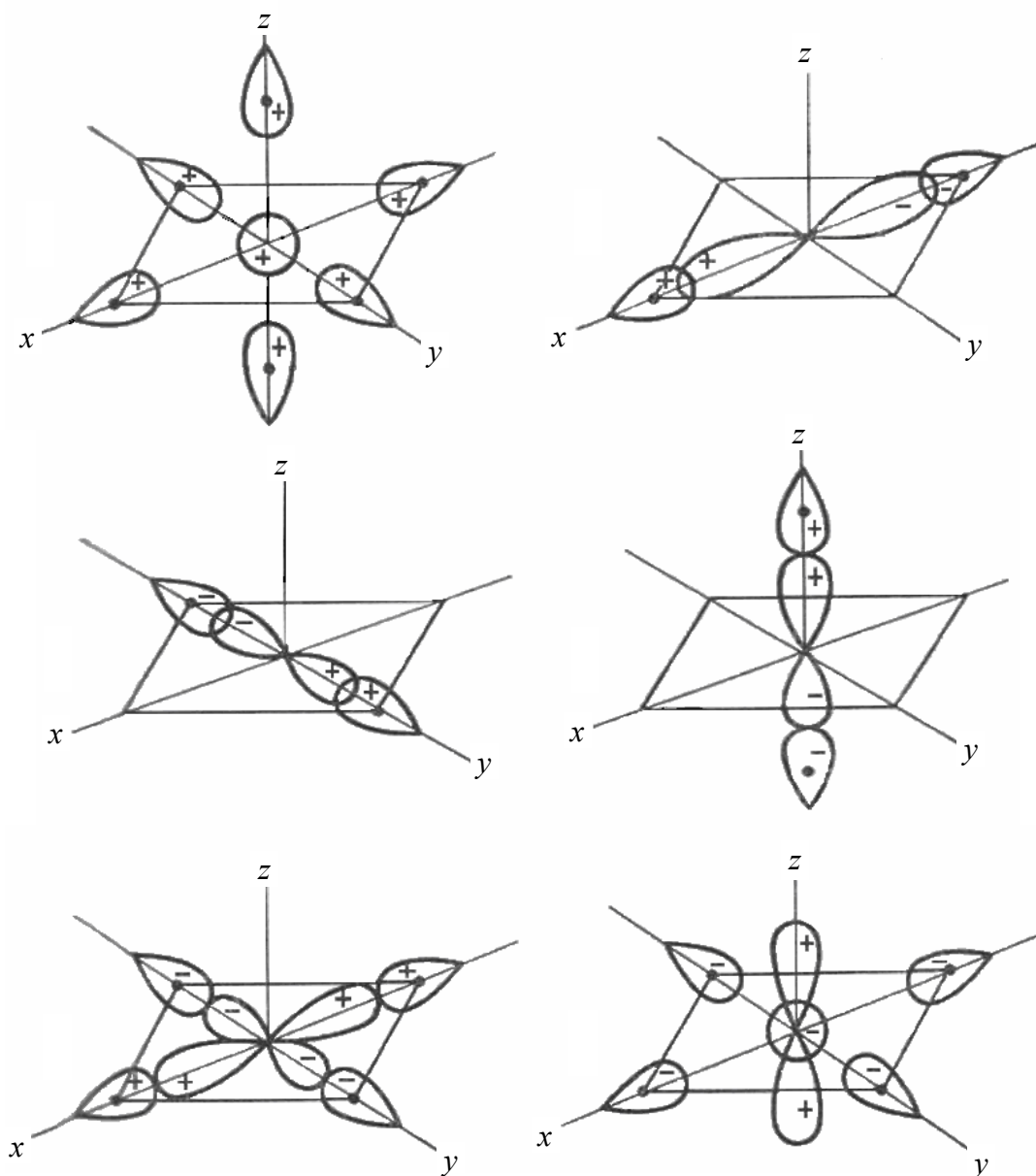
Поскольку электронам центрального атома и лигандам соответствуют определенные волновые функции, возможность возникновения МО из данных АО обусловлена соответствием симметрии и энергии.

В случае больших молекулярных систем – комплексов переходных металлов – для решения уравнений, описывающих состояние электронов, обычно используются валентные приближения, согласно которым внутренние электроны атомов полагают локализованными вблизи отдельных ядер, а их вклад в образование химических связей и энергетику комплексов считают несущественным, учитывается только вклад взаимодействующих орбиталей комплексобразователя и лиганда.

σ -МО в комплексных соединениях. Рассмотрим применение метода молекулярных орбиталей для объяснения комплексов октаэдрического строения $[ML_6]^{n+}$:



считая, что лиганды могут образовывать только σ -связи с комплексообразователем. В этом случае молекулярные орбитальные системы можно построить следующим образом: взаимодействующие орбитали должны быть симметричны относительно линии, соединяющей лиганд с центральным атомом, при этом волновые функции МО лигандов не должны менять свой знак при вращении вокруг связи металл – лиганд. Поэтому МО комплекса могут быть образованы МО лигандов и следующими АО комплексообразователя: s , p_x , p_y , p_z , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} .



Линейная комбинация σ -орбиталей лигандов (МО лигандов) должна иметь ту же симметрию, что и АО металла.

В соответствии с этим s -АО металла имеет одинаковый знак по всем направлениям и может комбинировать с МО лигандов, образуя МО комплекса, обозначаемую на энергетических диаграммах как орбиталь a_{1g} .

Для связывающей МО комплекса a_{1g} линейная комбинация имеет вид

$$\psi_1(\sigma_s) = c_1\psi_s + c_2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6).$$

Для разрыхляющей МО комплекса a^*_{1g} линейная комбинация выглядит следующим образом:

$$\psi^*_1(\sigma_s) = c_1\psi_s - c_2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6).$$

При выражении остальных МО комплекса необходимо учитывать знаки p - и d -АО комплексообразователя, так как при переходе через начало координат p - и d -АО меняют знак.

Линейная комбинация p_x -АО и σ -орбиталей лигандов соответствует МО комплекса, обозначаемых как t_{1u} (связывающие МО) и t^*_{1u} (разрыхляющие МО):

$$\psi_2(\sigma_x) = c_3\psi_{px} + c_4(\sigma_1 - \sigma_3),$$

$$\psi^*_2(\sigma_x) = c_3\psi_{px} - c_4(\sigma_1 - \sigma_3),$$

далее аналогично

$$\psi_3(\sigma_y) = c_3\psi_{py} + c_4(\sigma_2 - \sigma_4),$$

$$\psi^*_3(\sigma_y) = c_3\psi_{py} - c_4(\sigma_2 - \sigma_4),$$

$$\psi_4(\sigma_z) = c_3\psi_{pz} + c_4(\sigma_5 - \sigma_6),$$

$$\psi^*_4(\sigma_z) = c_3\psi_{pz} - c_4(\sigma_5 - \sigma_6).$$

АО $d_{x^2-y^2}$ может комбинировать с МО лигандов ($\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4$). Для связывающей МО комплекса e_g имеет вид

$$\psi_5(\sigma_{x^2-y^2}) = c_5\psi_{dx^2-y^2} + c_6(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4),$$

для разрыхляющей МО комплекса e^*_g –

$$\psi^*_5(\sigma_{x^2-y^2}) = c_5\psi_{dx^2-y^2} - c_6(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4).$$

АО d_{z^2} комплексообразователя взаимодействует со всеми шестью σ -орбиталями лигандов. По требованиям симметрии их линейная комбинация для связывающей МО комплекса e_g имеет вид

$$\psi_6(\sigma_{z^2}) = c_5\psi_{z^2} + c_6(\sigma_5 + \sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4).$$

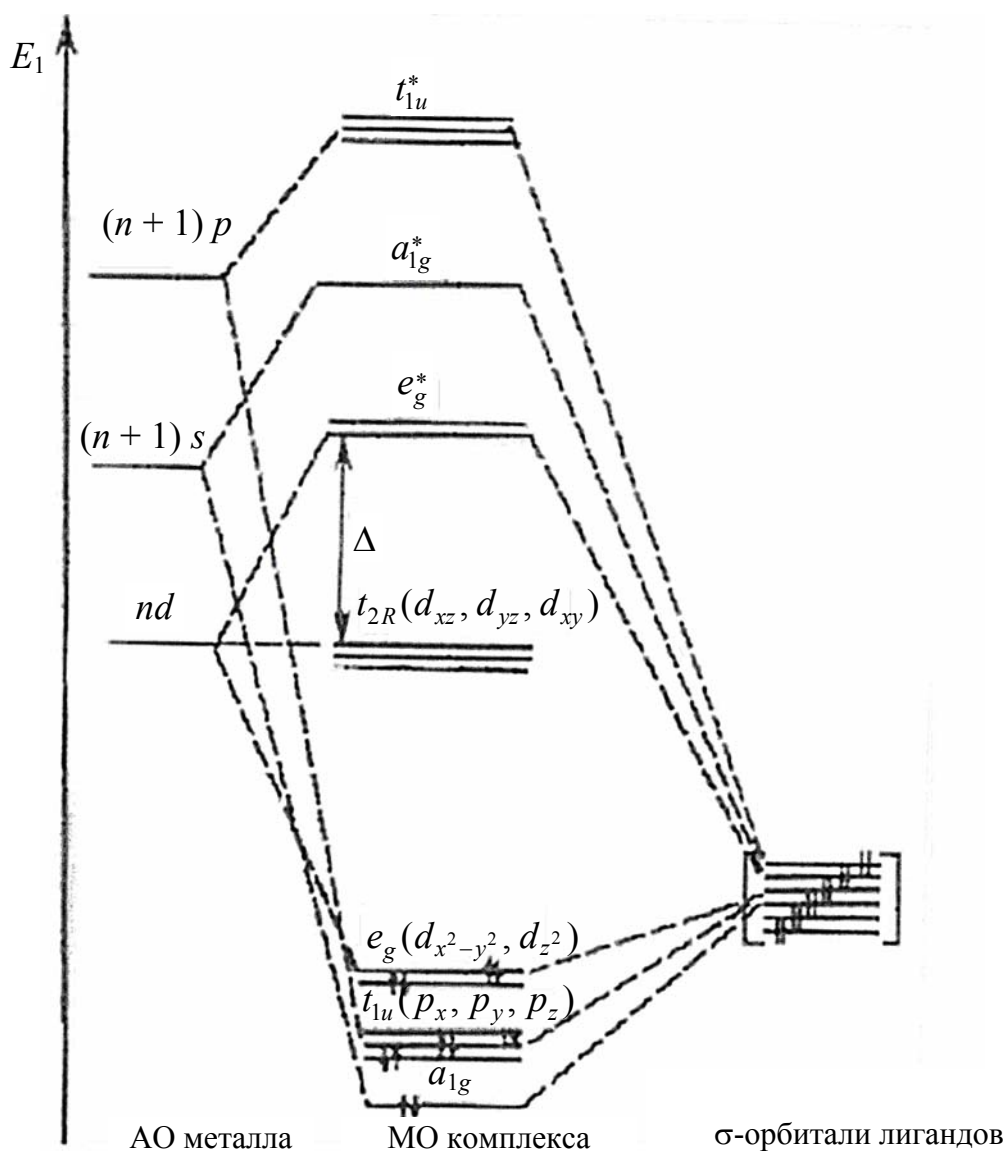
Для разрыхляющей МО комплекса e^*_g выглядит так

$$\psi^*_6(\sigma_{z^2}) = c_5\psi_{z^2} - c_6(\sigma_5 + \sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4).$$

Из теории кристаллического поля следует, что в октаэдре три p_x -, p_y -, p_z -АО комплексообразователя имеют одинаковые энергии и принадлежат к одному вырожденному состоянию, $d_{(x^2-y^2)}$ -, d_{z^2} -АО – к другому двухкратно вырожденному состоянию. Перечисленные АО имеют один тип симметрии, то же самое можно сказать о МО комплекса ψ_2, ψ_3, ψ_4 и о МО комплекса ψ_5, ψ_6 . Эти МО обозначают как t_{1u} и e_g соответственно.

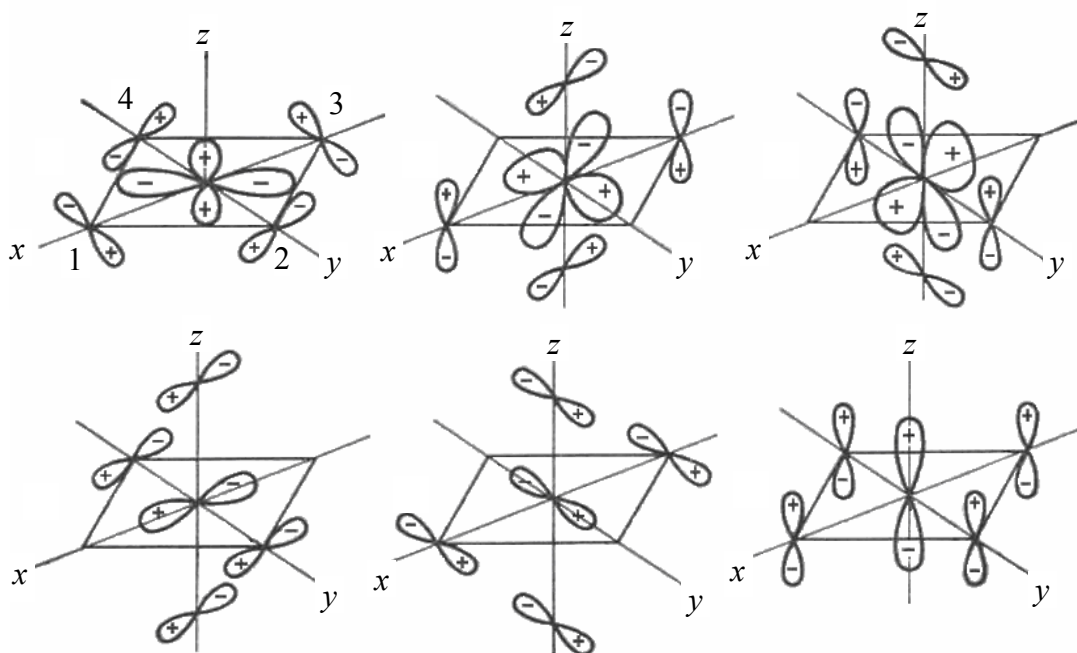
Три валентные орбитали комплексообразователя d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} в рассмотренном σ -приближении являются несвязывающими и имеют одинаковую энергию. Они обозначаются как t_{2g} (МО комплекса ψ_7, ψ_8, ψ_9).

Энергетическая диаграмма МО октаэдрического комплекса $[ML_6]^{n+}$ имеет следующий вид:



Энергия уровней АО комплексообразователя возрастает в ряду $E_{nd} < E_{(n+1)s} < E_{(n+1)p}$. Орбитали лигандов обычно более электроотрицательны, чем АО комплексообразователя и располагаются на энергетической диаграмме ниже. Согласно принципу наименьшей энергии, в данном случае все связывающие МО комплекса будут заполнены электронами, а заселение других орбиталей будет зависеть от электронной конфигурации комплексообразователя.

π -МО в комплексных соединениях. Для образования π -связей в октаэдрических комплексах пригодны d_{xz} -, d_{yz} -, d_{xy} -орбитали комплексообразователя. В соответствии с требованиями симметрии, применявшимися ранее для σ -МО, АО d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} комбинируют с МО лигандов, образуя π -МО комплекса.



Волновые функции связывающих π -МО комплексов будут иметь вид

$$\Psi_{10}(\pi_{xy}) = c_7 \Psi_{d_{xy}} + c_8 (p_{y^1} + p_{x^2} - p_{y^3} - p_{x^4}),$$

$$\Psi_{11}(\pi_{xz}) = c_7 \Psi_{d_{xz}} + c_8 (p_{z^1} + p_{x^5} - p_{z^3} - p_{x^6}),$$

$$\Psi_{12}(\pi_{yz}) = c_7 \Psi_{d_{yz}} + c_8 (p_{z^2} + p_{y^5} - p_{z^4} - p_{y^6}).$$

Эти МО комплекса имеют одинаковую энергию в октаэдрическом поле лигандов и называются t_{2g} -орбиталями.

π -МО комплексов могут образовывать и p -АО комплексообразователя. Соответствующие связывающие π -МО комплекса называются t_{1u} :

$$\begin{aligned}\Psi_{13} &= c_9\Psi_{px} + c_{10}(p_{x^2} + p_{x^4} + p_{x^5} + p_{x^6}), \\ \Psi_{14} &= c_9\Psi_{py} + c_{10}(p_{y^1} + p_{y^3} + p_{y^5} + p_{y^6}), \\ \Psi_{15} &= c_9\Psi_{pz} + c_{10}(p_{z^1} + p_{z^2} + p_{z^3} + p_{z^4}).\end{aligned}$$

Подобные уравнения можно составить для разрыхляющих t^*_{2g} - и t^*_{1u} -орбиталей.

Каждый лиганд может образовывать π -связи с комплексообразователем посредством двух АО, и их общее число должно быть равно 12. Оставшиеся шесть из них не имеют соответствия по симметрии, в результате чего остаются несвязывающими МО (t_{1g} и t_{2u}).

Энергетическая диаграмма октаэдрического комплекса при наложении σ - и π -МО имеет сложный вид. Широкому применению теории метода молекулярных орбиталей мешают трудности в наглядном изображении результатов ее применения, особенно в приложении к комплексным соединениям. Тем не менее теория МО широко используется химиками-теоретиками для описания химических структур различной сложности.

Расчеты по методу МО менее трудоемки, чем по методу ВС. Вместе с тем традиционный метод МО дает менее точные результаты расчета энергии связи.

Однако, если в метод МО внести параметры, учитывающие все возможные взаимодействия, с учетом наложения различных конфигураций, а в метод ВС добавить ионные составляющие, то оба метода дают одинаковые результаты.

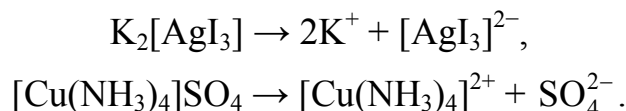
Лекция 10

РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Комплексные соединения используются в различных технологиях и научных исследованиях, чаще всего в виде растворов.

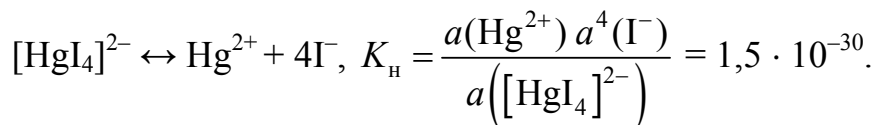
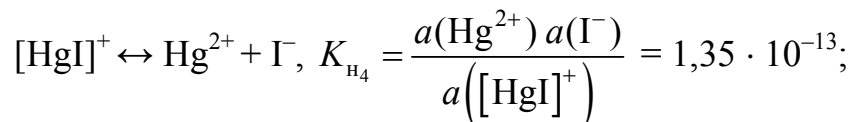
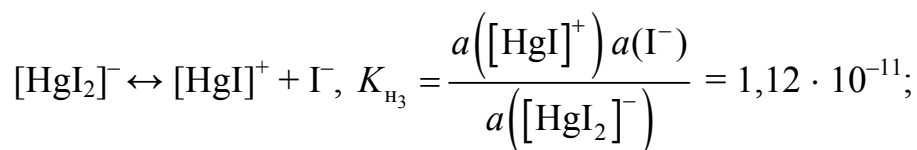
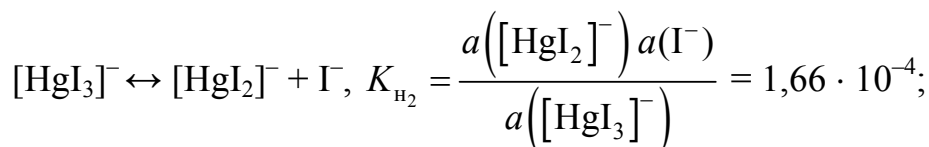
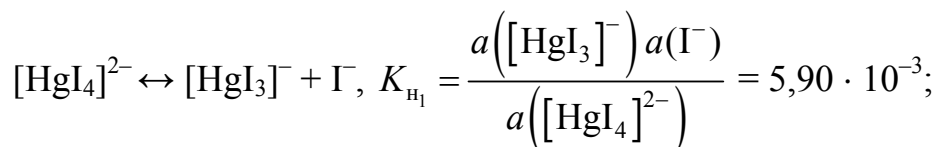
В водных растворах комплексные соединения (электролиты) диссоциируют как сильные электролиты на ионы внешней и внутренней сферы. При этом диссоциация протекает в разбавленных растворах практически до конца.

Например:



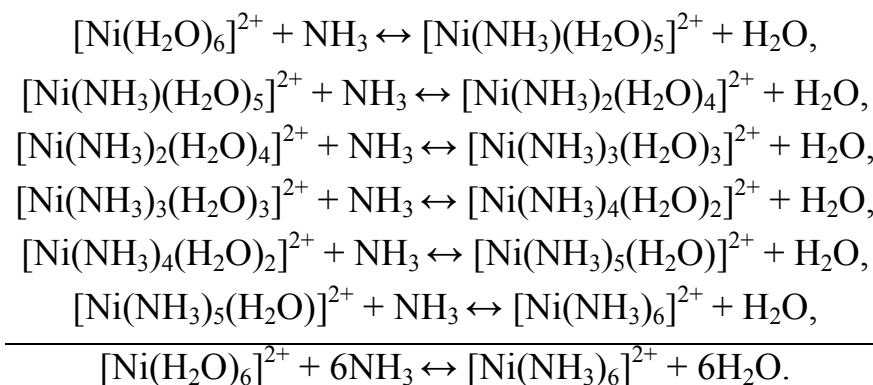
Комплексные ионы и некоторые комплексные неэлектролиты диссоциируют в растворах как слабые электролиты, т. е. по ступеням и обратимо.

Например, для комплексного иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ступенчатую диссоциацию можно проиллюстрировать следующими уравнениями:



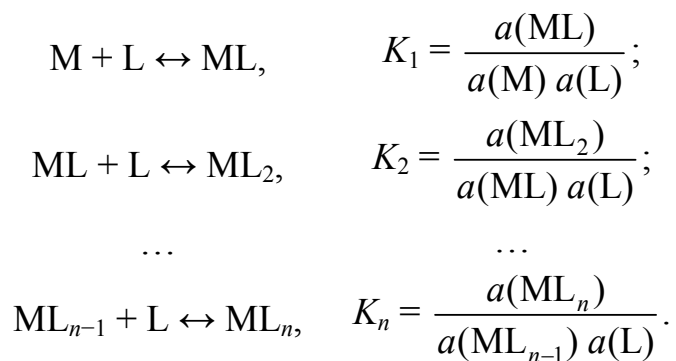
Эти равновесия количественно характеризуются константами равновесия, которые называются *ступенчатыми константами нестойкости* комплекса. Общая константа нестойкости суммарного процесса диссоциации комплекса равна произведению констант всех ступеней диссоциации.

Процессы образования комплексов в растворах можно рассматривать как обратные процессам ступенчатой диссоциации. При написании уравнений образования комплексов обычно не указывают координированные молекулы растворителя. По существу же реакции комплексообразования являются реакциями замещения координированных молекул растворителя на вступающий в реакцию лиганд. Например, взаимодействие $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с аммиаком в водном растворе следовало бы записать так:



Суммарный процесс образования комплекса количественно характеризуется константой образования $K_{\text{обр}}$ (иногда обозначают β_n). Каждая ступень образования описывается константой β_i по величине, равной $\frac{1}{K_{\text{H}}}$, где K_{H} – константа нестойкости i -й ступени диссоциации.

В общем виде процесс образования комплекса можно представить следующим образом:



Суммарный процесс:



Константа образования $\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n = K_{\text{обр}}$.

Чем меньше константа нестойкости комплекса, тем прочнее комплекс и, наоборот, чем меньше константа устойчивости, тем менее прочный комплекс.

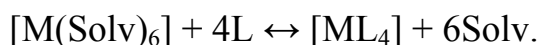
Исходя из того, что вероятность присоединения лиганда пропорциональна количеству свободных мест, а вероятность отрыва лиганда – количеству занятых мест в координационной сфере комплекса, между константами соответствующих ступеней образования комплексов с монодентатными лигандами существует следующее соотношение:

$$\frac{K_i}{K_{i+1}} = \frac{(n-i+1)(i+1)}{(n-i)i},$$

где n – число лигандов в комплексе; i – номер ступени.

Для комплекса с координационным числом $n = 6$ получаем $K_1 / K_2 = 2,40$; $K_2 / K_3 = 1,88$; $K_3 / K_4 = 1,78$; $K_4 / K_5 = 1,88$; $K_5 / K_6 = 2,40$. Однако, поскольку на устойчивость комплексов в растворах влияет много факторов (природа растворителя, центрального атома и лигандов, взаимное влияние лигандов и др.), приведенное соотношение не является точным.

Достаточно распространенным фактором является изменение координационного полиэдра (координационного числа) в реакциях комплексообразования, например:

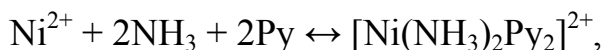


В зависимости от природы растворителя, центрального атома и лиганда координационное число может изменяться в реакции на разных ступенях присоединения лигандов.

При образовании комплексов в растворах могут формироваться смешанные комплексы, в которых одним из лигандов являются молекулы растворителя. Комплексные соединения, во внутренней сфере которых находятся различные лиганды, называются смешанными. Если во внутренней сфере находятся одинаковые лиганды, такие комплексы называются однородными.

Рассмотрим взаимосвязь между константами равновесия однородных и смешанных комплексов. Допустим в растворе пиридина

имеется комплекс $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2]^{2+}$, константа устойчивости, отвечающая равновесию



выражается уравнением

$$\beta([\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2]^{2+}) = \frac{a([\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2]^{2+})}{a(\text{Ni}^{2+})a^2(\text{NH}_3)a^2(\text{Py})}.$$

Такой смешанный комплекс может быть получен в растворе в результате реакции между однородными комплексами (реакция сопороционирования):



Константа сопороционирования равна

$$K_{\text{сопр}} = \frac{a([\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2]^{2+})}{a^{1/2}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+})a^{1/2}([\text{NiPy}_4]^{2+})}.$$

Константа образования комплекса $\beta([\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2]^{2+})$ может быть выражена через константы образования однородных комплексов:

$$a([\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2]^{2+}) = K_{\text{сопр}} a^{1/2}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) a^{1/2}([\text{NiPy}_4]^{2+}).$$

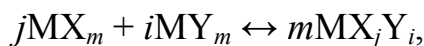
Проведя соответствующие преобразования

$$\beta([\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2]^{2+}) = \frac{K_{\text{сопр}} a^{1/2}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) a^{1/2}([\text{NiPy}_4]^{2+})}{a(\text{Ni}^{2+})a^2(\text{NH}_3)a^2(\text{Py})},$$

получим

$$\beta([\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2]^{2+}) = K_{\text{сопр}} \left\{ \beta([\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) \beta([\text{NiPy}_4]^{2+}) \right\}^{1/2}.$$

В общем виде для комплекса MX_jY_i , исходя из процесса



константа устойчивости выражается уравнением

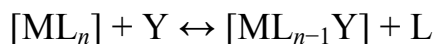
$$\beta(\text{MX}_j\text{Y}_i) = K_{\text{сопр}} \beta^{j/m}(\text{MX}_m) \beta^{i/m}(\text{MY}_m),$$

где $m = j + i$.

Если взаимное влияние внутрисферных лигандов отсутствует и они ведут себя независимо друг от друга, то константа соотношения определяется лишь их статистическим распределением и равна

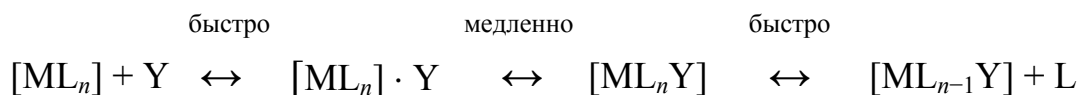
$$K_{\text{сопр}} = \frac{m!}{j!i!}.$$

Механизм реакции обмена лигандов по реакции



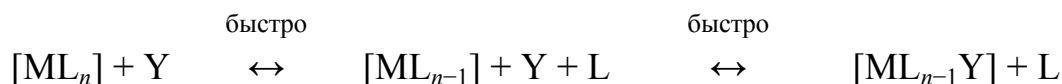
можно охарактеризовать с помощью разных моделей.

Ассоциативный механизм (A). В реакциях обмена, протекающих по ассоциативному механизму, на первом этапе образуется внешне-сферный ассоциат $ML_n \cdot Y$, концентрация которого определяется его константой $K_{\text{ас}}$. На втором этапе образуется промежуточный комплекс $[ML_nY]$ с повышенным координационным числом. Весь процесс можно представить следующей схемой:



Скорость реакций, протекающих по ассоциативному механизму, определяется самой медленной стадией, т. е. стадией образования промежуточного комплекса $[ML_nY]$ с повышенным координационным числом.

Диссоциативный механизм (D). В реакциях обмена, протекающих по диссоциативному механизму, на первом этапе образуется комплекс $[ML_{n-1}]$ с меньшим координационным числом, чем исходный. На втором этапе образуется комплекс $[ML_{n-1}Y]$. Схема процесса имеет вид



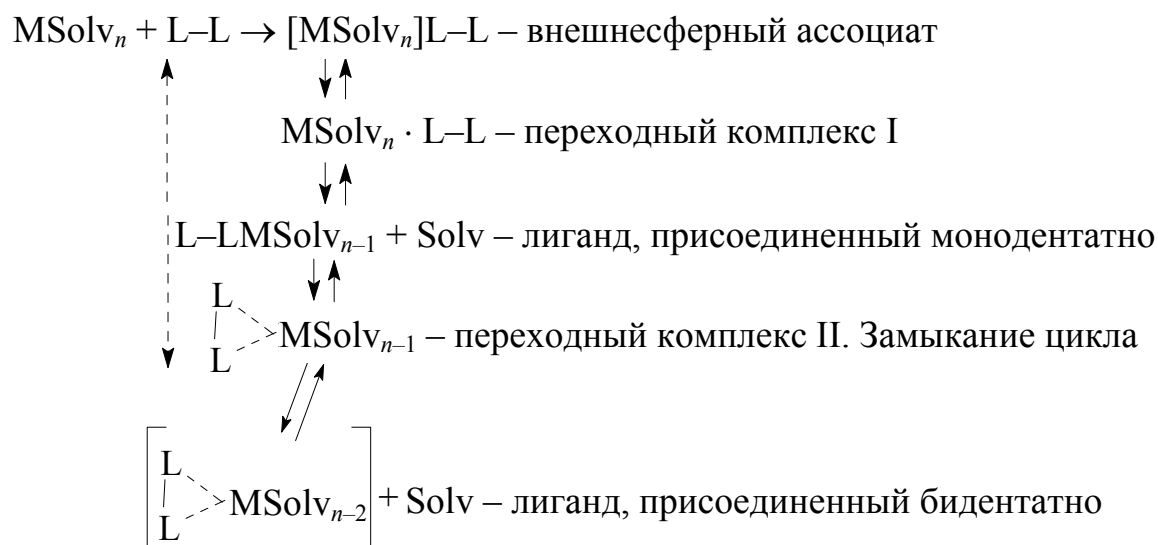
Кроме этих граничных моделей, механизмы многих реакций замещения можно охарактеризовать как *синхронный процесс* присоединения нового лиганда и удаления старого, замещаемого лиганда. Синхронный механизм с опережающим присоединением обозначается I_a и называется *синхронно-ассоциативным*. Синхронный механизм с опережающей диссоциацией комплекса обозначается I_d и называется *синхронно-диссоциативным*.

Реакции с синхронным механизмом замещения можно рассматривать как трехстадийный процесс:

- 1) $[ML_n] + Y \leftrightarrow [ML_n] \cdot Y$;
- 2) $[ML_n] \cdot Y \leftrightarrow [ML_nY]$;
- 3) $[ML_nY] \leftrightarrow [ML_{n-1}Y] + L$.

На первой стадии быстро образуется малостойкий внешнесферный ассоциат (например, ионная пара $(ML_n)^{n+} \cdot Y^{m-}$), концентрация которого определяется его константой K_{ac} . Второй самой медленной стадией, определяющей общую скорость реакции, является синхронное замещение с образованием промежуточного комплекса $[ML_nY]$. Третья стадия превращения промежуточного комплекса $[ML_nY]$ в комплекс $[ML_{n-1}Y]$ протекает быстро. Скорость процесса определяется второй медленной стадией.

В случае образования комплекса с бидентатными лигандами присоединение лиганда идет, как правило, в два этапа. Сначала образуется связь между центральным атомом и одним донорным атомом лиганда, этот процесс сопровождается замещением одной молекулы растворителя. Затем присоединяется второй донорный атом, замыкается хелатное кольцо, при этом выделяется вторая молекула растворителя. Схема процесса выглядит следующим образом:

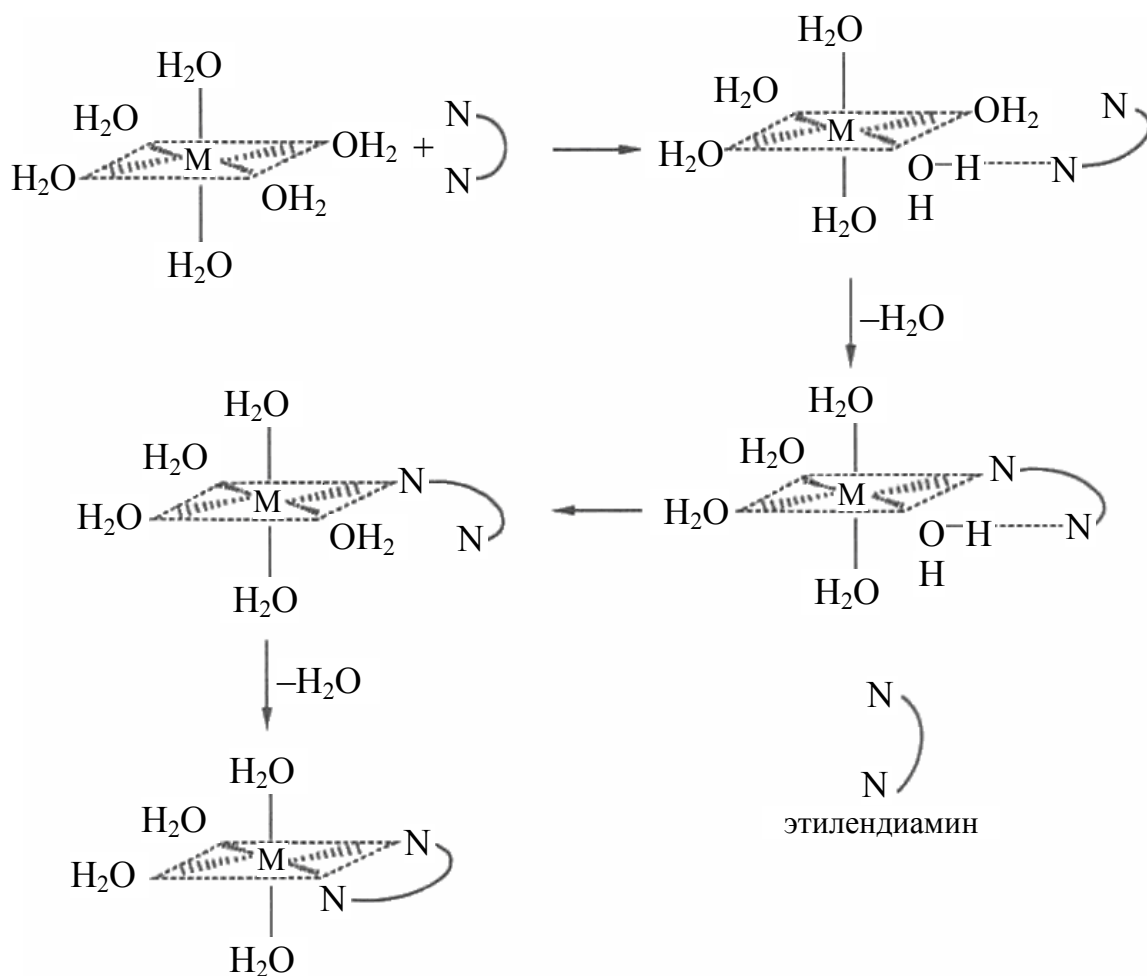


Увеличение скорости реакции образования комплексов с бидентатными лигандами в водных растворах объясняет *механизм с образованием внутрикьюгированного состояния*. Образование комплексов по этому механизму протекает следующим образом.

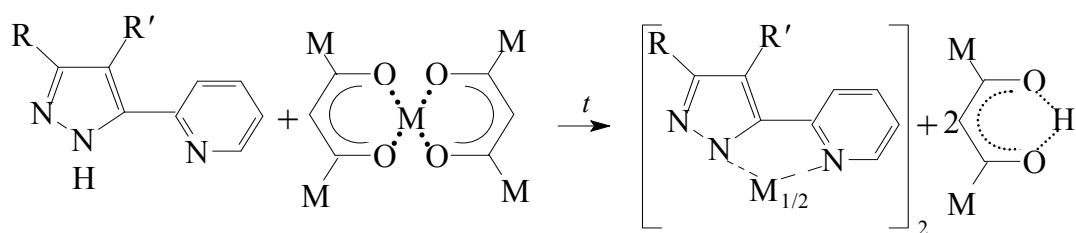
На первой стадии образование ассоциата лиганда с аквакатионом металла происходит за счет сильной водородной связи между протоном молекулы воды в аквакатионе и донорным атомом лиганда. Далее

наблюдается замещение другим донорным атомом бидентатного (полидентатного) лиганда молекулы воды в аквакатионе металла. Затем первый донорный атом лиганда замещает молекулу воды, с которой был связан водородной связью, и происходит замыкание цикла.

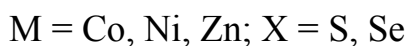
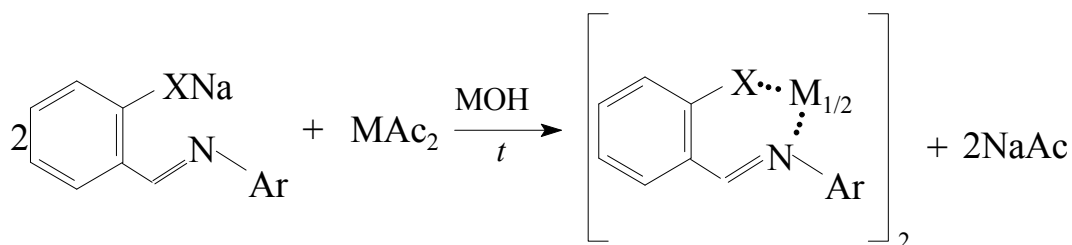
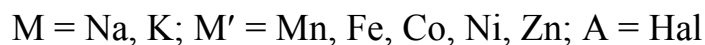
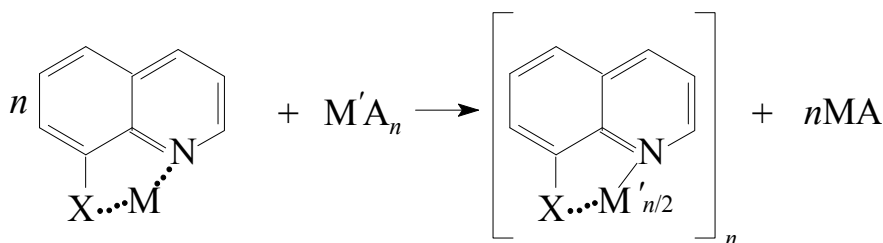
Такой механизм объясняет ускорение реакции образования хелатов за счет «взаимопомощи» донорных атомов. Первый донорный атом, закрепляясь на акваионе, делает столкновение второго донорного атома с акваионом более вероятным и эффективным. Второй донорный атом, образовав координационную связь, пространственно закрепляет первый донорный атом лиганда вблизи комплексообразователя. Большая эффективность взаимодействия второго донорного атома обусловлена тем, что образование первым атомом прочной водородной связи с внутрисферной молекулой воды поляризует последнюю и усиливает ее влияние на реакции обмена других молекул воды во внутренней сфере центрального атома. Например:

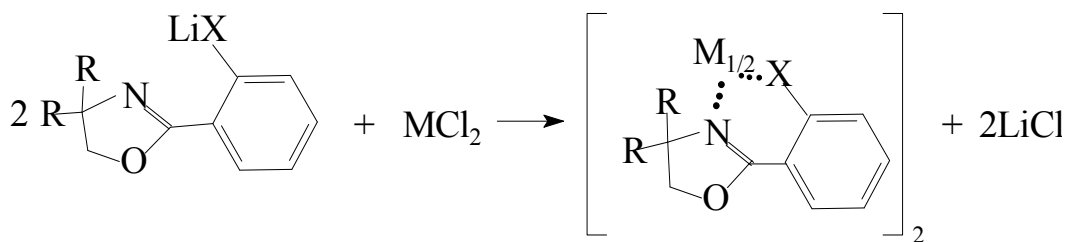


При синтезе координационных соединений можно использовать не только реакции замещения лигандом молекул растворителя во внутренней сфере, но и замещение другого лиганда. Этот метод удобно применять в отсутствие устойчивых растворимых солей металла. Например, соли многих металлов в степенях окисления +3 и больше очень гигроскопичны и быстро гидролизуются в водных растворах. Вместе с тем эти соли обычно малорастворимы в неполярных растворителях. В таких случаях для синтеза требуемого комплекса выбирают другой комплекс нужного металла и проводят реакции обмена с выбранным лигандом в неводной среде. Например:

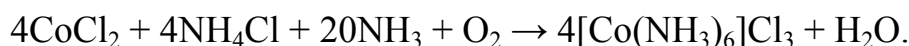


3. Реакции двойного обмена. Эти реакции особенно эффективны, если растворы солей вследствие гидролиза (сольволиза) не устойчивы или не удастся подобрать растворитель. Этот метод часто применяют для обмена щелочного металла на переходный в комплексах различных типов. В химии хелатов этот метод особенно часто используется. Например:

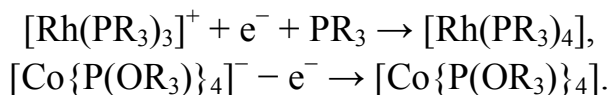




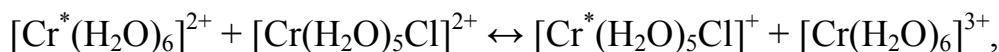
4. **Окислительно-восстановительные реакции**, включая электрохимические. Образование координационных соединений может сопровождаться реакциями окисления-восстановления. Например:



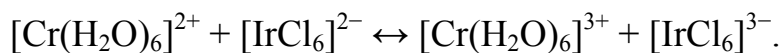
Окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах, широко используются для синтеза комплексных соединений с разными степенями окисления центрального атома:



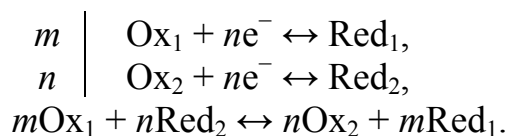
Окислительно-восстановительные реакции, применяемые для синтеза комплексов, могут проходить по разным механизмам. Среди них имеются реакции, которые протекают с переносом центрального атома металла:



и реакции, которые протекают с переносом электронов:



Окислительно-восстановительные свойства различных систем определяются величинами электродных потенциалов. Любая окислительно-восстановительная реакция может быть представлена в виде двух полуреакций:



Для полуреакций окислительно-восстановительные потенциалы могут быть рассчитаны по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где a_{Ox} , a_{Red} – активности соответственно окисленной и восстановленной форм.

Расчет потенциалов сильно упрощается, если при выбранных условиях образуется только одно комплексное соединение типа $[\text{ML}_x]$. Тогда полуреакция имеет вид

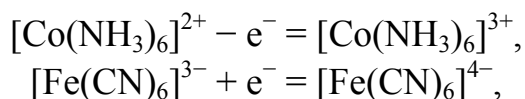
$$[\text{ML}_x] + ne^- = \text{M} + x\text{L},$$

$$E = E^0_{[\text{ML}_x]/\text{M}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{[\text{ML}_x]}}.$$

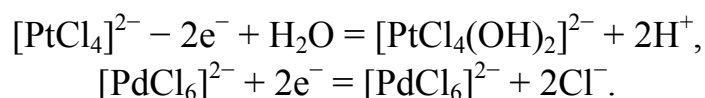
Окислительно-восстановительные потенциалы систем можно довольно сильно изменять, связывая одну из форм (окисленную или восстановленную) в малорастворимое соединение. Протекание окислительно-восстановительных реакций определяется величиной электродвижущей силы, которая рассчитывается по формуле

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{ок}} - E^0_{\text{вос}}.$$

Окислительно-восстановительные реакции можно разбить на группы: реакции окисления или восстановления комплексообразователя, идущие без изменения координационного числа комплексообразователя, например:

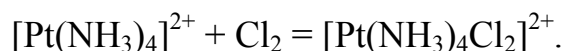


и реакции, протекающие с изменением координационного числа комплексообразователя, например:

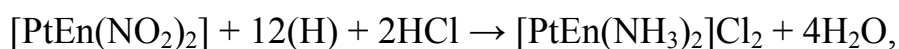


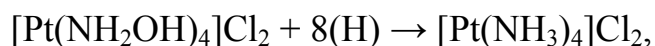
Реакции без изменения координационного числа комплексообразователя протекают быстро и являются обратимыми. Реакции с изменением координационного числа связаны с разрывом или образованием химических связей. Такие реакции протекают с меньшей скоростью и могут быть необратимыми.

Реакции окислительного присоединения проходят с изменением координационного числа, например:



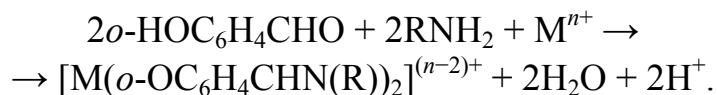
Окислительно-восстановительные превращения координированных лигандов приведены ниже:





где (H) – атомарный водород ($\text{Zn} + \text{HCl}$).

5. **Реакции темплатного синтеза.** Синтез лигандов осуществляется в процессе комплексообразования. Примером может служить синтез из ароматического *o*-гидроксиальдегида и алкиламина в присутствии иона металла-комплексообразователя:



Влияние центрального атома и лигандов на реакции комплексообразования. Образование и свойства комплексов металлов зависят от многих факторов: природы металла, лигандов, растворителя и условий протекания процесса (P, T, C).

Установлены эмпирические зависимости между физико-химическими свойствами комплексов и зарядом ядра центрального атома. Так, устойчивость комплексов металлов, образующих ионы одинакового заряда, уменьшается с ростом ионного радиуса или снижением ионного потенциала, равного отношению заряда иона к его радиусу. С увеличением ионного радиуса комплексообразователя растет стабильность комплексов с большим координационным числом.

Устойчивость комплексов зависит от размеров и природы лигандов. Характеристики лигандов, которые влияют на образование и свойства комплексов, приведены ниже:

- тип донорного атома (донорных атомов);
- наличие системы сопряженных связей;
- дентатность;
- пространственное строение лигандов;
- политопность лигандов;
- расстояния между донорными атомами;
- стереохимическая жесткость лигандов;
- гидрофильность-гидрофобность лигандов.

Возрастание устойчивости комплексов с бидентатными лигандами по сравнению с монодентатными лигандами называется *хелатным эффектом*.

Количественной мерой хелатного эффекта ($\Delta E_{\text{хел}}$) является разность логарифмов констант устойчивости комплексов с одним и тем же лигандом и комплексообразователем, но в одном лиганд ведет себя как бидентатный, а во втором – как монодентатный:

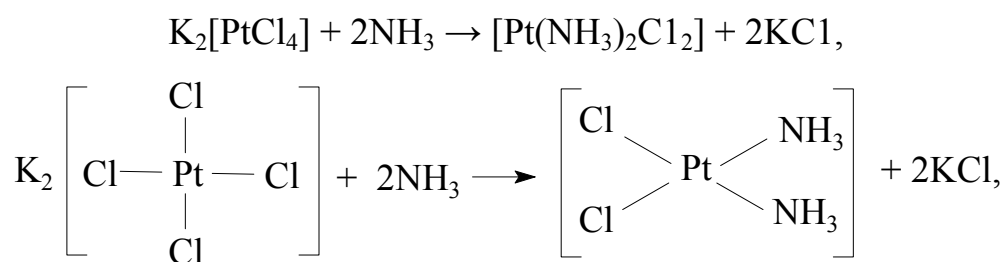
$$\Delta E_{\text{хел}} = \lg\beta_{\text{ML-L}} - \lg\beta_{\text{ML}_2}.$$

Однако известны случаи образования менее устойчивых хелатных комплексов по сравнению с комплексами, в которых лиганд ведет себя как монодентатный.

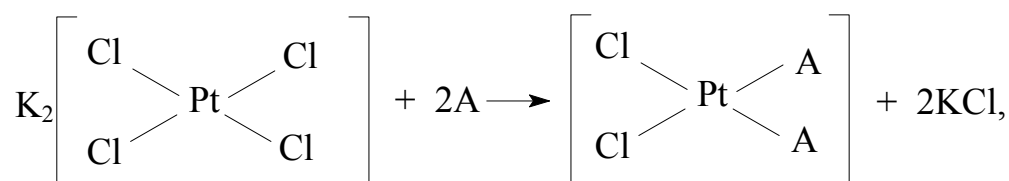
Установление закономерностей, определяющих направление реакций при синтезе комплексных соединений, осуществлялось на классических образцах – на соединениях платины, а затем уже проверялось на других комплексных соединениях. Отличительная способность комплексных соединений платины – устойчивость их внутренней сферы по отношению к растворителю. Кроме того, ионы Pt^{2+} и Pt^{4+} способны координировать различные лиганды.

Особенности реакций комплексных соединений обобщены в виде некоторых закономерностей.

1. **Правило Пейроне.** Сущность правила Пейроне состоит в том, что замещение в ацидокомплексе двух координированных кислотных остатков аммиаком или аминами приводит к образованию *цис*-изомера. Так, если к раствору тетрахлороплатината(II) калия $K_2[PtCl_4]$ добавить аммиак или какой-нибудь амин (А) (гидразин N_2H_4 , пиридин C_5H_5N , метиламин CH_3NH_2 и т. п.) в соотношении 2 моль амина на 1 моль ацидокомплекса, происходит следующая реакция:

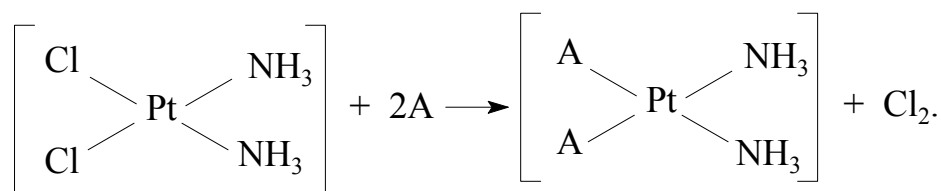


или в общем виде:

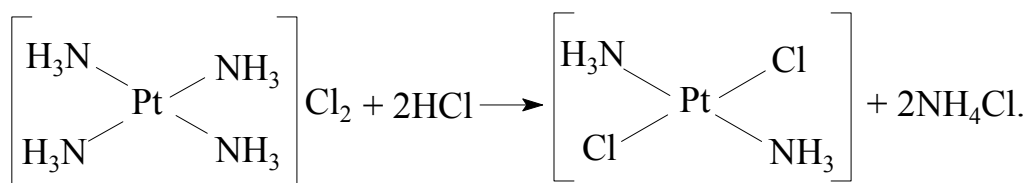


где А – NH_3 , амин.

Дальнейшее вытеснение кислотных остатков избытком аммиака приведет к образованию хлорида тетраамминплатины(II) $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Если добавить к раствору дихлордиамминплатины $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ в избытке какой-либо амин, то образуется *цис*-форма «смешанного» комплекса:

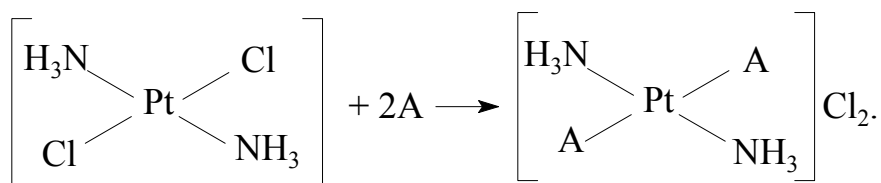


2. Правило Иергенсена. Определенной закономерности подчиняется не только замещение кислотных остатков в ацидокомплексах аминами и аммиаком, но и обратный процесс – переход аминоккомплексов в ацидосоединения. Так, при взаимодействии 1 моль хлорида тетраамминплатины(II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с 2 моль соляной кислоты образуется *транс*-изомер (*транс*-дихлордиамминплатина):



Дальнейшее вытеснение аммиака из внутренней сферы кислотными остатками приводит к образованию тетрацидосоединения. В зависимости от природы координированного амина, а следовательно, и степени прочности его связи с центральным атомом этот процесс проходит более или менее легко.

Если полученный комплекс *транс*-дихлордиамминплатины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ обработать избытком какого-либо амина, образуется *транс*-форма «смешанного» комплекса:

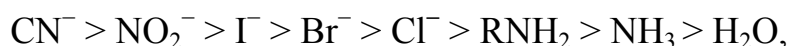


Зная правила Пейроне и Иергенсена, можно получить *цис*- или *транс*-формы «смешанных» аминоккомплексов.

3. Закономерность *транс*-влияния. Сущность ее заключается в том, что прочность связи между лигандами и ионами-комплексообразователями зависит не только от их природы, но и от природы лиганда, находящегося в *транс*-положении к первому лиганду. Природа *транс*-лиганда имеет основное значение для относительной прочности связи с комплексообразователем той или иной группы.

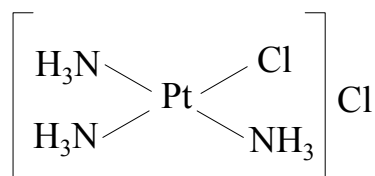
Закономерность *транс*-влияния была установлена при изучении превращений соединений Pt^{2+} . Впоследствии было показано, что она применима также к соединениям Pt^{4+} , Pd^{2+} , Ir^{3+} , Co^{3+} и некоторым другим. Эта закономерность принципиально подходит ко всем комплексным соединениям, которые имеют плоское или октаэдрическое строение (координационное число центрального атома 4 или 6), т. е. когда лиганды, находящиеся в *транс*-положении друг к другу, разделены центральным атомом. Установление этой закономерности имеет большое значение для химии комплексных соединений, так как дает возможность предугадывать порядок протекания реакций замещения в неоднородной внутренней сфере и сознательно выбирать пути синтеза пространственных изомеров, а также объяснять механизм реакций с участием комплексных соединений. Знание закономерности *транс*-влияния позволяет синтезировать комплексные соединения с четырьмя или даже шестью различными лигандами.

Изучением степени *транс*-влияния одних лигандов на другие занимались многие исследователи. В результате получен ряд лигандов в порядке убывающей *транс*-активности:

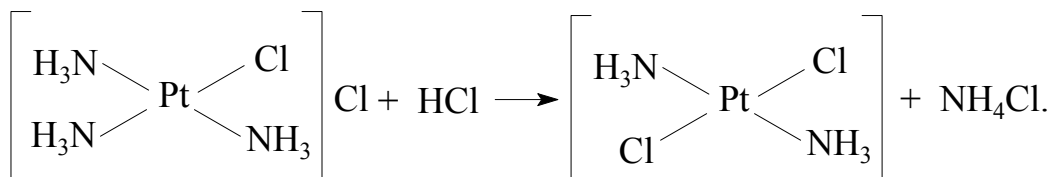


где RNH_2 – амины.

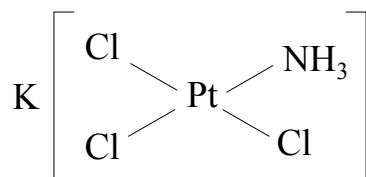
Чем выше *транс*-активность лиганда, тем менее прочна связь с комплексообразователем его *транс*-партнера и тем легче последний замещается другими лигандами. Так, в соединении



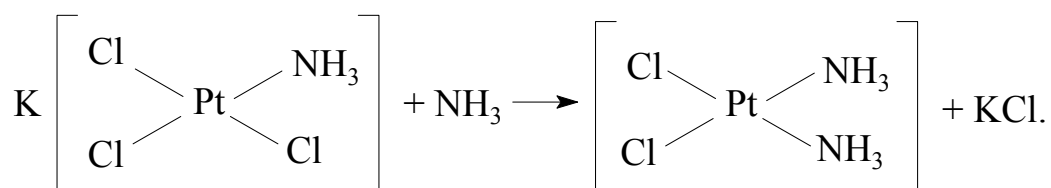
молекула аммиака, расположенная по одной диагонали с хлором, более подвижна (лабильна), чем две другие его молекулы. Взаимодействие такого соединения с соляной кислотой приводит к образованию только *транс*-изомера. Так закономерность *транс*-влияния объясняет правило Иергенсена:



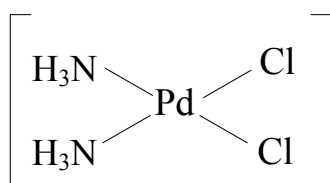
Аналогично можно объяснить и замещение хлора аммиаком по правилу Пейроне. В соединении состава



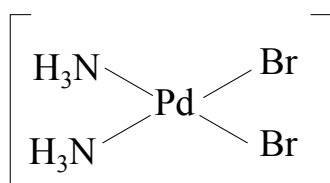
ионы хлора, лежащие на координате хлор – платина – хлор, более подвижны (лабильны), чем ионы, *транс*-партнером которых является аммиак. Поэтому реакция замещения ионов хлора аммиаком происходит с образованием *цис*-изомера:



Во всех случаях происходит в первую очередь замещение того лиганда, *транс*-партнер которого наиболее активен. Замещение молекул аммиака из внутренней сферы соединения

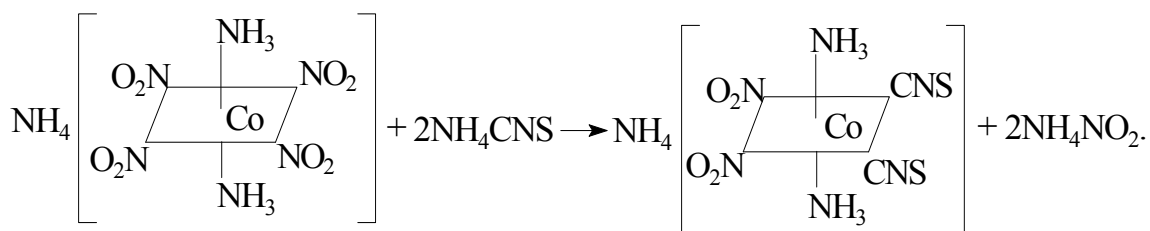


происходит медленнее, чем из соединения

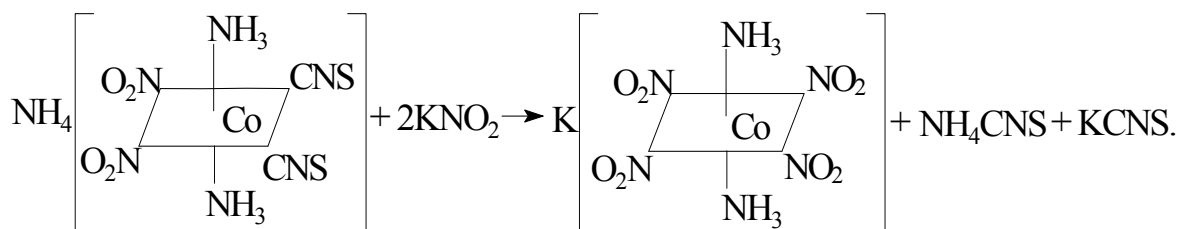


так как бром *транс*-активнее, чем хлор, и аммиак в *транс*-положении к бромю более подвижен, чем в качестве *транс*-партнера к хлору.

В комплексных соединениях Co^{3+} ион NO_2^- проявляет большее *транс*-влияние, чем ион CNS^- . Поэтому при реакции между тетраамминродиаминокобальтатом(III) аммония и роданидом аммония отмечается замещение только двух ионов NO_2^- на ионы CNS^- :

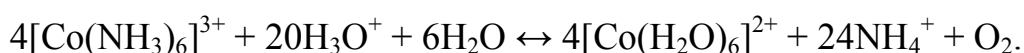


Введение избытка роданида аммония не вызывает дальнейшего замещения ионов NO_2^- в комплексе, так как ионы CNS^- более подвижны. В то же время благодаря большей *транс*-активности ионов NO_2^- легко происходит обратный процесс:

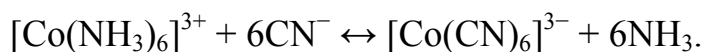


Если реакция обмена одних лигандов в комплексе на другие протекает быстро, то такой комплекс называют *лабильным*, в противном случае – *инертным*.

Часто устойчивые комплексы медленно реагируют с новыми лигандами, а неустойчивые – быстро. Так, комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ инертный и устойчивый, а комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ лабильный и менее устойчивый. Однако не следует считать инертность определенного комплекса абсолютной. Свойства комплекса зависят от условий, в которых он находится. Так, инертный комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ в нейтральных и щелочных средах реагирует с водой в кислой среде:



Этот же комплекс является лабильным в присутствии ионов CN^- :



Роль растворителя. Свойства растворителей, как физические (температуры кипения и плавления, вязкость, плотность и др.), так и химические (кислотно-основные свойства, сольватирующая способность), изменяются в широком диапазоне. На ход реакций влияет также концентрация реагентов. С ростом концентрации веществ изменяется их сольватация: сокращается количество молекул растворителя, связанных с молекулами растворенного вещества, изменяется структура растворов. Вследствие уменьшения среднестатистиче-

ского расстояния между молекулами (ионами) растворенного вещества при увеличении его концентрации растет вероятность образования ассоциатов. Это влияет на реакционную способность и положение равновесий реакций с участием растворенных веществ. Модифицировать свойства раствора можно не только изменением состава растворителей, но и добавлением электролитов или определенных неэлектролитов.

В основе классификации растворителей лежат такие их свойства, как:

– ассоциативность. Определяется наличием сильных водородных связей и обуславливает гидрофобные взаимодействия;

– полярность. По этому признаку растворители делятся на полярные и неполярные (сильнополярные, малополярные);

– протонодонорность и протоноакцепторность.

Синтез многих координационных соединений проводят в неводных растворителях. В водных растворах порой получить комплексы из-за гидролиза или из-за малой растворимости невозможно. В настоящее время накопилось достаточно данных, которые показывают влияние растворителя не только на скорость реакций, но и на их направление, механизм. Для перевода комплекса в раствор необходимо учитывать, что растворимость в воде определяют следующие факторы:

1) отношение радиусов ионов, составляющих данную соль, должно приближаться к определенному значению, характерному для данного типа соли. Эта величина колеблется в пределах от 0,7 до 1,2. Изменение растворимости при изменении отношения радиусов ионов тем резче, чем выше заряды ионов, составляющих данную соль;

2) чем выше заряды комплексных катионов, тем меньше растворимость солей при прочих равных условиях;

3) ионы не должны содержать групп, способных к образованию водородной связи с молекулами воды (гидроксильная и карбоксильная группа, аминогруппа).

В сложном органическом лиганде наличие гидрофильных или полярных групп способствует растворимости комплексов в воде или полярных растворителях. Такими группами, например, могут быть $-\text{SO}_3^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{COO}^-$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$.

В сложных органических лигандах, как правило, наряду с гидрофильными группами присутствуют гидрофобные. Гидрофобные группы большого размера могут экранировать гидрофильные и тем самым понижать растворимость в полярных растворителях.

Синтез многих комплексов ведут через стадию образования аквакомплекса с последующим замещением молекул воды на другой лиганд. При замене растворителя (воды) на другой, например органический растворитель, скорость реакции замещения лиганда часто резко понижается.

В препаративной практике часто приходится «искать» наиболее подходящий растворитель для проведения синтеза, его ускорения или увеличения выхода конечного продукта. Так, например, для получения *транс*-[PtPy₂Cl₂] из [PtPy₄]Cl₂ в воде требуется длительное кипячение в присутствии HCl, а в диметилформамиде процесс идет мгновенно и самопроизвольно.

По мнению многих исследователей, комплексы, лиганды которых склонны образовывать водородную связь, должны быть на много стабильнее в апротонных растворителях по сравнению с протонными. Протонодонорность и протоноакцепторность растворителя необходимо учитывать при их использовании.

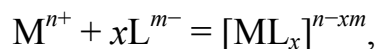
Количественной мерой влияния растворителя на реакции комплексообразования являются термодинамические характеристики процессов. Влияние растворителей на реакции комплексообразования отражают величины констант образования K_j . Покажем это на примере образования комплекса [CdΓ₄]²⁻ (Γ – галогенид-ион) в разных растворителях.

Растворитель	Лиганд	K_1	K_2	K_3	K_4
Вода	Cl ⁻	38,5	4,4	1,5	–
	Br ⁻	57,0	3,9	9,5	2,4
	I ⁻	121,0	5,0	137,0	40,0
Диметилсульфоксид	Cl ⁻	16,0 · 10 ³	75,2	430,0	52,0
	Br ⁻	850,0	71,0	600,0	44,0
	I ⁻	150,0	27,0	830,0	15,0

В водных растворах устойчивость увеличивается от Cl⁻ к I⁻, в диметилсульфоксиде устойчивость растет в обратном направлении, что объясняется разным вкладом энергии сольватации. В обоих растворителях наблюдаются существенные отклонения величин констант по ступеням друг от друга.

Из приведенных данных следует, что растворитель радикально влияет на равновесия реакций образования комплексов, изменяя выход продукта и его состав.

Влияние электролита на протекание реакций в растворах. Реакции в растворах протекают при разных значениях рН и концентраций электролитов. Если рассмотреть реакцию образования комплекса из ионов металла и лиганда



то в величину свободной энергии образования комплексов вносят вклад не только взаимодействия ионов металла и лиганда, но и ионные взаимодействия в растворе между комплексообразующими ионами и ионами фонового электролита. Образование комплекса по приведенной реакции сопровождается существенным понижением общей концентрации взаимодействующих ионов и вызывает значительное уменьшение межйонного взаимодействия. Происходит изменение ионной силы раствора:

$$\mu = 1/2(C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + \dots + C_iZ_i^2),$$

где C_i – концентрация i -го иона; Z_i – заряд i -го иона.

Ионная сила раствора электролита определяет коэффициент активности иона, а следовательно, его активность. Средний коэффициент активности электролита, диссоциирующего на ионы с зарядами z_1 и z_2 , описывается формулой

$$\lg f(\pm) = -\frac{Az_1z_2\mu^{1/2}}{1 + Ba\mu^{1/2}},$$

где $A = (2\pi N_A \cdot 10^{-3})^{1/2}$; B – коэффициент пропорциональности; a – расстояние максимального сближения взаимодействующих ионов, определяемое эмпирически.

Активность компонентов в растворе рассчитывается как произведение его концентрации на коэффициент активности.

Влияние небольших и мало изменяющихся концентраций электролитов на активности неэлектролитов в первом приближении передается зависимостью

$$\lg f_N = k_s C_s,$$

где f_N – коэффициент активности неэлектролита; k_s – коэффициент пропорциональности; C_s – концентрация электролита.

Если k_s имеет положительное значение, то активность неэлектролита увеличивается и его состояние в растворе дестабилизируется. Происходит снижение растворимости неэлектролитов, их вытеснение электролитами из водной фазы. Этот эффект получил название **высаливание**.

Эффект, обратный высаливанию, называется *всаливанием*. В этом случае k_s имеет отрицательное значение, а следовательно, обуславливает снижение коэффициентов активности неэлектролитов в присутствии электролитов в растворе и стабилизацию неэлектролитов в растворе.

Закономерности влияния солей на активности неэлектролитов передаются коэффициентами k_s , которые обычно располагают в ряд по величине высаливания. Рассмотрим такой ряд для бензола:

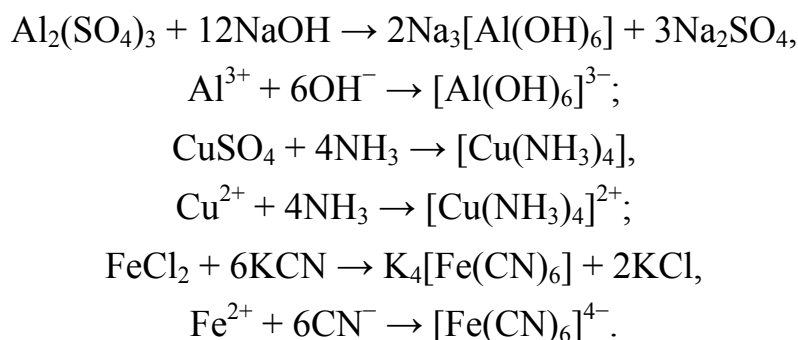
Соль	k_s	Соль	k_s	Соль	k_s	Соль	k_s
Na ₂ SO ₄	0,529	KCl	0,166	NaClO ₄	0,106	PhCOONa	-0,052
BaCl ₂	0,334	NaBr	0,155	NaI	0,095	PhSO ₃ Na	-0,090
NaOH	0,256	LiCl	0,141	CsCl	0,088	Me ₄ NBr	-0,149
NaF	0,254	RbCl	0,140	HCl	0,048	Et ₄ NBr	-0,248
NaCl	0,198	KBr	0,119	CsI	-0,006	Pr ₄ NBr	-0,408

Ряды высаливания сохраняются для разных неэлектролитов, за исключением нескольких перестановок. Увеличение радиусов ионов и особенно наличие у них гидрофобных бензольных или алкильных фрагментов сдвигает k_s в сторону больших отрицательных значений.

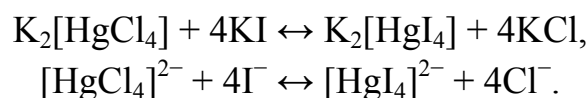
Лекция 11

УСЛОВИЯ РАЗРУШЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакции комплексообразования можно рассматривать как процесс образования устойчивой молекулярной частицы, связь в которой осуществляется по донорно-акцепторному механизму. Например:

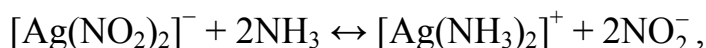


Равновесия, существующие в растворах комплексных электролитов, могут быть нарушены путем введения нейтральных молекул, если они являются лигандами, или электролита, который содержит ионы, одноименные лигандам. Увеличение концентрации лиганда в растворе, содержащем комплексный ион и продукты его ступенчатой диссоциации, вызывает смещение равновесия в сторону исходных веществ. В результате концентрация непродиссоциировавших комплексных ионов растет, а концентрация продуктов его распада, в том числе и ионов комплексообразователя, уменьшается (принцип Ле Шателье). Еще одним из условий смещения равновесий является присутствие в растворе других ионов, которые могут замещать лиганды, входящие в состав исходных соединений, образуя другой, более устойчивый комплекс. В этом случае сопоставление констант нестойкости разных комплексов позволяет определить направление смещения. Например:

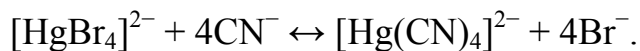


В приведенной реакции равновесие полностью смещается в сторону образования комплекса $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, так как этот комплекс более устойчив ($K_{\text{H}} = 1,48 \cdot 10^{-30}$), чем хлоридный ($K_{\text{H}} = 6,03 \cdot 10^{-16}$).

Та же закономерность лежит в основе смещения равновесий:



$$K_{\text{H}} = 1,48 \cdot 10^{-3} \quad K_{\text{H}} = 1,0 \cdot 10^{-7}$$

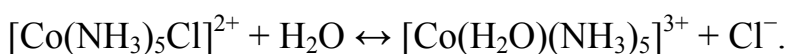


$$K_{\text{H}} = 1,0 \cdot 10^{-21} \quad K_{\text{H}} = 1,0 \cdot 10^{-41}$$

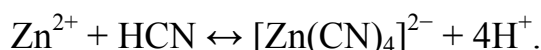
В приведенных примерах образующийся комплекс прочнее исходного.

На реакции комплексообразования влияет кислотность раствора.

Рассмотрим реакцию гидротации хлоропентаамминкобальта(III) иона. В нейтральном и кислом водном растворе образуется, хотя и медленно аквапентаамминкобальта(III) ион:

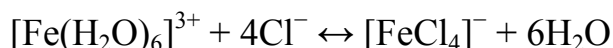


Если создать щелочную среду, то быстро образуется комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$. Еще более сильное влияние оказывает кислотность на превращения комплексов, в которых лигандами являются анионы слабых кислот. Например, при действии HCN на ионы цинка Zn^{2+} протекает следующая реакция:



Чем меньше pH раствора, тем труднее образуется ион тетрацианоцинка, так как в растворе снижается концентрация цианид-ионов из-за подавления процесса диссоциации HCN.

Аналогично влияет кислотность раствора и на образование фторидных комплексов (HF – слабая кислота), тогда как на реакцию



в пределах изменения pH от 0 до 3 практически не воздействует. В системе $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} - n\text{Cl}^-$ состав комплексов зависит от pH. При $\text{pH} > 4$ и определенных соотношениях концентраций компонентов может образовываться комплекс $[\text{FeCl}_3\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Повышение pH до 4 приводит к образованию аквагидроксикомплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$.

Ионы олова (II) с этилендиаминтетраацетат-ионами (Y^{4-}) образуют устойчивый комплекс, состав которого при $\text{pH} = 3-6$ соответствует формуле $[\text{SnY}]^{2-}$. При $\text{pH} = 1,0-1,5$ существует другой комплекс $[\text{SnH}_2\text{Y}]$.

Еще сильнее pH растворов влияет на состав комплексов железа (III), кобальта (II), скандия (III) с тартрат-, цитрат-, салицилат- и другими анионами органических оксикислот. Эти лиганды в кислой среде

образуют комплексы без замещения ионов водорода в гидроксогруппах, т. е. протонированные комплексы. Тогда как в нейтральной, и тем более, щелочной средах образуются комплексы с замещением протонов в этих группах.

Хотя соотношение лиганд – металл в протонированных и нейтральных комплексах может быть одинаковым, их свойства различаются.

В щелочной среде комплекс имеет состав $[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3-}$, в кислой – $[\text{Fe}(\text{HSal})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$, а в нейтральной среде образуются комплексы с меньшей степенью протонирования лигандов $[\text{Fe}(\text{Sal})_x(\text{HSal})_y(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-y}$, где $x < 3$ и $y < 3$.

Влияние кислотности (рН) растворов на реакции комплексообразования связано как с протолитическими равновесиями лигандов, так и со способностью акваионов к гидролизу.

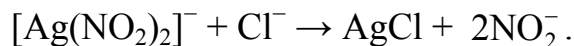
Процессы гидролиза, которые протекают в водных растворах, содержащих аквакомплексы металлов с зарядом $z \geq +2$, приводят к образованию сложных гидроксокомплексов. Связи О–Н в молекулах воды, которые присоединены к иону металла в аквакомплексе, являются неравноценными, поэтому координированные молекулы воды легче диссоциируют с отщеплением протонов и образованием гидроксокомплексов. В зависимости от рН растворов состав гидролизованных ионов (+2) без учета молекул воды может быть следующим: M_2OH^{3+} , $\text{M}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{M}_4(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{M}_6(\text{OH})_6^{4+}$ и др. Однако следует помнить, что при $\text{pH} > 7$ могут протекать и реакции обмена молекул воды на гидроксид-ионы.

Изучение кинетических параметров реакций обмена воды в аква- и моногидроксоакваионах некоторых комплексов ионов металлов (III) показало, что гидроксид-ион, находящийся во внутренней сфере акваионов, ускоряет обмен молекул воды. Скорость реакции обмена возрастает приблизительно на два порядка. Для всех металлов наблюдается механизм синхронного обмена с повышением вклада диссоциативной компоненты и с увеличением номера стадии. В комплексах ионов железа (III) происходит изменение механизма от синхронно-ассоциативного (I_a) до синхронно-диссоциативного (I_d) в гидроксоакваионах.

Смещение равновесий может происходить также при образовании малорастворимых соединений.

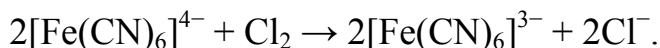
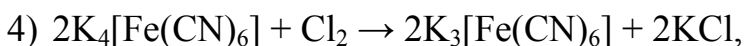
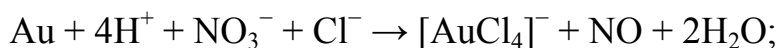
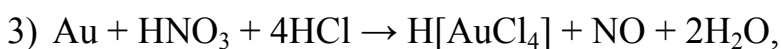
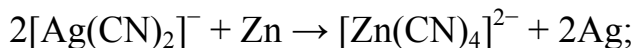
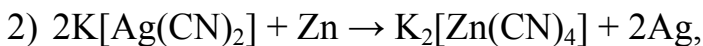
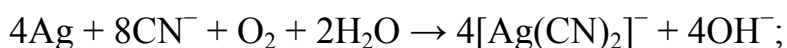
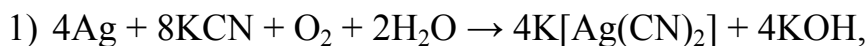
Например, зная константу устойчивости или нестойкости комплекса $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$ ($K_{\text{H}} = 1,48 \cdot 10^{-3}$), а также значения произведения растворимости малорастворимых галогенидов серебра, можно

прийти к выводу, что в растворе, содержащем даже незначительное количество ионов $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$, концентрация ионов Ag^+ будет достаточной для достижения произведения растворимости хлорида серебра ($\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$). Таким образом, при добавлении хлорид-ионов в раствор происходит разрушение комплекса и образование малорастворимого хлорида серебра:

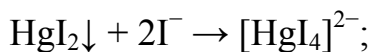


Аммиачный комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ при достаточном избытке аммиака устойчив по отношению к хлорид-ионам, но разрушается при действии бромид-ионов ($\text{ПР}(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13}$) и иодид-ионов ($\text{ПР}(\text{AgI}) = 8,5 \cdot 10^{-17}$).

Разрушение и образование комплексных соединений может наблюдаться также в результате протекания окислительно-восстановительных реакций. Например:



За счет образования комплексов может происходить растворение малорастворимых солей:

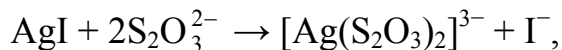


Если в раствор, содержащий осадок малорастворимого электролита, ввести достаточное количество ионов или молекул, способных стать лигандами в устойчивом комплексе, происходит растворение осадка. Например:



$$PР(AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10}, \quad K_n = 1,0 \cdot 10^{-7}.$$

Равновесие процесса смещено вправо, так как избыток аммиака приводит к связыванию ионов серебра в комплексный ион, т. е. наблюдается растворение осадка. Так, AgBr хорошо растворяется в 25%-ном растворе аммиака, а AgI – в растворе тиосульфата натрия:



$$PР(AgI) = 8,5 \cdot 10^{-17}, \quad K_n = 3,5 \cdot 10^{-14}.$$

Реакции самосборки. Особенностью этих реакций является участие в них большого количества компонентов, многостадийность и большая зависимость от природы растворителя и температуры. Из-за сложности их проведения использование реакций самосборки на много опережает разработку их теории (термодинамики и кинетики).

Синтез супрамолекулярных соединений определенного пространственного строения (одномерных цепей, двух- или трехмерных массивов) – одна из актуальных задач координационной химии, определяющаяся необходимостью синтеза материалов с требуемыми оптическими, магнитными, электрическими и другими свойствами. Координационные соединения способны взаимодействовать между собой за счет межмолекулярных сил, величина и тип которых может регулироваться природой металла, составом и строением лигандов, условиями проведения синтеза.

Реакции спонтанного образования супрамолекулярных структур из молекулярных соединений и наночастиц за счет межмолекулярных взаимодействий получили название *реакций самосборки* (self-assembly).

Межмолекулярные взаимодействия, обуславливающие протекание реакций самосборки, могут иметь разную природу и, соответственно, разную энергию. Это могут быть слабые универсальные ван-дер-ваальсовские взаимодействия с энергией 1–5 кДж/моль, водородные и разного типа электростатические связи с энергией не более 10–15 кДж/моль, координационные или донорно-акцепторные связи, энергия которых может достигать 100 кДж/моль.

В образовании супрамолекулярного ансамбля может преобладать один тип межмолекулярных взаимодействий, тогда наблюдается *однокодовая*, или *однотипная, самосборка*. В противном случае говорят о *многокодовой самосборке*.

Рассмотрим примеры реакций самосборки, в которых движущей силой является образование координационных связей.

Динитроэтилендиаминплатина(II) и такой же комплекс палладия (II) реагируют с 1,4-фенил-бис(γ -этилпиридином) (L), образуя два координационных соединения: биядерный макрометаллоцикл $[M_2(en)_4(NO_3)_2L_2]$ и катенан, образованный двумя такими макрометаллоциклами (рис. 11.1, а). При взаимодействии $[Pd(en)_2(NO_3)_2]$ с двумя лигандами: 1,4-бифенил-бис(γ -этилпиридином) (L^1) и γ,γ' -бипиридином (L^2) также образуется два комплекса: биядерный макрометаллоцикл и катенан (рис. 11.1, б).

Строение координационных соединений, образующихся при взаимодействии соли железа (II) с тритопным лигандом, показано на схеме (рис. 11.1, в). При нагревании солей железа (II) с таким лигандом в этиленгликоле образуются катенаны. Если исходной солью является $FeCl_2$, образуется пятиядерный катенан – катион с анионом $C1^-$ в качестве темплата, располагающимся в центре циклической структуры и стабилизирующей ее $[M_5L_5C1]^{9+}$. Если исходной солью является $FeSO_4$, образуется шестиядерный катенан – катион $[M_6L_6]^{12+}$.

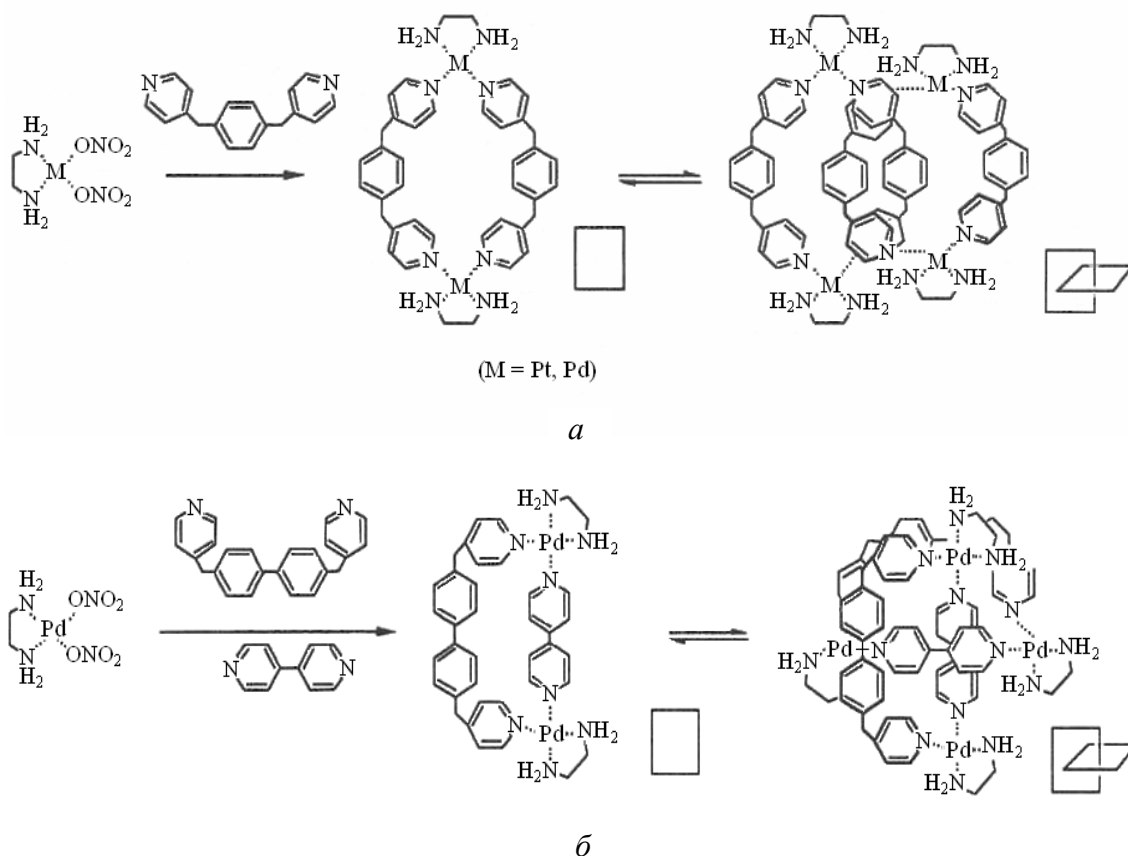


Рис. 11.1. Схема образования металлоциклов и катенанов (окончание см. на с. 93):
а, б – биядерный макрометаллоцикл и катенан

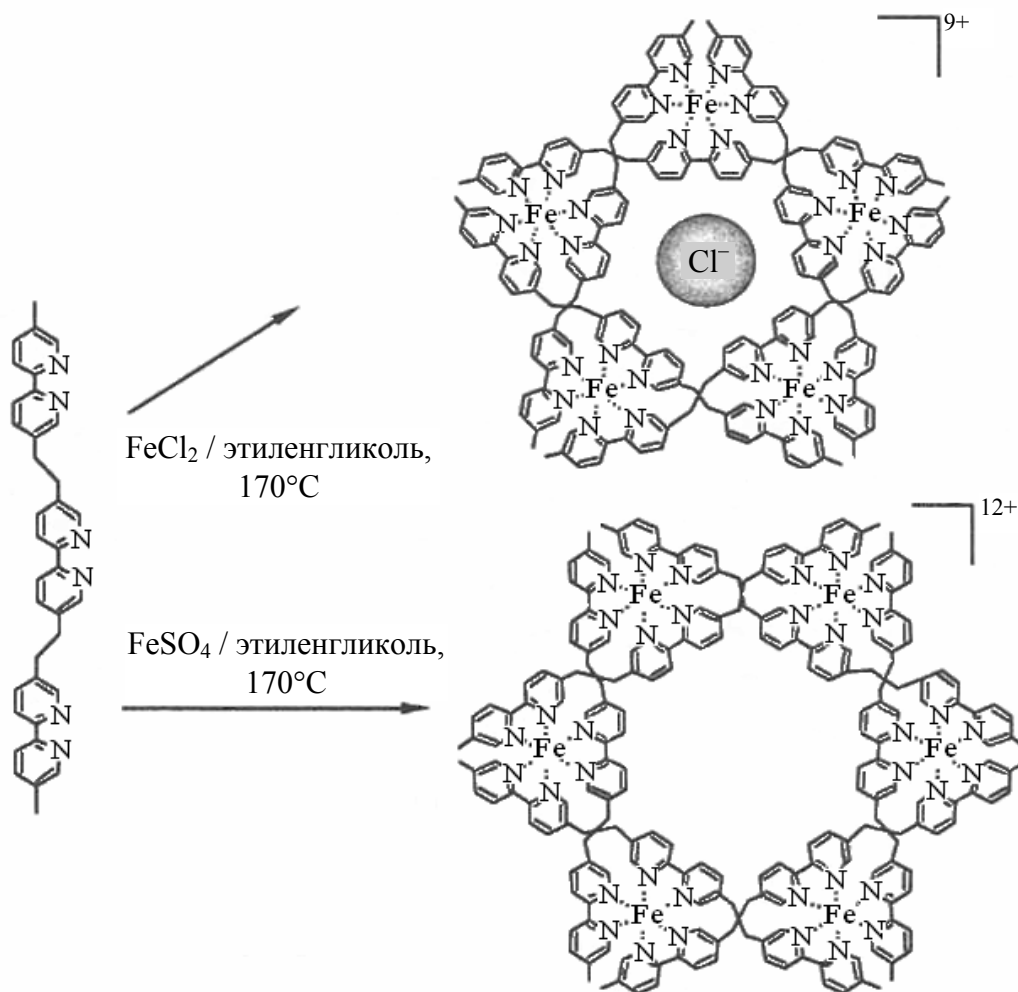


Рис. 11.1. Окончание (начало см. на с. 92):
6 – полиядерный катенан

Реакции самосборки исследуются очень интенсивно, но пока нет достаточного количества кинетических и термодинамических данных, позволяющих обсуждать механизмы их образования и прогнозировать константы равновесий этих реакций.

Геликаты. По реакциям самосборки синтезировано большое количество энантиомерных супрамолекулярных соединений – геликатов. Их применение в стереоспецифическом катализе и в реакциях распознавания обусловили интенсивные исследования в этом направлении. Разные варианты строения моно- и биядерных линейных геликатов приведены на рис. 11.2.

Бидентатные лиганды образуют моноядерные геликаты с металлами, предпочитающими тетраэдрическую или октаэдрическую координацию. Тридентатные лиганды с металлами, предпочитающими

тетраэдрическую координацию, образуют геликаты с двухтяжевой спиралью. Эти же лиганды с металлами, предпочитающими октаэдрическую координацию, образуют геликаты с трехтяжевой спиралью (рис. 11.2, *a*). Дитопные лиганды образуют биядерные двух- и трехтяжевые геликаты (рис. 11.2, *б*).

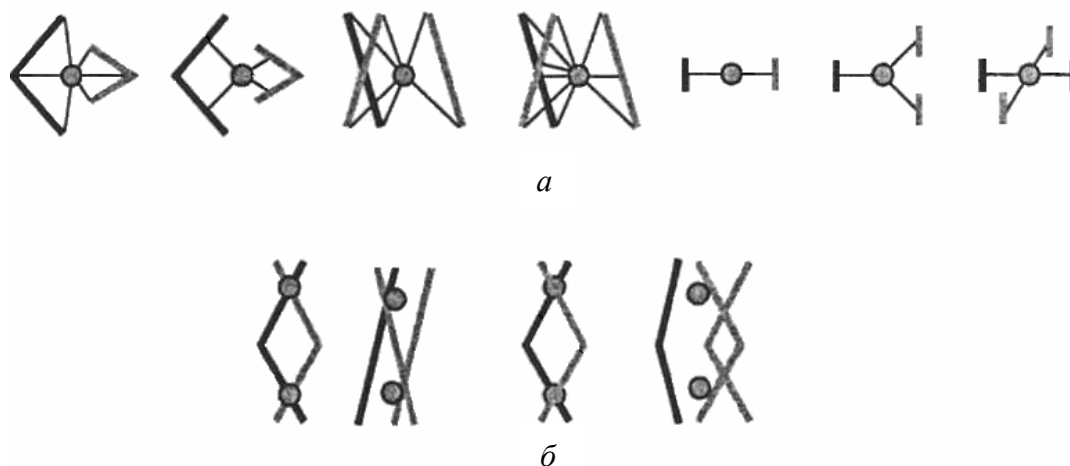


Рис. 11.2. Схематическое изображение моно- (*a*) и биядерных (*б*) геликатов

Для синтеза геликатов широко применяются олигомерные лиганды на основе 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина. Примеры тритопных лигандов и соответствующих трехъядерных супрамолекулярных координационных соединений (двухтяжевых геликатов) представлены на рис. 11.3.

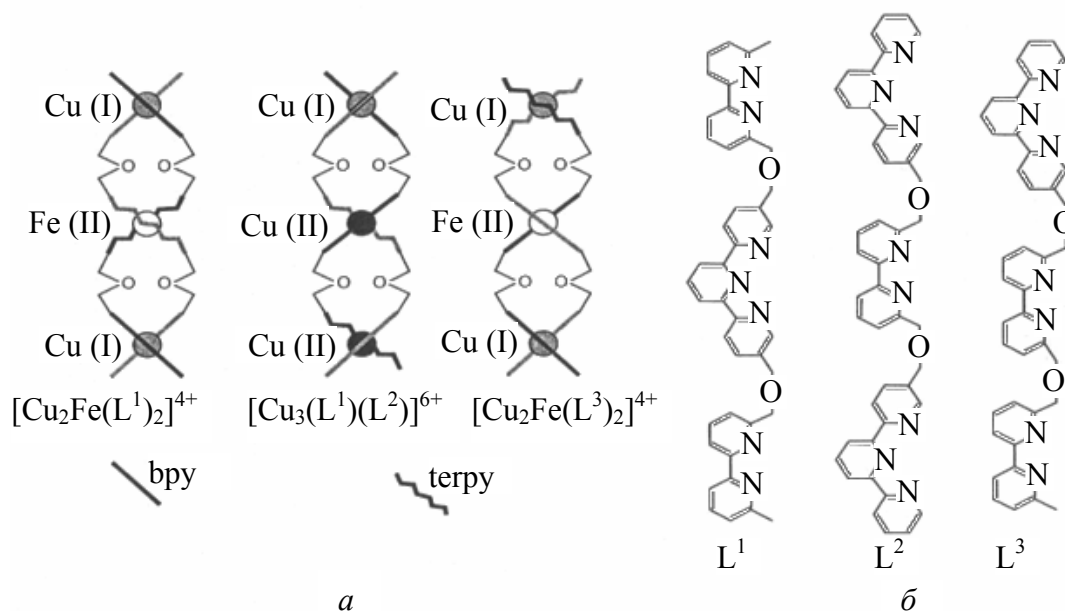


Рис. 11.3. Состав и схемы строения трехъядерных разнометалльных линейных геликатов (*a*) и их лигандов (*б*)

Металлы, предпочитающие линейную, тригональную или тетрагональную плоскостные координации, не образуют геликатов.

При определенном пространственном строении лигандов могут образоваться циклические геликаты. Формированию этих структур благоприятствуют молекулы-темплаты, образующие соединения по типу «хозяин – гость». Примеры лигандов и состав соответствующих циклических геликатов приведены на рис. 11.4.

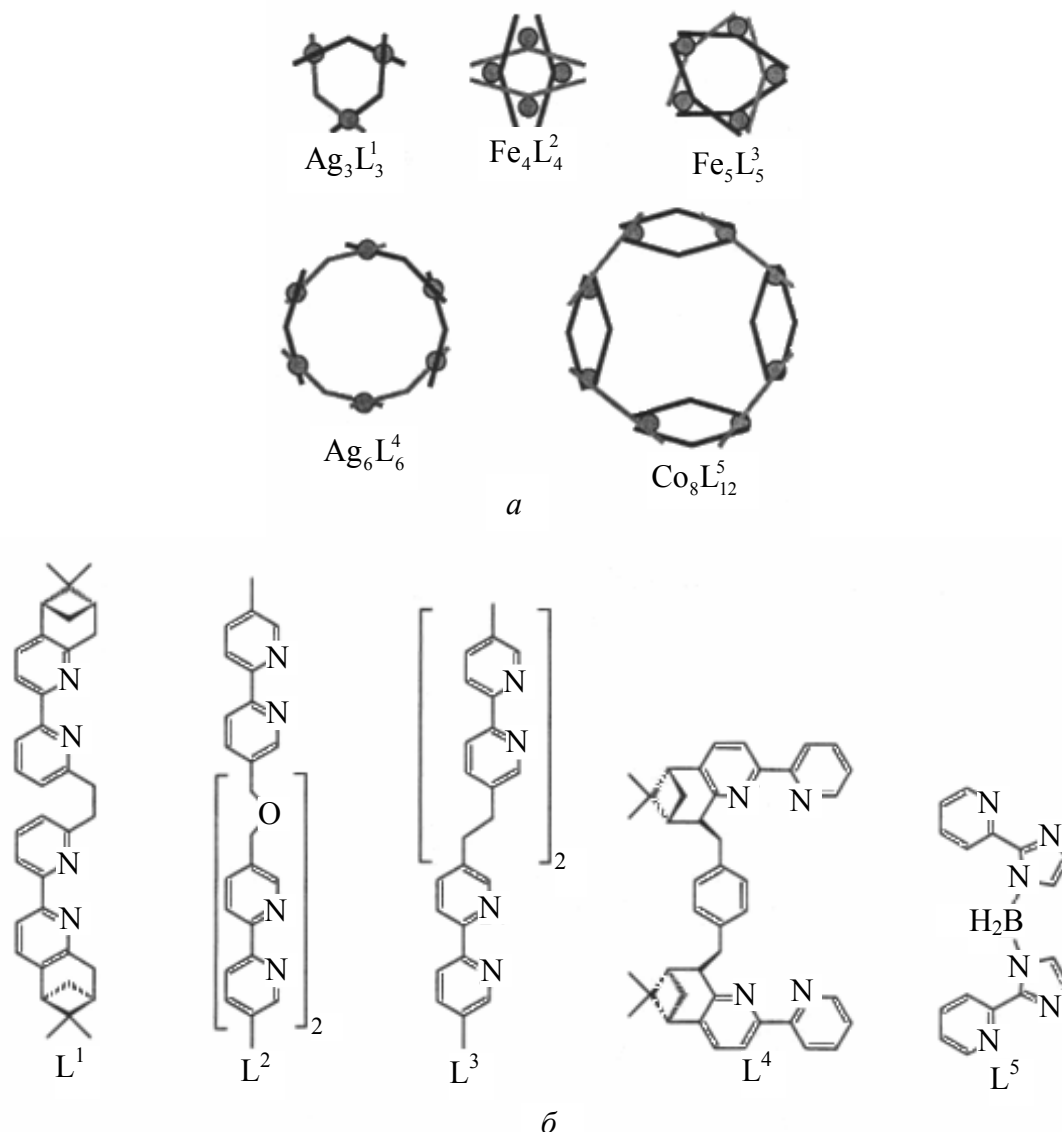


Рис. 11.4. Примеры циклических геликатов (а) и их лигандов (б)

Топологически связанные соединения. Катенаны (лат. *catena* – цепь) – соединения, которые состоят из нескольких циклических молекул, соединенных между собой как звенья цепи. Катенаны принадлежат к классу топологически связанных соединений. Два

кольца в катенане нельзя разделить без их разрушения, так как одно кольцо продето в другое.

Другими типами топологически связанных соединений являются *ротаксаны* и *узлы*. Ротаксаны образуются циклическим соединением, сквозь кольцо которого продета линейная или угловая молекула другого соединения. Топологическая связь возникает за счет того, что к концам нециклического соединения присоединены объемные группы, которые не могут пройти через кольцо. Общий вид катенанов, ротаксанов и узлов показан на рис. 11.5.

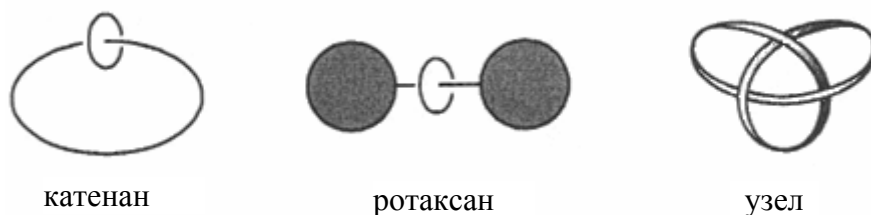


Рис. 11.5. Общий вид топологически связанных молекул

Соединение типа катенана получено японскими химиками при взаимодействии 1,4-бис(4-пиридилметил)бензола с динитратоэтилендиаминплатиной и динитратоэтилендиаминпалладием. Схема реакции и состав продуктов приведены на рис. 11.6.

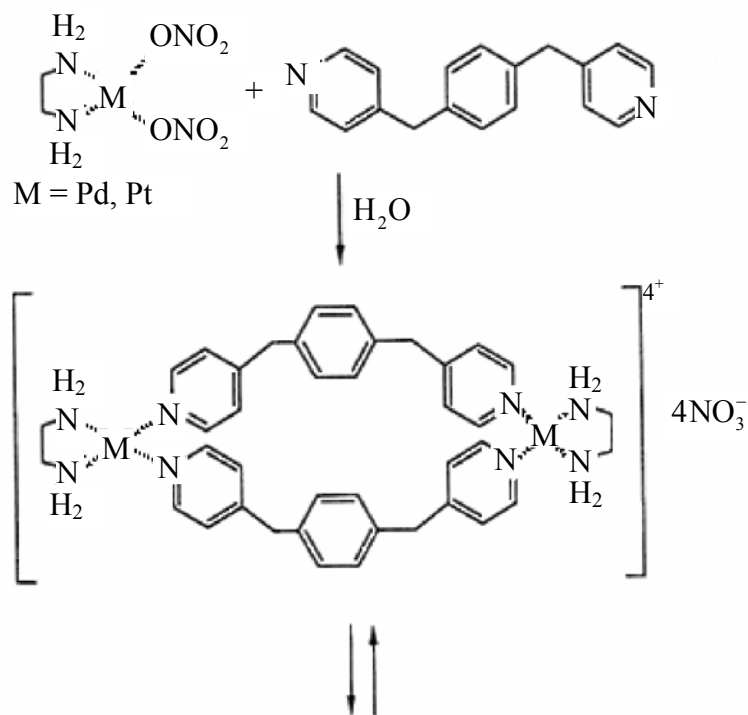


Рис. 11.6. Схема образования моноциклического координационного соединения и катенана (окончание см. на с. 97)

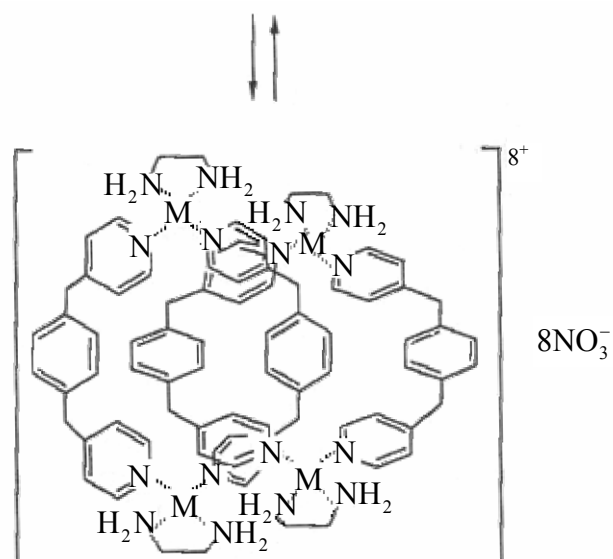


Рис. 11.6. Окончание (начало см. на с. 96)

Схема синтеза катенанов и ротаксана с помощью реакций самосборки показана на рис. 11.7 и 11.8. Благодаря фиксированной направленности прямоугольных циклов, приведенные катенаны могут существовать в разных энантиомерных (вид изомерии) формах.

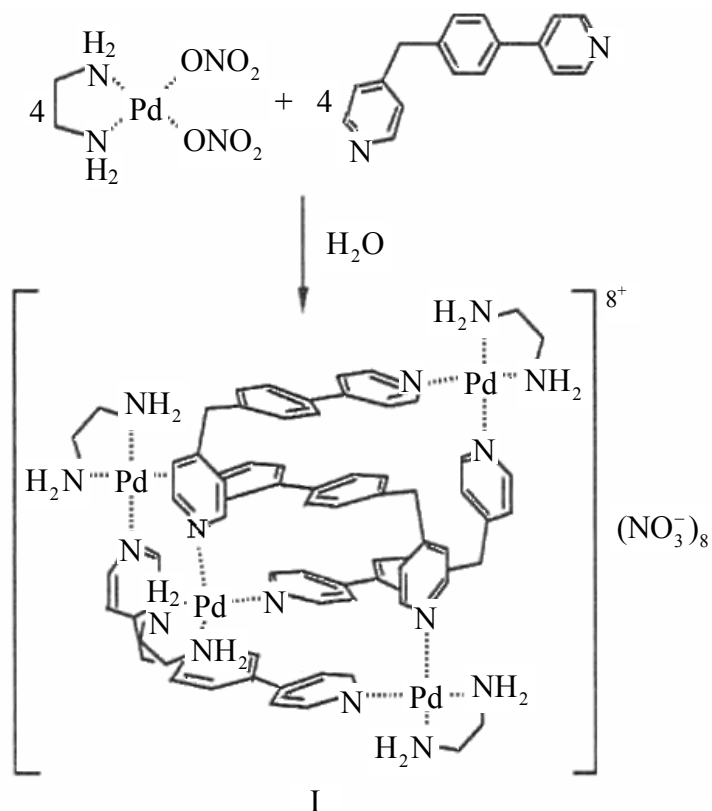


Рис. 11.7. Схема синтеза катенанов (окончание см. на с. 98)

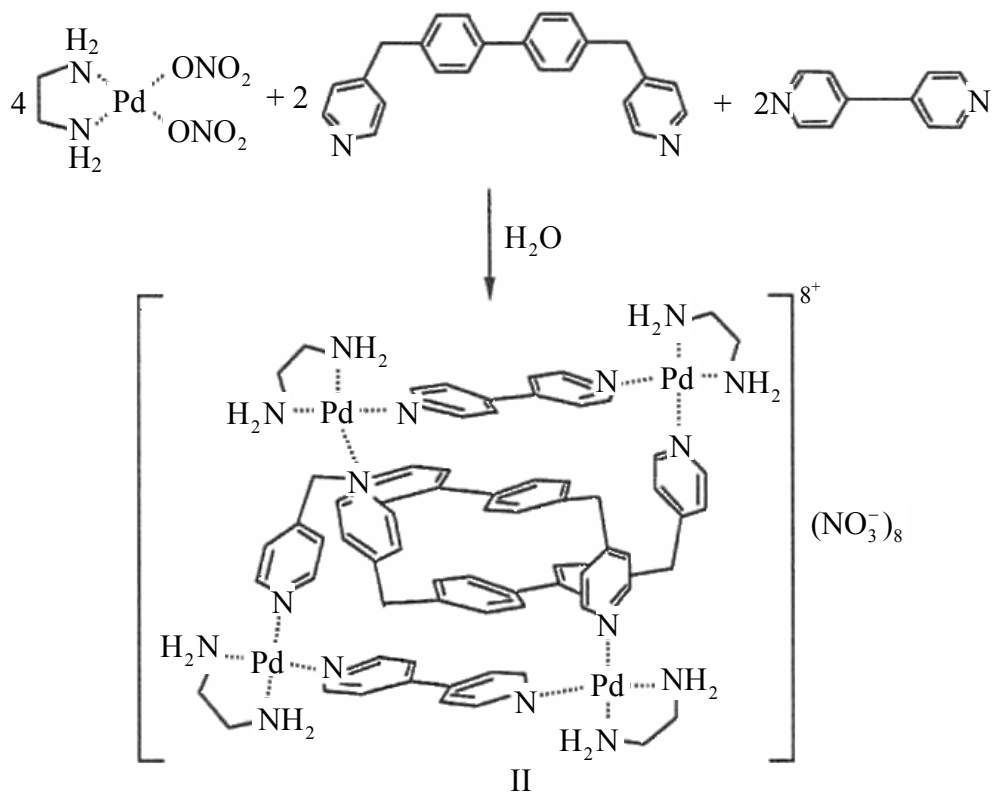


Рис. 11.7. Окончание (начало см. на с. 97)

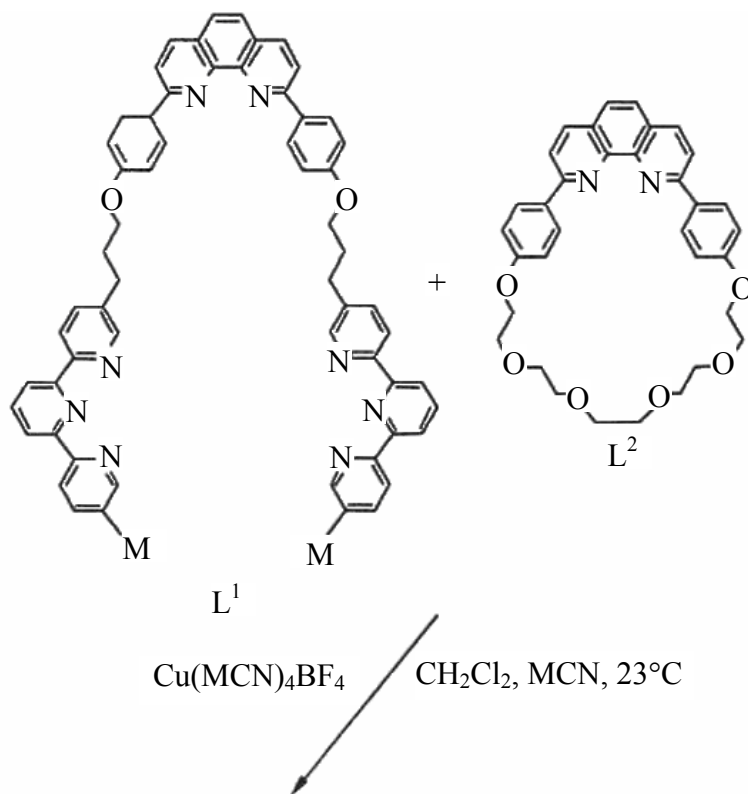


Рис. 11.8. Схема синтеза ротаксана (окончание см. на с. 99)

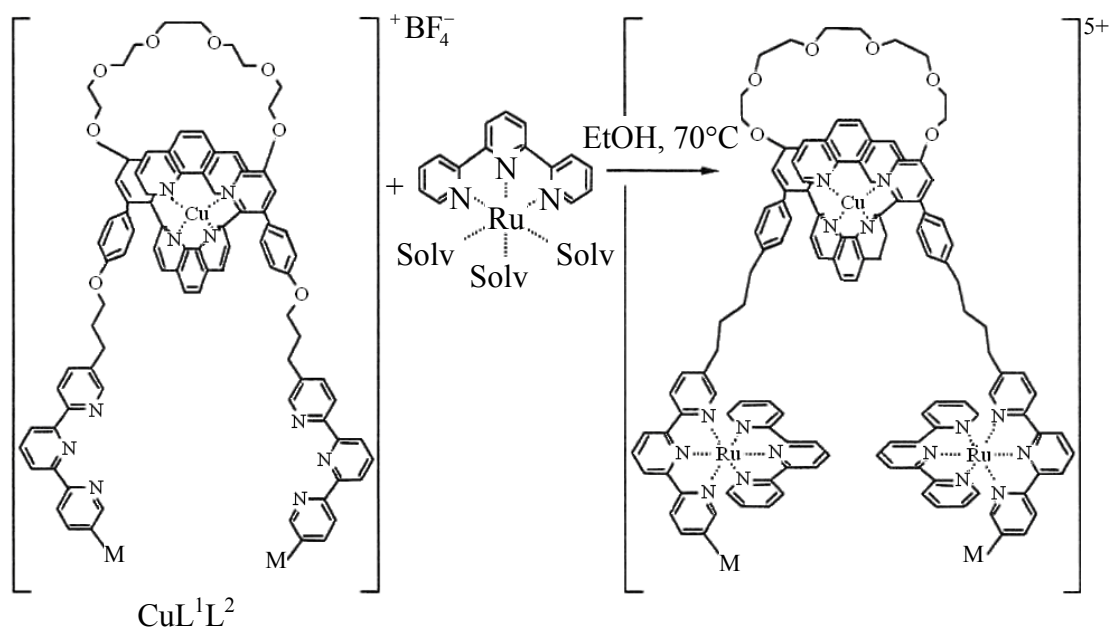


Рис. 11.8. Окончание (начало см. на с. 98)

При смешивании реагентов в водном растворе образуется равновесная смесь двух координационных соединений. Отметим, что при концентрации палладия меньше 2 mM равновесие образования комплекса смещается влево, т. е. в сторону образования однокольцевого продукта. При больших концентрациях реагентов (>50 mM) образуется преимущественно катенан.

Аналогичные соединения платины имеют другие свойства. При комнатной температуре образуется исключительно однокольцевой продукт. При нагревании в водном растворе до 100°C необратимо образуется катенан, выделяющийся при охлаждении в кристаллическом виде.

Топологическое соединение, как и соединение с помощью химических связей, обеспечивает взаимную пространственную фиксацию составляющих фрагментов супермолекулы и пространственное строение материала в целом. Кроме того, синтез подобных соединений с образованием координационных связей оказался намного более легким, чем синтез органических соединений. Поэтому на сегодняшний день многие попытки синтеза топологически связанных соединений успешны, и существуют хорошие перспективы их применения.

Дендримеры. Дендримеры – макромолекулы, отличающиеся двумя принципиальными чертами. Во-первых, это сильно разветвленные полимеры. Для синтеза дендримеров используют мономеры состава AB_n , где B – полимеризующийся фрагмент; n , как правило, равно 2

или 3. Такие мономеры образуют сильно разветвленные полимеры в отличие от мономеров состава АВ, образующих линейные полимеры. Во-вторых, синтез дендримеров проводится ступенчато, что достигается выбором концентраций реагентов. Каждая ступень синтеза называется генерацией. Благодаря специфике синтеза и строению дендримеры имеют древоподобную форму, что и обусловило их название. Перечисленные особенности строения и синтеза дендримеров приводят к образованию монодисперсных полимеров. В процессе синтеза образуются молекулы дендримеров с одинаковой массой. Это принципиально отличается от технологий синтеза обычных полимеров, не позволяющих практически достичь монодисперсности.

Дендримеры – это сильно разветвленные монодисперсные полимеры, имеющие древоподобную форму. Они образуются ступенчато и их молекулярная масса определяется количеством ступеней – *генераций*.

Общая структура дендримеров показана на рис. 11.9. Часть дендримера, образованная одной веткой мономера, называется дендроном. Наличие полостей в структуре дендримера приводит к возможности образования соединений типа «хозяин – гость».

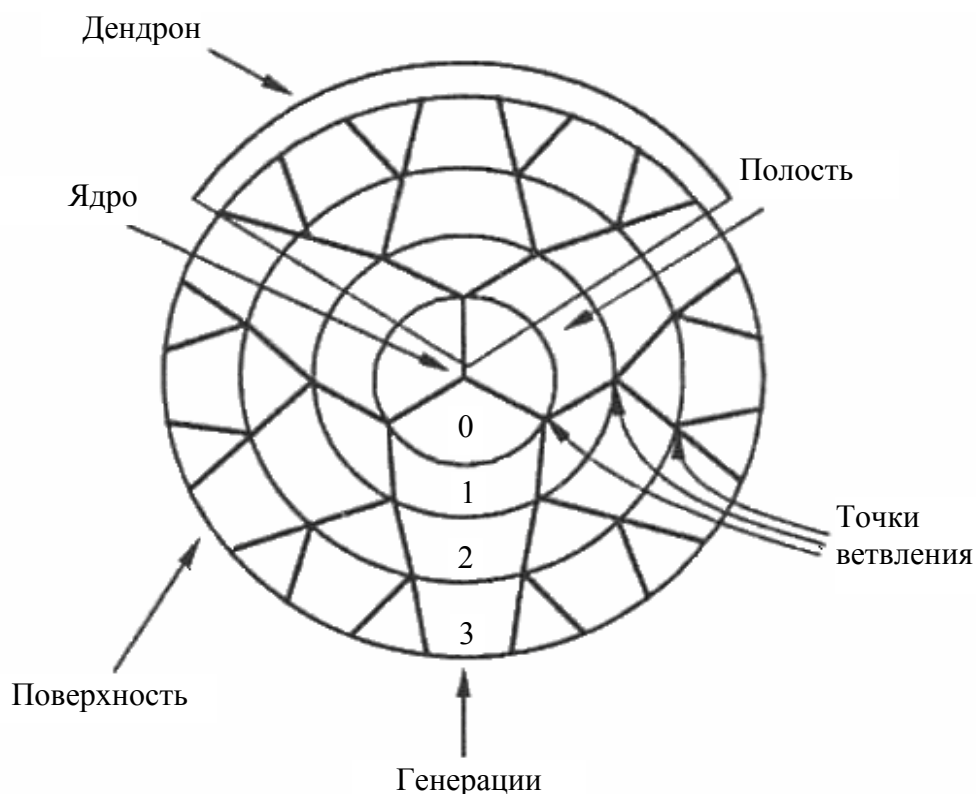


Рис. 11.9. Общее строение дендримера

Дендримеры могут образовывать адсорбционные слои – пленки на подложках из разных материалов, а также адсорбировать небольшие молекулы на своей поверхности. Эти свойства, разумеется, зависят от состава поверхностных групп дендримера. Размеры и, соответственно, молекулярная масса дендримеров регулируются количеством генераций.

В основе синтеза координационных дендримеров лежат реакции самосборки, которые уже рассматривались как общий метод синтеза супрамолекулярных систем (рис. 11.10).

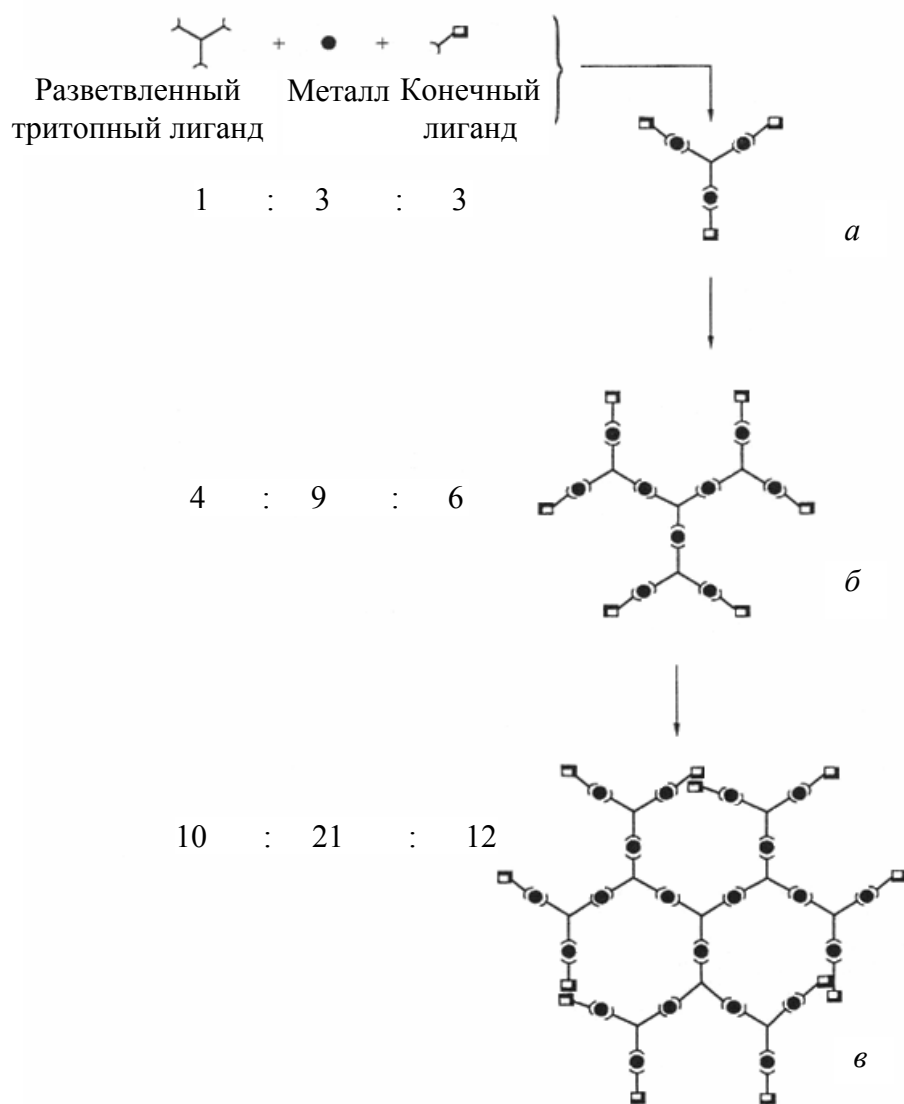


Рис. 11.10. Принципиальная схема синтеза координационного дендримера на основе реакции самосборки: *a* – нулевая генерация; *б* – первая генерация; *в* – вторая генерация



в

Рис. 11.11. Окончание (начало см. на с. 102):
в – схемы переноса энергии в дендримере

В рассмотренном примере приведен состав нескольких лигандов (мостиков, соединяющих разные металлы, и концевых лигандов, блокирующих дальнейшую полимеризацию) (рис. 11.11, а). Реакции самосборки позволяют синтезировать разнометалльные дендримеры с требуемым взаимным расположением центральных атомов (рис. 11.11, б). Причем в зависимости от состава координационных центров в четырехъядерном дендримере возможны разные варианты переноса энергии (рис. 11.11, в).

Схемы переноса энергии в декаядерных дендримерах разного состава (рис. 11.12), содержащих Os (II) и Ru (II), показаны на рис. 11.13.

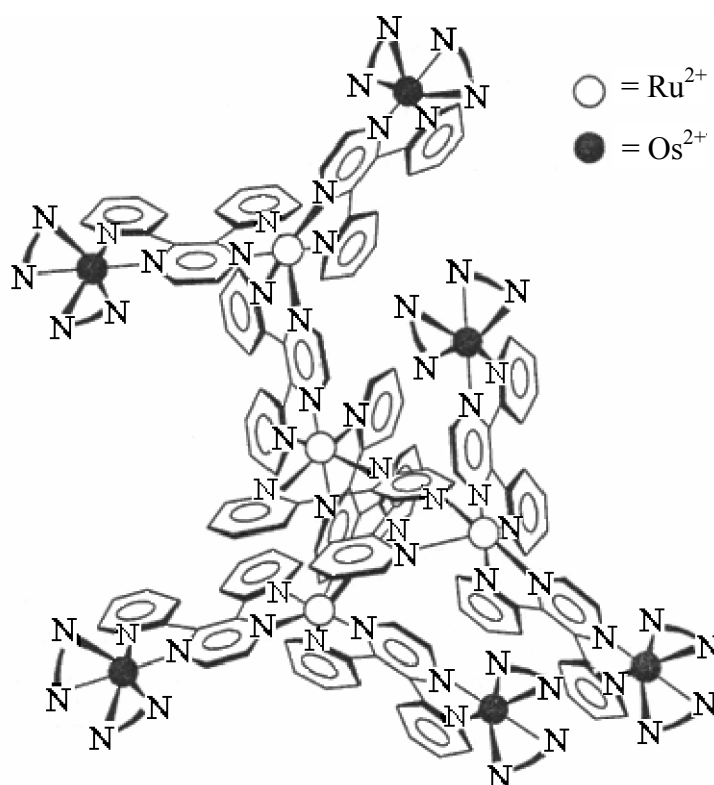


Рис. 11.12. Декаядерный дендример

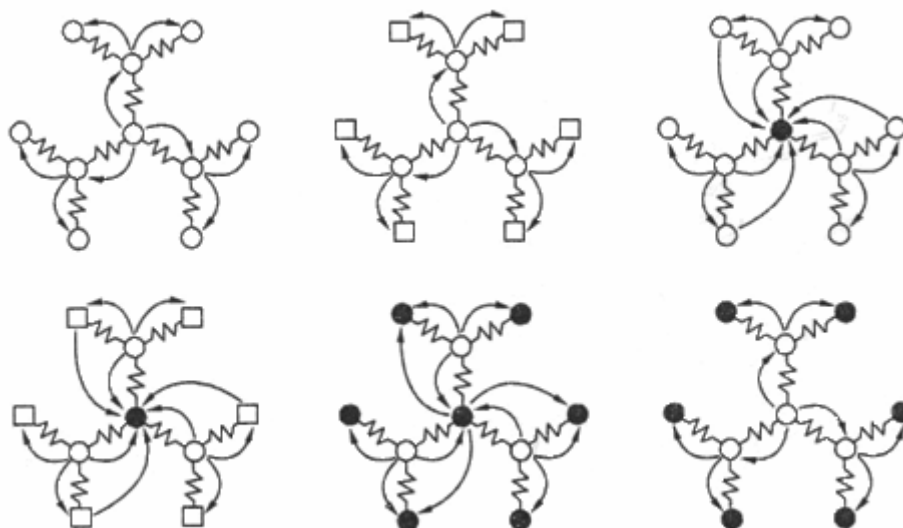


Рис. 11.13. Схемы переноса энергии в декаядерном дендримере

Дендримеры с лигандами, содержащими ароматические фрагменты, поглощают излучение в ультрафиолетовой части спектра. Комплексообразование приводит к поглощению также и в видимой части спектра, что обусловлено образованием уровней переноса заряда с металла на лиганд. Если образуется разнометалльный комплекс, возбужденные состояния координационных центров с разными металлами имеют разную энергию, и энергия возбуждения безызлучательно переносится с центра с более высокой энергией на центр с меньшей энергией. Отметим, что энергия координационного центра зависит как от металла, так и от лигандов.

Исследования полипорфириновых дендримеров также показали их высокую эффективность в процессах накопления и переноса световой энергии. В дендримере, состоящем из пяти молекул порфирина, в котором центральный порфирин свободный, а четыре периферийных связаны с цинком, наблюдается почти 100%-ный перенос энергии от четырех возбужденных фрагментов порфирината цинка к центральной молекуле порфирина (рис. 11.14). Такие свойства определяют хорошие перспективы применения полипорфириновых дендримеров в молекулярной электронике.

Комплексы металлов, находящиеся на поверхности дендримеров, могут проявлять высокую каталитическую активность. Супрамолекулы дендримеров достигают размеров наночастиц, и материалы на их основе могут быть высокодисперсными катализаторами (рис. 11.15).

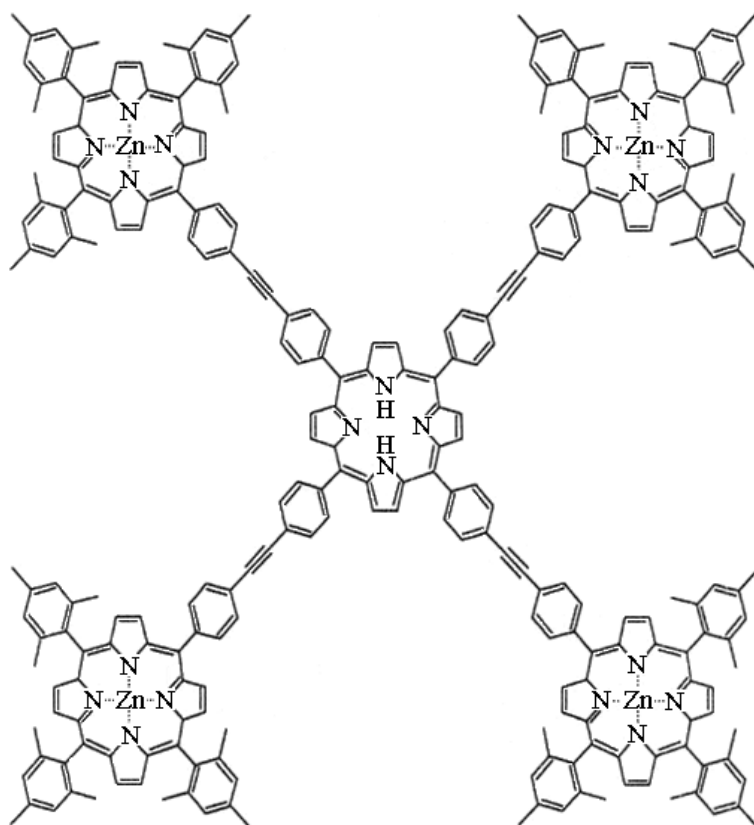


Рис. 11.14. Структура дендримера на основе ионов Zn^{2+} и лигандов – молекул порфирина

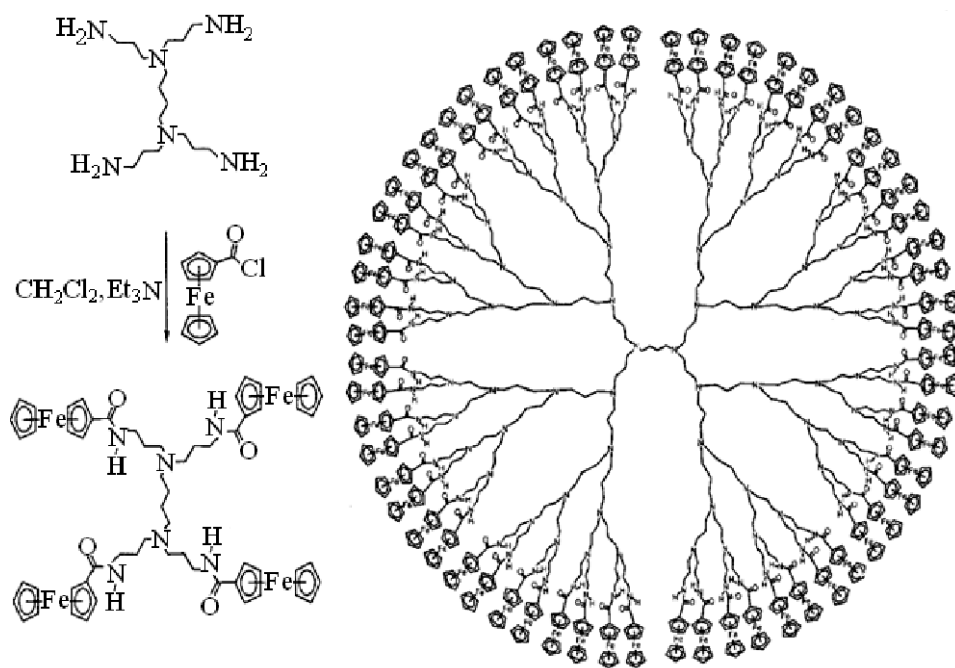


Рис. 11.15. Схема синтеза и структура дендримера с привитыми на поверхности группами ферроцена

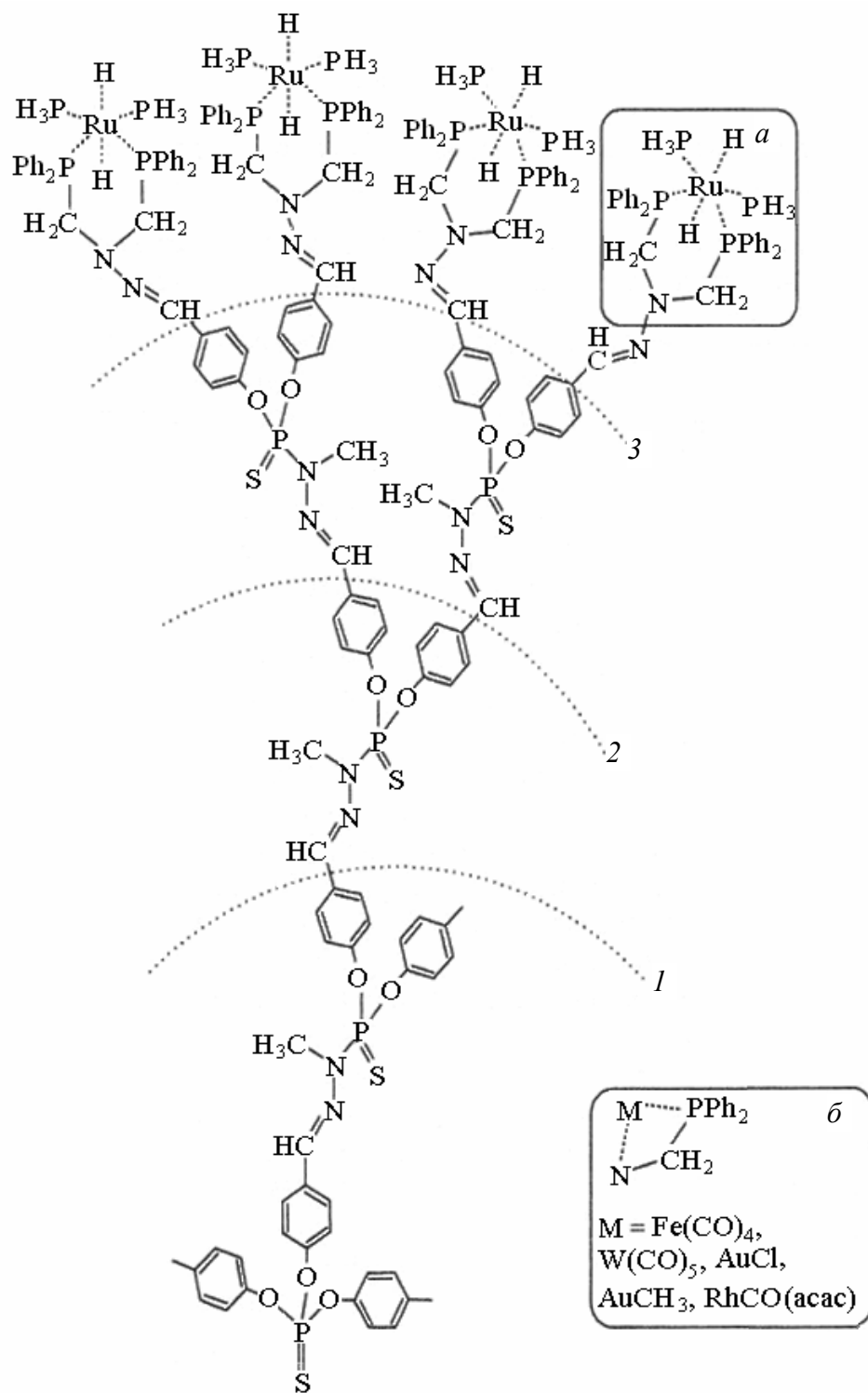


Рис. 11.16. Фрагмент структуры комплексного дендримера:
a, б – возможные координационные узлы; *1–3* – поколения

Преимущество дендримеров состоит в том, что их синтез позволяет точно знать строение каталитического центра и, следовательно,

изменять его. В частности, известно, что ферроцен и карбонильные комплексы металлов считаются эффективными катализаторами в ряде реакций. Дендримеры с привитыми на поверхности ферроценом или карбонильными комплексами (см. рис. 11.15 и 11.16) являются конкретной реализацией синтеза катализаторов с требуемыми каталитическими центрами. Материалы на основе этих дендримеров действительно проявили высокую каталитическую активность.

Координационные полимеры. Следует различать координационные полимеры и координационные соединения с полимерными лигандами.

Координационными полимерами называют полимеры, образованные из комплексов-мономеров и мостиковых лигандов. Реакцией комплексообразования является реакция полимеризации.

Координационные соединения с полимерными лигандами – это соединения, образуемые лигандами-полимерами с центральными атомами или комплексами. Реакциями комплексообразования являются все реакции, которые свойственны координации неполимерных лигандов и не являются реакциями полимеризации.

Координационные полимеры образуются при взаимодействии мономерных комплексов с лигандами, способными выступать в качестве мостика. Хорошо изучены полимеры, в которых мостиковые функции выполняют цианид-ионы: $(\text{CN})_5\text{M} - \text{CN} - \text{M}(\text{CN})_{4-} - \text{CN} \dots$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ и др.). Органические лиганды также широко используются для синтеза координационных полимеров разнообразного состава и строения. Например, 4,4'-бипиридин давно применяют как дитопный лиганд для синтеза координационных полимеров и олигомеров.

Такие полимерные соединения, как полиметакриловая кислота (мономер $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$) и полиэтиленпиридин (мономер $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{py}$), могут образовывать комплексы с металлами за счет наличия в этих молекулах карбоксильной или пиридиновой функциональных групп. Координационные соединения с полимерными лигандами не следует называть координационными полимерами. Строение координационного соединения, в котором полимерным лигандом является полиэтиленпиридин, показано на рис. 11.17, а. Координационное соединение с двумя полимерными лигандами приведено на рис. 11.17, б. Как видим, в этом случае металл сшивает полимерные молекулы, образуя координационный полимер.

На схеме представлено строение комплекса, образованного $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]$ и полимерным лигандом полиэтиленпиридином (рис. 11.17, а),

и комплекса координационного полимера, образованного $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]$ и двумя лигандами (рис. 11.17, б).

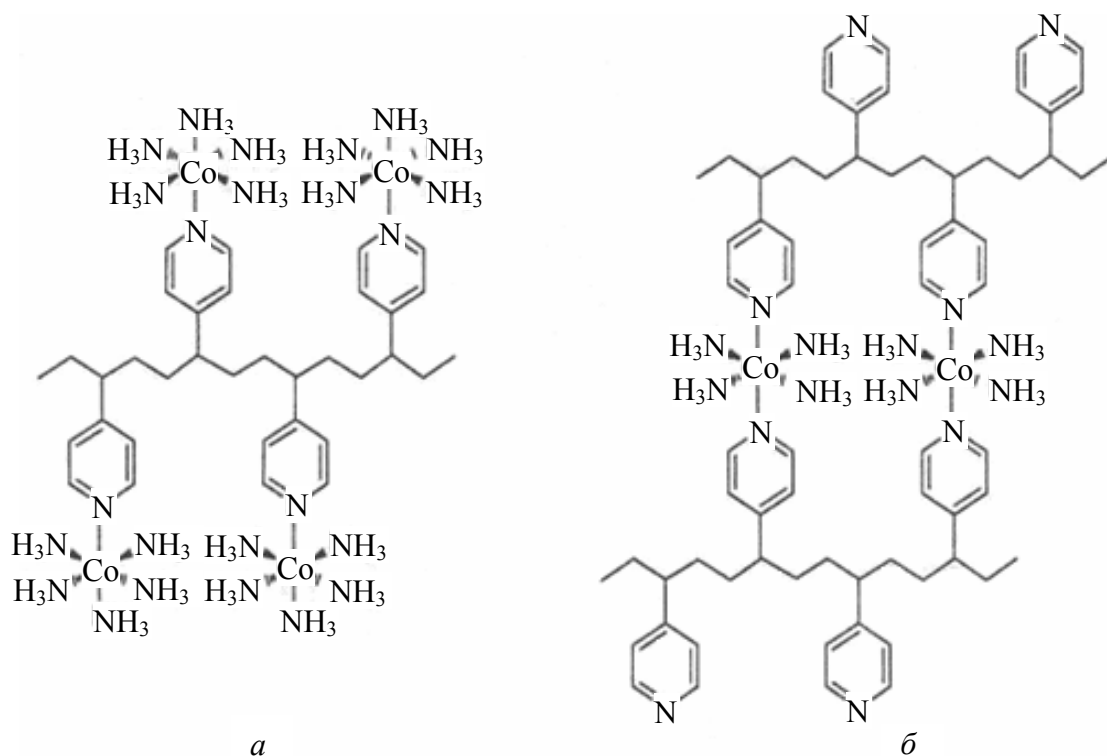


Рис. 11.17. Схематическое строение комплекса, образованного одним полимерным лигандом (а), двумя полимерными лигандами (б)

Рассмотрим примеры синтеза координационных полимеров.

Полезные свойства координационных полимеров с *цианидными лигандами* способствовали росту исследований по их синтезу. Полимерные комплексы с цианидными мостиками образуются, например, при взаимодействии катионного комплекса металла, в котором лабильные лиганды могут быть замещены цианидом цианидного ацидо-комплекса. Схема образования полимера из комплексов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ представлена на рис. 11.18.

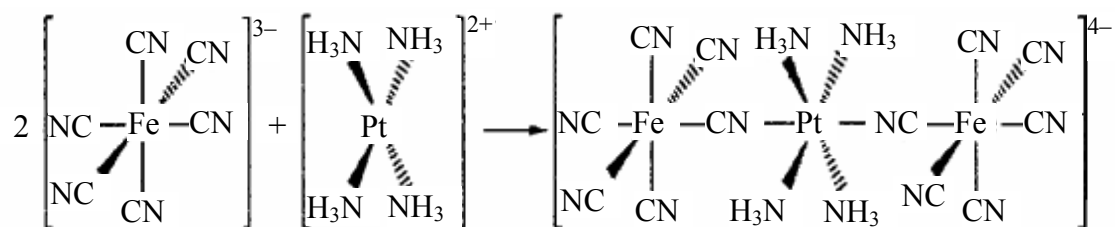


Рис. 11.18. Схема синтеза координационных полимеров с цианидными мостиками (окончание см. на с. 109)

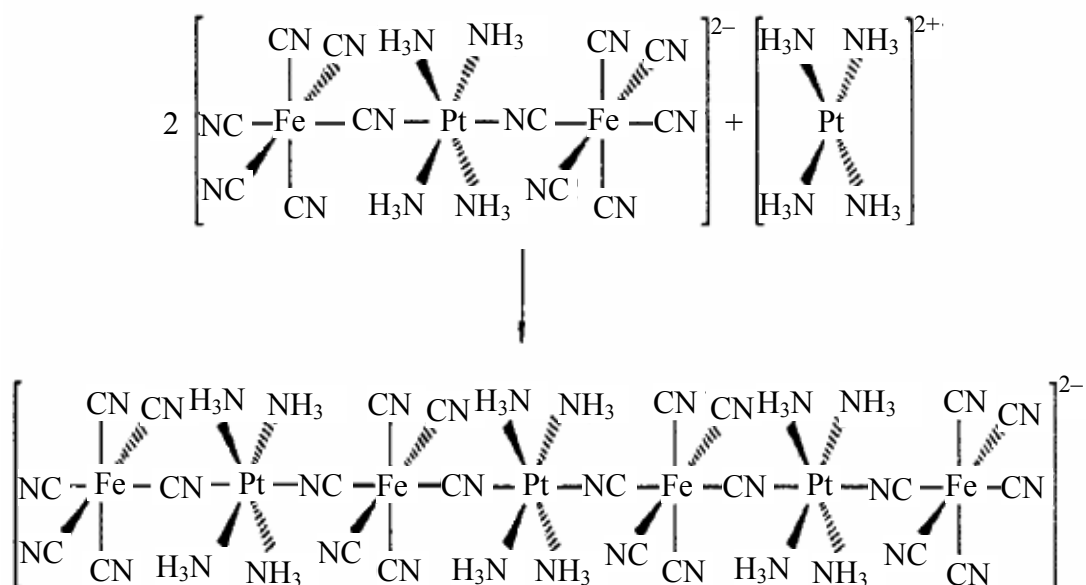


Рис. 11.18. Окончание (начало см. на с. 110)

Строение координационных полимеров, образующих разные структурные мотивы, приведено на рис. 11.19.

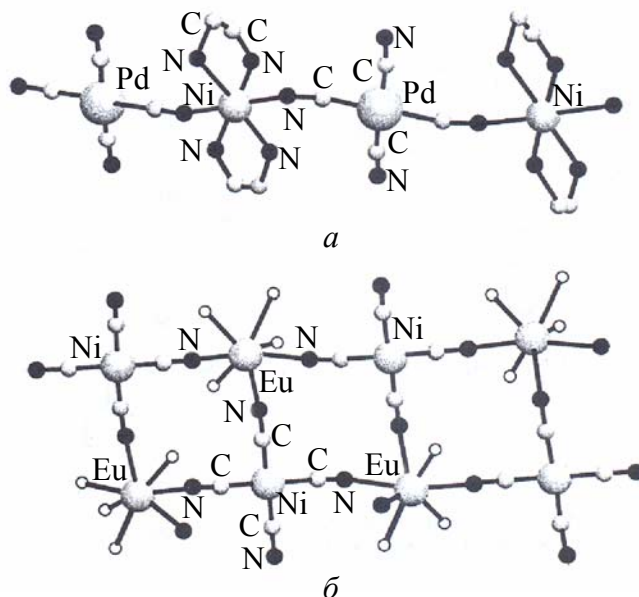


Рис. 11.19. Пространственное строение координационных полимеров:
 а – $\{\text{Ni}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4\}$, тип *лестница*; б – $\{\text{Eu}(\text{dmf})_4\text{Ni}(\text{CN})_4\}$, тип *сетка*

При взаимодействии комплексов $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ образуется линейный полимер типа *лестница*. Полимер такого же типа образуется при замене $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ на $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$. При взаимодействии комплексов $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Eu}(\text{dmf})_4(\text{CN})_2]$ образуется разветвленный полимер типа *сетка*.

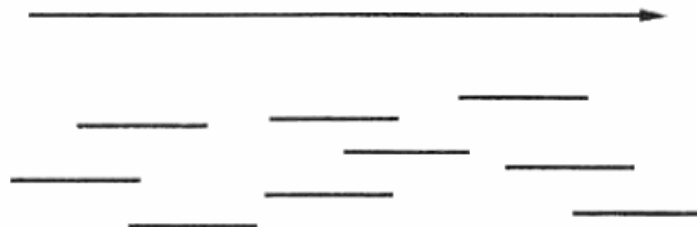
Лекция 12

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

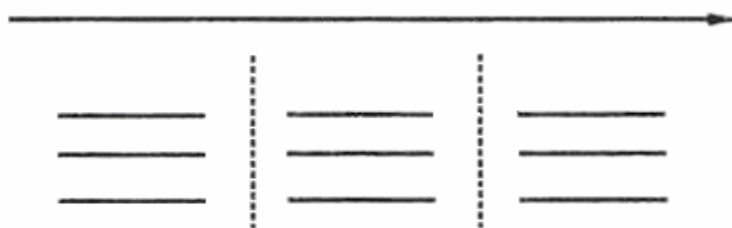
Жидкокристаллические вещества, открытые в конце XIX в., нашли сегодня широкое применение. Достаточно назвать лишь одну область их использования – рабочее вещество дисплеев, чтобы обосновать затраты на их исследование. Кроме того, применение этих веществ для образования самоструктурирующихся тонких пленок имеет не меньшее значение в молекулярной электронике.

Молекулы жидкокристаллических веществ образуют в жидком состоянии структурированные фазы (мезофазы). Жидкокристаллические вещества различают *лиомотронные*, образующиеся при растворении твердых кристаллов в растворителях, и *термомотронные*, образующиеся при плавлении твердых кристаллических веществ. Мезофазы в зависимости от структуры подразделяют на *нематики*, *смектики*, *холестерики*, *колончатые* и др. Первые две фазы характеризуются расположением линейных молекул в одном направлении. Отличаются они тем, что в нематической фазе упорядоченное расположение молекул-палочек достигается лишь в одном измерении.

В смектике имеется двумерное упорядочение, т. е. послойное расположение одинаково направленных линейных молекул:



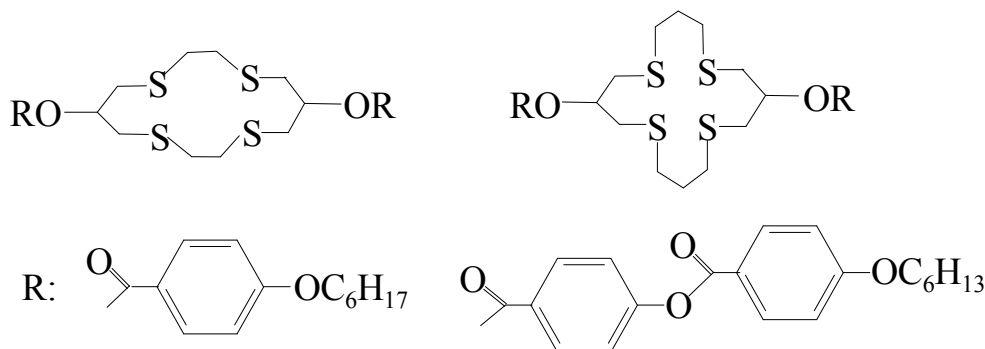
Холестерические мезофазы упорядочены в двух измерениях и характеризуются спиралевидным расположением молекул:



Молекулы жидкокристаллических веществ являются бифильными и состоят, как правило, из полярной стереохимически жесткой части и неполярной, обычно алкильной группы. Упорядоченное расположение молекул осуществляется за счет межмолекулярных взаимодействий.

Применение координационных соединений как жидкокристаллических материалов, с одной стороны, открывает новые возможности для их использования, а с другой стороны, расширяет возможности дизайна жидкокристаллических веществ для традиционных областей их применения. Жидкокристаллические вещества, являющиеся координационными соединениями металлов, называют *металломезогенами*.

Рассмотрим примеры металломезогенов разного состава и строения. Британские исследователи синтезировали бифильные лиганды, полярная часть которых состояла из тиокраун-эфиров, а неполярная часть образовывалась алкильными радикалами – гексилем или октилем эфирных групп *n*-гидроксibenзойной кислоты:



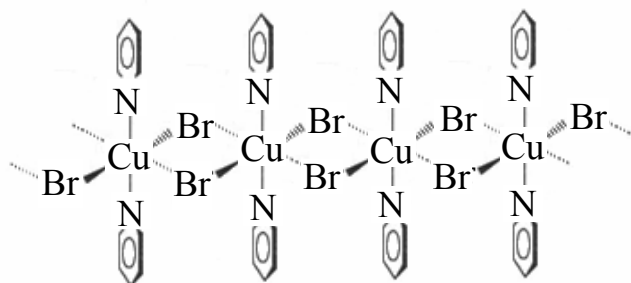
При взаимодействии комплекса $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$ в смешанном растворителе $\text{MeCN} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ с эквимольными количествами этих лигандов и перекристаллизации из смеси $\text{MeCN} - \text{Et}_2\text{O}$ образуются желтые кристаллические вещества: $[\text{Pd}\{(\text{RO})_2[14]\text{aneS}_4\}](\text{BF}_4)_2$ и $[\text{Pd}\{(\text{RO})_2[16]\text{aneS}_4\}](\text{BF}_4)_2$. При плавлении полученных комплексов, как показали наблюдения с помощью поляризационного микроскопа, в зависимости от температуры расплава образуется нематическая или смектическая мезофаза. Сами лиганды жидкокристаллических фаз не образуют.

Ученые разных стран независимо изучали способность ряда солей, состоящих из длинноцепочечных алкилпиридиниевых и алкил-аммониевых катионов и анионных тетраацидокомплексов двухвалентных металлов, образовывать мезофазы в расплаве.

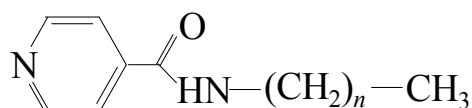
Японские и итальянские химики исследовали термотропные жидкокристаллические свойства и образование смектической мезофазы в расплавах солей: $[(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N]_2MCl_4$, $[(C_{18}H_{37})_2(CH_3)_2N]_2MCl_4$ и $[(C_{16}H_{33})(py)]_2MCl_4$ ($M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd$).

Оказалось, в частности, что соединение $[(C_{18}H_{37})_2(CH_3)_2N]_2CoCl_4$ образует при нагревании смектическую мезофазу в необычно широком температурном интервале 45–115°C. В этой фазе соединение имеет слоистую структуру, в которой чередующиеся слои получаются из анионов ацидокомплекса и гибких углеводородных цепей.

Идея дизайна термотропных жидкокристаллических веществ, исходя из одноцепочечных линейных координационных полимеров, была проверена американскими химиками. Соединение $[CuBr_2(py)_2]_n$ является полимером, в котором образование цепи обусловлено мостиковыми функциями брома:



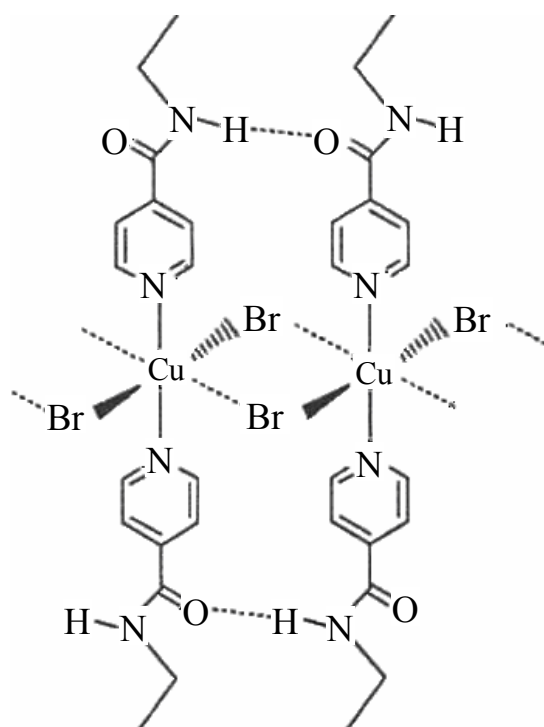
Для придания этому соединению свойств жидкокристаллических веществ авторы вместо пиридина использовали в качестве лиганда алкиламида изоникотиновой кислоты:



Исследования показали, что эта замена действительно привела к образованию соединений со свойствами жидкокристаллических веществ. Смектическая мезофаза образовывалась в расплавах соединений при значениях $n = 8-14$.

Образование мезофаз зависит от сравнительно слабых межмолекулярных взаимодействий. Поэтому свойства мезофаз очень чувствительны к составу веществ.

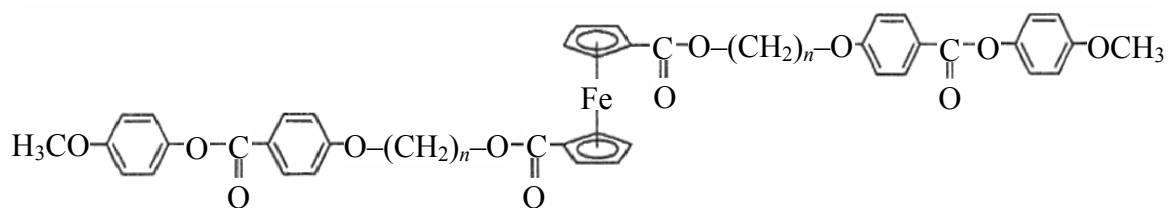
Используя разные производные изоникотиновой кислоты, авторы показали, что на образование и температурный диапазон существования мезофаз сильно влияет возможность образования межлигандных водородных связей:



Кроме того, выяснилось, что межлигандные водородные связи оказывают существенное влияние и на свойства мостиковых связей Cu–Br–Cu, воздействуя, таким образом, непосредственно на свойства координационной сферы. В частности, от межлигандных взаимодействий и общего строения алкилизоникотиновых лигандов зависит, как показали исследования ЭПР и ИК-спектров, длина мостиковых связей и величина тетрагонального искажения координационного полиэдра меди. Поэтому следует ожидать, что дизайн лигандов в подобных соединениях позволит направленно влиять на такие их свойства, как распределение спиновой плотности и магнетизм, оптические свойства, вероятность фотопереноса энергии возбуждения и др.

Японские химики исследовали жидкокристаллические свойства производных ферроцена. Эти соединения в зависимости от температуры и длины алкильной цепи образуют разные мезофазы. В частности, при разных температурах и $n = 5-12$ образуются либо нематическая, либо одна из смектических мезофаз (тип С). При $n = 11, 12$ образуется другая смектическая фаза (тип F).

Ниже приведен состав и строение производных ферроцена:



Производные ферроцена отличаются от рассмотренных выше соединений тем, что неполярный фрагмент встроен в середину молекулы мезогена. В кристаллическом состоянии это соединение имеет не S-форму, как показано выше на рисунке, а U-образную форму, в которой боковые группы ферроцена вытянуты в одну сторону.

Металломезогены, образующие колончатые мезофазы, исследованы американскими химиками. Они синтезировали и изучили мезогенные свойства разнолигандных дикарбонил- β -дикетонатных комплексов родия и иридия (рис. 12.1).

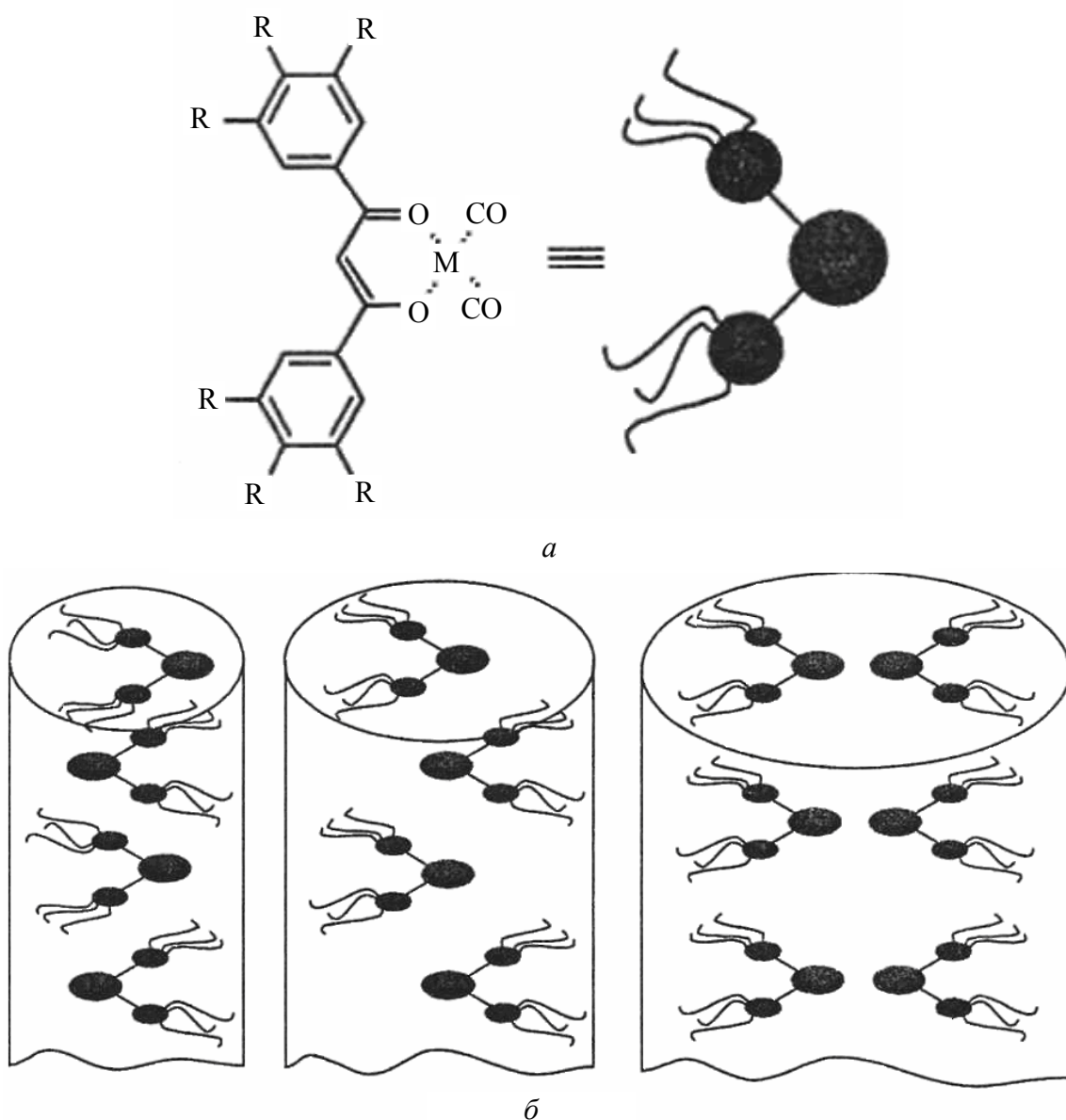


Рис. 12.1. Состав металломезогена $R = O-(CH_2)_nH$, $M = Ir, Rh$ (a) и схемы образования колончатой мезофазы при повышении температуры (б)

Оказалось, что эти соединения образуют мезофазы колончатого строения. Температурные области существования мезофаз зависят не только от длины углеводородных радикалов ($n = 4-18$, только четные значения), но и от металла. Комплексы иридия находятся в жидкокристаллическом состоянии в более широком температурном интервале, чем комплексы родия. Это подчеркивает очевидное преимущество металломезогенов по сравнению с органическими соединениями. Возможность варьирования металла без изменения общей структуры комплекса является дополнительным фактором создания жидкокристаллических веществ с заданными свойствами.

Обращают внимание низкие температуры образования и существования мезофаз: при $n = 6, 8, 10$ комплексы обоих металлов образуют мезофазы уже при температуре 0°C . При разных температурах упаковка молекул комплексов в мезофазе несколько изменяется. С повышением температуры плотность упаковки снижается (см. рис. 12.1, б).

Образование простейшей колончатой структуры (рис. 12.2, а) происходит при наложении координационных сфер соединений. Стабилизация такой структуры осуществляется соединением двух столбцов (рис. 12.2, б). Важно, чтобы алкильные радикалы взаимно заполняли пустоты, существующие в структуре а. Дальнейшее объединение структур а и б в гексагональную структуру в происходит по такому же принципу. Структурные параметры l, h, D и соотношения между ними также приведены на рис. 12.2.

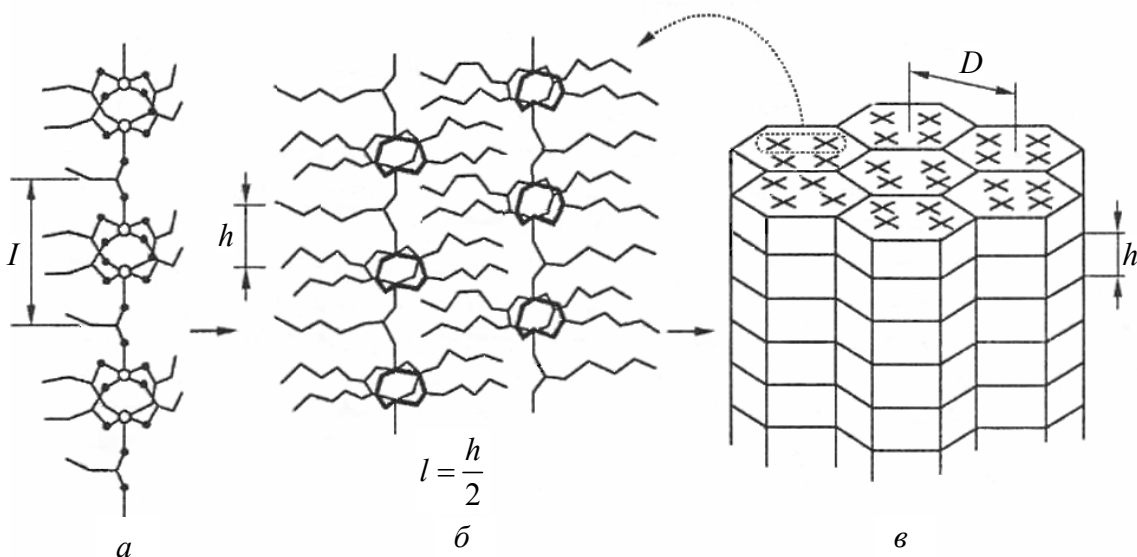


Рис. 12.2. Схема образования колончатой жидкокристаллической структуры: а – простейшая структура комплекса; б – соединение простейших структур; в – колончатая структура

Мономолекулярные и многослойные пленки. Моно- и полимолекулярные слои на твердых подложках исследуются с целью использования ультратонких (молекулярных) пленок для химической модификации электродов, для образования селективных мембран, химических сенсоров, фоторезистов, материалов молекулярной фотоники.

Ультратонкие слои сильно изменяют свойства материалов подложек. Молекулярные слои, во-первых, изменяют свойства поверхности, включая устойчивость к химическим и физическим воздействиям, гидрофильность (гидрофобность) и др. Во-вторых, структурированные ансамбли веществ на поверхности обладают уникальными свойствами, которые можно изменять подбором состава подложки и нанесенного слоя. Исследования показали, что факторами, определяющими свойства пленок, являются ориентация молекул, их распределение и подвижность на поверхности.

Особенно специфичны реакции, проходящие на поверхности пористых материалов. Наряду с составом и химическими свойствами адсорбатов и сорбента исключительную роль могут играть размеры и форма пор. Геометрия пор, в которой происходят химические процессы, создает специфическую среду для реакций и определяет все их стадии и параметры, а именно: состав продуктов и их выход, скорость и условия протекания реакций. Важнейшим свойством является также морфология сорбента.

Дизайн поверхностей, селективно связывающих молекулы веществ, – одна из интенсивно разрабатываемых проблем.

Группа важных вопросов связана с дизайном поверхностей, сенсибилизирующих воздействие видимого света на полупроводниковые материалы. Это достигается выбором поглощающего в видимой области координационного соединения, которое должно при взаимодействии с материалом подложки образовать такую систему энергетических уровней в комплексе сорбент – адсорбат, чтобы квант видимого света мог перевести электрон полупроводника в зону проводимости. Решение этих проблем позволило бы создать искусственные фотосинтетические системы и технологии консервации и использования солнечной энергии.

Пленочные материалы применяют для изготовления оптических и электротехнических деталей современной молекулярной электроники. При синтезе сверхтонких пленок (субмикронные толщины) необходимо регулировать не только их состав, но и толщину, и взаимную ориентацию молекул.

Подобно липидным бислоям влиять на двумерную структуру адсорбционного слоя можно варьированием состава (природы) компонентов. Структура слоя зависит от состава подложки, условий его образования, т. е. температуры, скорости и техники нанесения слоя на подложку. Для нанесения мономолекулярных слоев обычно используется метод Лэнгмюра – Блоджетт, что и дает название полученным таким способом пленкам.

Особое место среди методов создания структурированных пленок на твердой поверхности занимает химическая модификация (функционализация).

Реакции самосборки также успешно применяются для синтеза супрамолекулярных координационных соединений в виде мономолекулярных или многослойных пленок. Реакции самосборки проводят в этом случае на специально подобранных материалах – подкладках. В качестве подкладок могут быть металлы, керамика, полимеры, стекло.

Один из методов синтеза многослойных пленок основан на постепенном нанесении на подложку одного молекулярного слоя за другим. При синтезе пленки, например, на алюминиевой подложке на первом этапе (рис. 12.3, *а*) можно использовать карбоновые кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ($n = 6-18$), соль – додецилсульфат, 3,4-диалкоксибензойные кислоты $\text{C}_6\text{H}_4((\text{CH}_2)_n\text{COOH})_2$ ($n = 12, 15, 16$) и др. Затем на нее наносят слой бифильного реагента (им могут быть те же карбоновые кислоты), который гидрофобной частью связывается с подложкой, оставляя гидрофильную комплексообразующую часть свободной (рис. 12.3, *б*). На третьей стадии гидрофильную пленку контактируют с раствором соли или комплекса металла. Последний, взаимодействуя с донорными группами закрепленных на подложке лигандов, переходит из раствора в пленку, образуя металлсодержащий слой (рис. 12.3, *в*). Затем пленку контактируют с раствором лиганда. При этом лиганд образует новый слой, присоединяясь к закрепленным атомам металла (рис. 12.3, *г*) и т. д. В рассмотренном примере слои соединены координационной связью.

Для синтеза пленки на кремнеземе используют другие реакции. Поскольку на поверхности кремнезема имеются гидроксильные группы, их используют для ковалентного связывания молекул наносимого слоя. Как и в предыдущем примере, синтез проводят в несколько стадий. Рассмотрим реакции образования цирконийалкилфосфатного слоя.

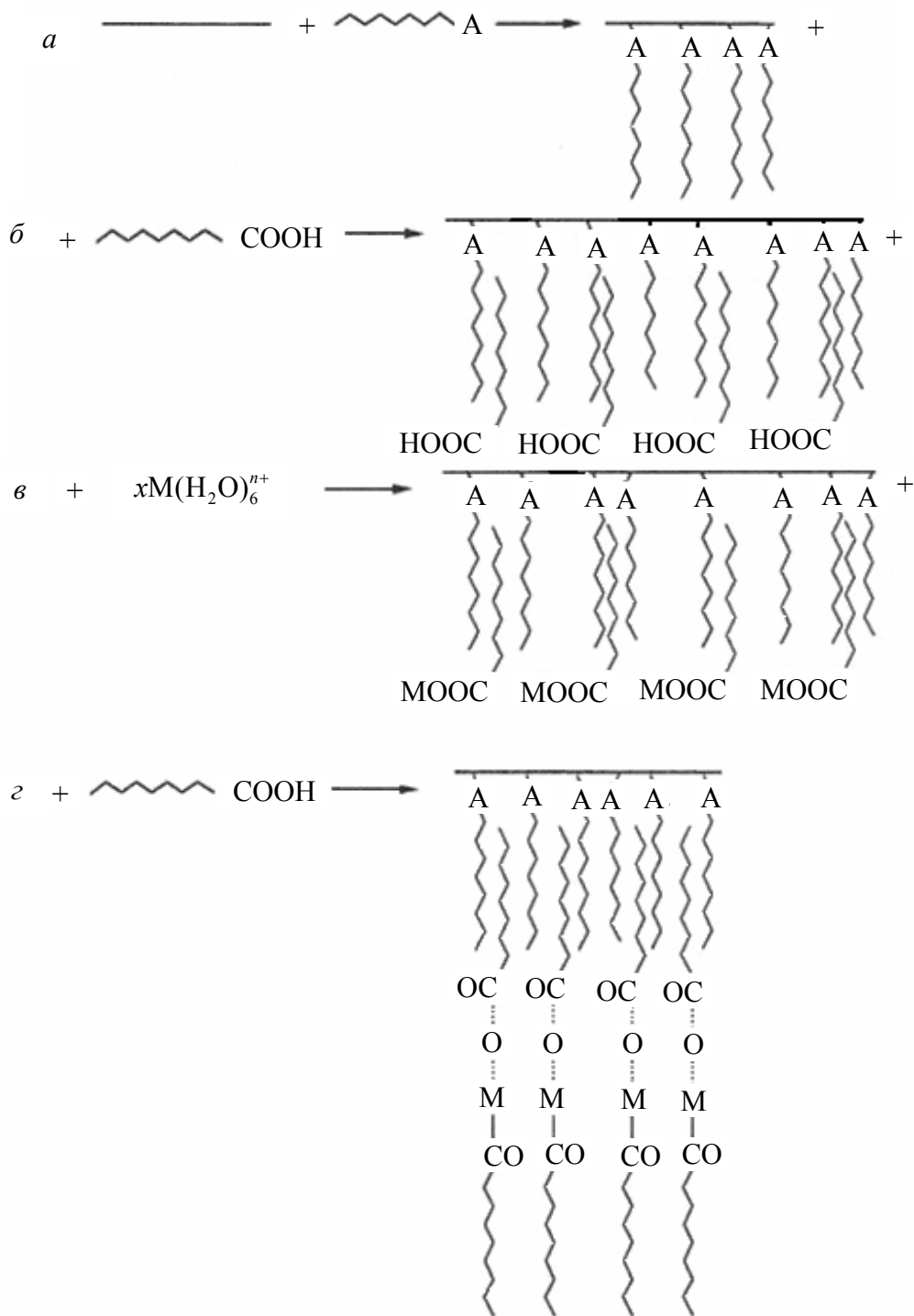


Рис. 12.3. Общая схема синтеза поверхностных пленок:
 a – создание слоя на подложке; $б$ – создание гидрофильного слоя;
 $в$ – создание металлсодержащего слоя; $г$ – создание нового слоя

Сначала проводят реакцию присоединения молекул алкилфосфорной кислоты. Затем полученную пленку обрабатывают раствором

соли цирконила и после этого – раствором алкилдифосфорной кислоты. Добавление алкилдифосфорной кислоты обеспечивает возможность наращивания толщины пленки за счет повторения реакций комплексообразования. Поверхность пленки в этом случае является гидрофильной и способной дальше связывать металлы или кислоты. Использование алкилфосфорной кислоты гидрофобизует поверхность и делает невозможным продолжение реакций комплексообразования (рис. 12.4). Применение находят оба рассмотренных варианта.

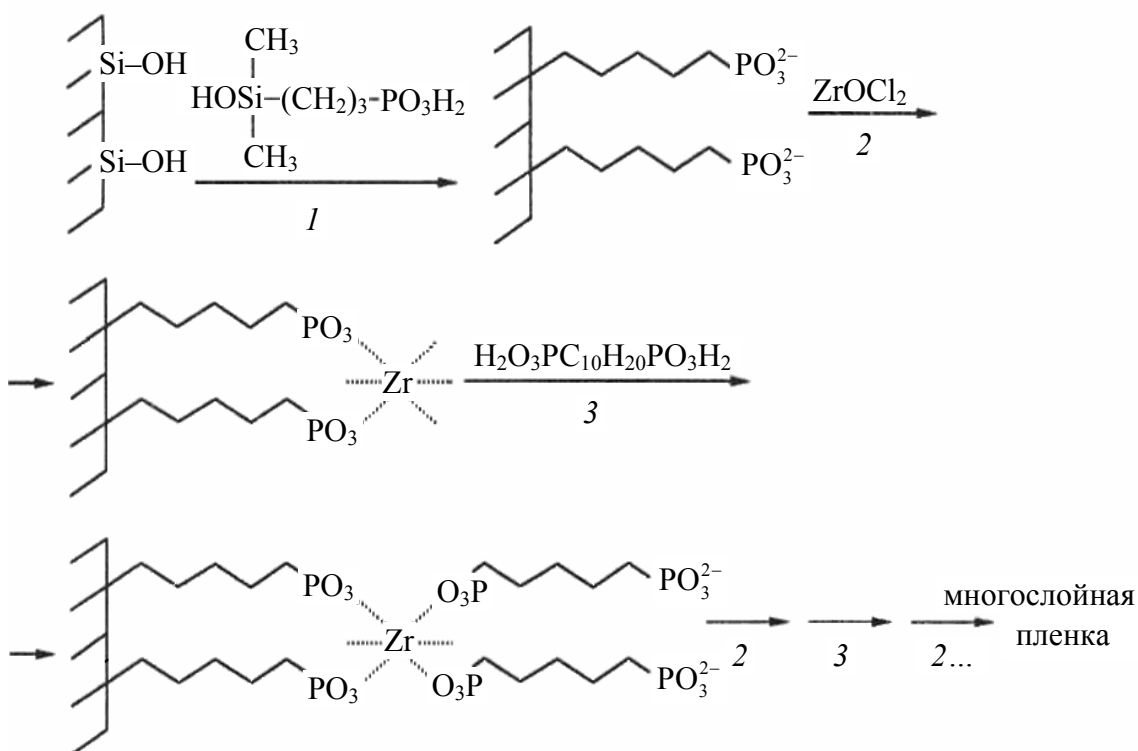


Рис. 12.4. Схема получения многослойной пленки:
1–3 – стадии процесса

В другом примере слои образуются по реакции самосборки, в которой участвуют лиганды, состоящие из β, δ -дизамещенного порфиринового макроцикла и ионов палладия. Боковыми заместителями в порфирине являются пиридин (лиганд обозначается TRyP) или карбоновая кислота (лиганд обозначается TCPP). Для образования первого слоя на подложку наносят растворы соли палладия и лиганда TRyP в эквимольных соотношениях. В результате реакции самосборки на подкладке образуется мономолекулярный слой, состоящий из координационного полимера PdTRyP (рис. 12.5).

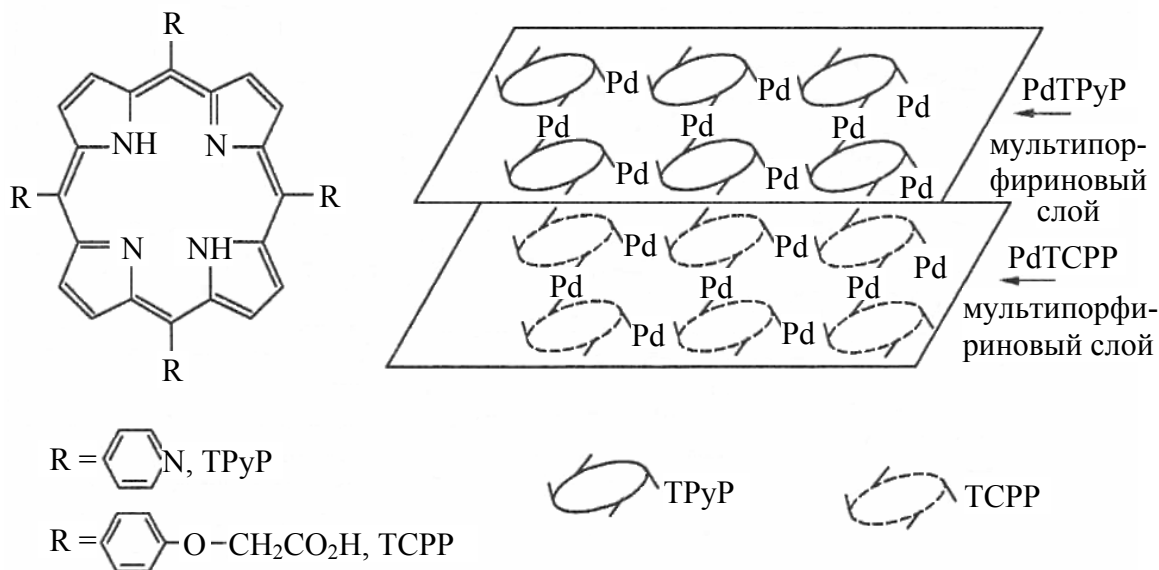


Рис. 12.5. Структура слоев, образованных полимерными координационными соединениями PdTPyP и PdTCPP

После промывки на полученный слой наносят растворы соли палладия и лиганда TCPP в эквимольных соотношениях. Снова проходит реакция самосборки с образованием второго слоя, состоящего из координационного полимера состава PdTCPP. Описанную процедуру можно повторить до образования многослойной пленки требуемого состава.

Координационные соединения на поверхности твердых тел. Существует множество природных и синтетических материалов с высокоразвитой поверхностью, содержащих на поверхности функциональные группы с разными донорными атомами. Интенсивно исследуются реакции комплексообразования и свойства комплексов на поверхности таких веществ.

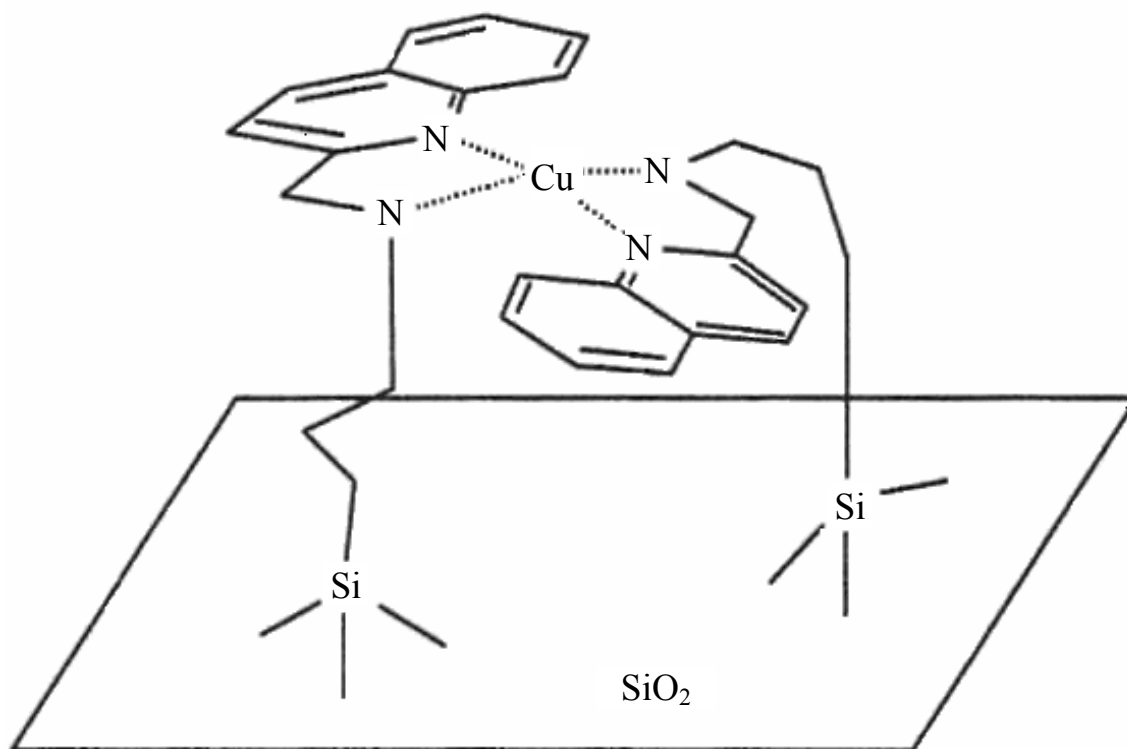
Большой интерес исследователей к пористым и высокодисперсным материалам объясняется тем, что они применяются в самых разных областях: как сорбенты для выделения и разделения металлов, катализаторы разных типов, элементы сенсоров, фотопреобразователи энергии и др.

Новое направление в материаловедении – **функциональные материалы**, возникшее на стыке разных разделов химии, содержит разные аспекты дизайна и синтеза материалов нового поколения, которые предназначены для решения современных задач науки и техники. Среди функциональных материалов значительное место занимают пористые материалы с функционализированными

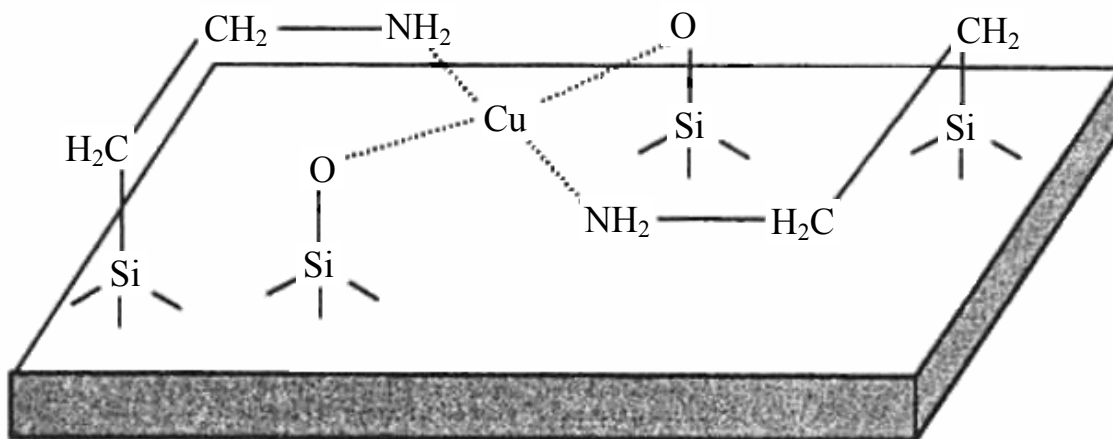
поверхностями. Цель функционализации – создать на поверхности пор функциональные группы, способные селективно образовывать комплексы с металлами и органическими молекулами. Комплексы на поверхности твердого тела проявляют не такие свойства как в растворах или в кристаллическом состоянии и должны быть отдельно исследованы.

Прохождение химических реакций на поверхности имеет свои особенности. Для многих кремнезёмов с ковалентно закрепленными лигандами установлено образование лишь комплексов состава $M : L = 1 : 2$.

Схема строения координационной сферы меди с привитыми на поверхности кремнезёма 2-этиламинохинолином приведена для примера ниже:



Функциональные группы носителя, например группы кремнезёма, могут дополнять координационную сферу комплекса. Установлено, что разнолигандный комплекс, в координационную сферу которого, наряду с привитым на поверхности алкиламином, входят также функциональные группы кремнезёма, образуется при взаимодействии неводных растворов $Cu(BF_4)_2$ с кремнезёмом, модифицированным алкиламином:



Таким образом на поверхности носителя за счет его функциональных групп образуются координационные соединения, которые в дальнейшем будут определять свойства поверхности.

Лекция 13

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные соединения в аналитической химии. Комплексные соединения нашли широкое применение в аналитической химии для качественного открытия элементов и количественного их определения, а также для разделения элементов.

При действии водного раствора аммиака на смесь различных солей большинство катионов количественно осаждаются в виде гидроксидов. Ионы меди, серебра, цинка, никеля и кобальта образуют хорошо растворимые соединения, содержащие комплексные ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Некоторые комплексные аммиакаты характеризуются интенсивной окраской и могут использоваться для количественного определения элементов. Например, для определения меди на раствор смеси солей, содержащих бесцветные ионы или дающих нерастворимые гидроксиды, действуют раствором аммиака. Осадок отфильтровывают и в фильтрате, окрашенном в голубой цвет ионом $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, колориметрическим методом определяют количество меди. Интенсивной синей окраской обладает также комплекс меди с этаноламином $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4]^{2+}$. Образуется он при действии избытка этаноламина на раствор солей меди и применяется в колориметрическом анализе. Из других неорганических реактивов следует упомянуть: реактив на ионы калия – $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, реактив на ионы железа (II) – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, реактив на ионы цинка – $(\text{NH}_3)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ и т. д.

Большое значение для количественных определений ионов металлов имеют внутрикомплексные соединения. Они гидролитически весьма устойчивы, почти не диссоциируют на ионы, часто имеют интенсивную окраску.

Комплексоны (например, трилон-Б) дают исключительно устойчивые комплексные соединения. Они растворяют такие малорастворимые в воде соли, как оксалат кальция, сульфат бария и др. Трилон-Б используют для количественного определения катионов металлов титрованием. Комплексоны применяют также и для определения анионов, дающих нерастворимые осадки с ионами металлов, что позволяет рассчитать количество анионов.

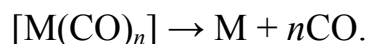
Комплексные соединения при получении гальванических покрытий. При использовании растворов простых солей гальванические покрытия получают в крупнокристаллическом виде, имеют плохое сцепление и осыпаются. К тому же при осаждении некоторых металлов, например при покрытии железа медью, частично протекает химическая реакция замещения $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$, ухудшающая качество покрытия. При использовании растворов комплексов получают плотные мелкокристаллические гальванические покрытия.

Часто для получения гальванических покрытий применяются цианидные электролиты, содержащие наряду с цианидами щелочных металлов такие комплексные соли, как $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$, $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$.

Вследствие ядовитости цианидных электролитов в настоящее время их стараются заменять. Например, для омеднения начинают использовать электролиты, содержащие этаноламиновый комплекс меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4]^{2+}$.

Получение металлов. Комплексные соединения часто применяют при электролитическом получении металлов. Например, при получении алюминия электролизом электролитом является расплав смеси Al_2O_3 и криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$; при получении ниобия, тантала, тория и магния используют расплавы комплексных солей $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$, $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$, $\text{K}[\text{ThF}_5]$, $\text{K}[\text{MgCl}_3]$. Эти соли по сравнению с простыми солями менее летучи, более устойчивы и не так сильно подвергаются гидролизу парами воды.

При получении порошков металлов высокой степени чистоты (хром, молибден, вольфрам, рений, железо, никель и др.) применяют их карбонильные комплексы, которые при нагревании разлагаются с образованием металлов:



Поскольку эта реакция происходит в газовой фазе при температуре, меньшей температуры плавления металлов, то они выделяются в виде мелкодисперсных порошков.

Для получения чистых щелочных металлов используют их комплексы с краун-эфирами.

С целью разделения лантаноидов раньше применяли фракционную кристаллизацию комплексных нитратов и сульфатов. В последнее десятилетие используют экстракционный и ионообменный способы. При разделении лантаноидов на ионообменных смолах применяют

элюенты, содержащие такие лиганды, как цитрат-, тартрат-, сульфосалицилат-, ацетилацетонат-, нитрилотриацетат-, этилендиаминтетраацетат-ионы и др. При промывке ионообменника с сорбированными лантаноидами растворами, содержащими определенные лиганды, из-за различной устойчивости комплексов лантаноидов с этими реагентами происходит раздельная десорбция элементов.

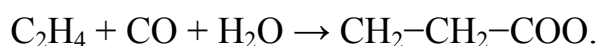
Комплексные соединения при защите металлов от коррозии. Большое значение имеет комплексообразование при защите металлов от коррозии. Наличие в растворе веществ, дающих с продуктами коррозии растворимые или нерастворимые вещества, оказывает большое влияние на коррозионный процесс, ускоряя или замедляя его.

Образование стойких и нерастворимых комплексных соединений, обладающих хорошей адгезией к металлу, резко замедляет коррозионный процесс.

Одним из распространенных замедлителей атмосферной коррозии и коррозии в нейтральных водных растворах является бензоат натрия C_6H_5COONa . При хранении стали в растворах бензоата натрия на поверхности железа образуется невидимая глазом защитная пленка гексабензоата железа(III) $[Fe(C_6H_5COOH)_6](OH)_3$. Наличие такой пленки можно доказать электронографическим методом.

Координационные соединения в органическом синтезе и каталитических реакциях. Комплексные гидриды $Li[AlH_4]$, $Na[BH_4]$ широко применяют в органическом синтезе в качестве восстановителей.

Комплекс $H[Co(CO)_4]$ используют при получении карбоновых кислот и их производных из олефинов:



В качестве катализаторов применяют и другие поликарбонилметаллы.

Фталоцианины проявляют каталитическую активность в разных реакциях, например при разложении пероксида водорода, муравьиной кислоты, окислении углеводородов и др.

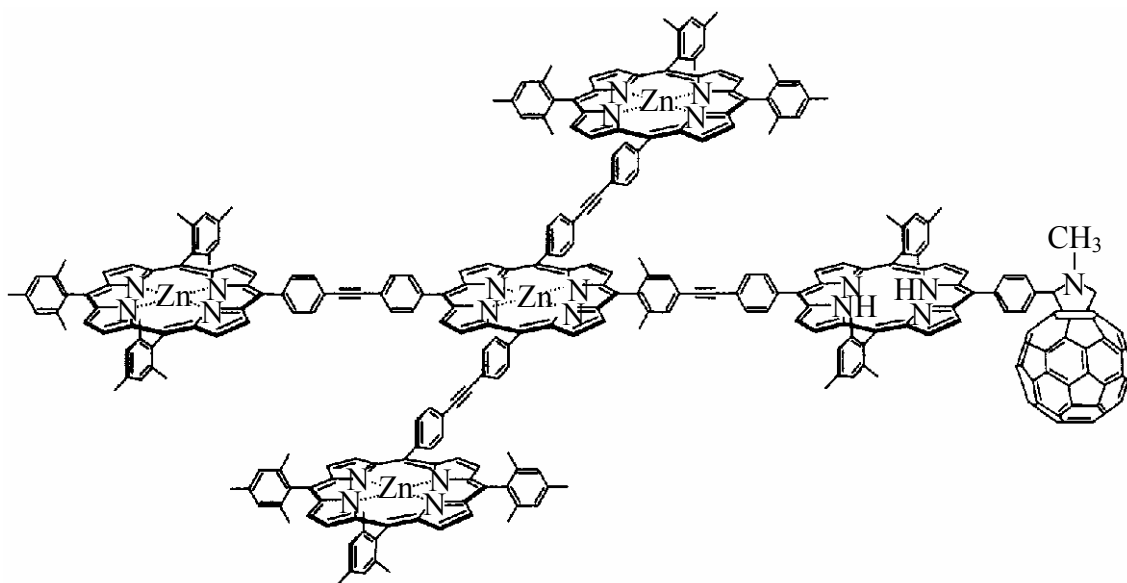
Роль комплексных соединений в жизни растений и животных. В организме животных и растений комплексные соединения выполняют самые разнообразные функции: накопление и перемещение различных веществ и энергии; обмен и блокирование функциональных групп; участие в окислительно-восстановительных реакциях; образование и расщепление химических связей.

Прежде всего следует сказать о хлорофилле и гемоглобине. Растения содержат несколько видов молекул хлорофилла. Гемоглобин

состоит из белка глобина и окрашенного соединения, называемого гемом. Между структурно-составляющими хлорофилла и гемоглобина существует большое сходство. Атомом-комплексобразователем в хлорофилле является магний, а в гемоглобине – железо. Железо, как известно, сравнительно легко меняет степень окисления. Этим и объясняется способность гемоглобина легко координироваться с кислородом и отдавать его тканям.

Координационные соединения в новых технологиях. В последние годы химические соединения становятся самостоятельным техническим изделием – магнитом, ячейкой памяти, диодом, транзистором и т. д. Но в отличие от привычных макроскопических изделий они имеют молекулярные размеры.

В фотохимических технологиях используется сложное соединение, которое состоит из четырех комплексов цинка с порфирином, соединенных между собой дифенилацетиленовыми мостиками:

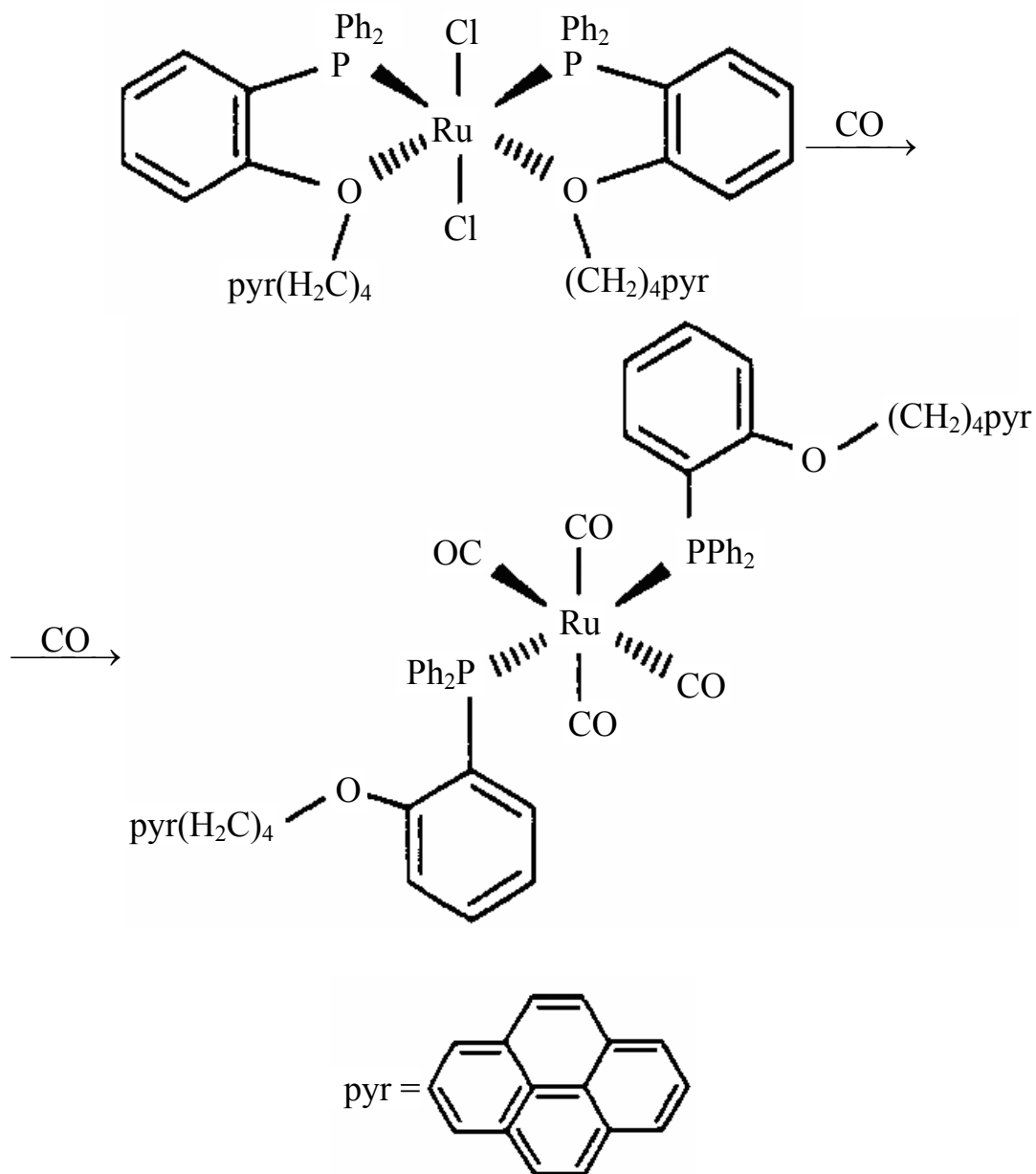


Связанные между собой комплексы являются донорной частью ($ZnPorph_4$), которая, поглощая свет, ионизируется с переносом электрона сначала на мостиковый фрагмент не связанного в комплекс порфирина (Porph) и дальше на акцепторный фрагмент фуллерена (C_{60}).

Комплексные соединения широко используются при получении жидких кристаллов, люминофоров, моно- и полимолекулярных пленок с определенными свойствами, различных сенсоров и др. Так, одним из интересных и перспективных направлений современных сенсорных технологий является распознавание запахов и вкусов, т. е. придание сенсорам органолептических свойств. Это достигается од-

новременным использованием нескольких сенсоров с микропроцессорной обработкой сигнала.

Синтезированы комплексы, чувствительные к CO. Примером может служить взаимодействие комплекса Ru (II) с оксидом углерода (II):



Люминофором в этих комплексах является пирен. Комплекс без координированных молекул CO имеет люминесценцию цвета синего индиго. После присоединения молекул CO цвет люминесценции становится сине-зеленым, что используется в датчиках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кукушкин, Ю. Н. Химия координационных соединений / Ю. Н. Кукушкин. – М.: Высшая школа, 1985. – 455 с.
2. Координационная химия: учеб. пособие / В. В. Скопенко [и др.]. – М.: Академкнига, 2007. – 488 с.
3. Гринберг, А. А. Введение в химию комплексных соединений / А. А. Гринберг. – 4-е изд., исп. – Л.: Химия, 1971. – 631 с.
4. Кукушкин, В. Ю. Теория и практика синтеза координационных соединений / В. Ю. Кукушкин, Ю. Н. Кукушкин; под ред. Н. М. Жаворонкова. – Л.: Наука, 1990. – 260 с.
5. Дятлова, Н. М. Комплексоны / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, Р. П. Ластовский; под ред. М. Ластовского. – М.: Химия, 1970. – 417 с.
6. Берсукер, И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений: Введение в теорию / И. Б. Берсукер. – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1986. – 288 с.
7. Макашев, Ю. А. Соединения в квадратных скобках / Ю. А. Макашев, В. М. Замяткина. – Л.: Химия, 1976. – 216 с.
8. Кукушкин, Ю. Н. Соединения высшего порядка / Ю. Н. Кукушкин. – Л.: Химия, 1991. – 112 с.
9. Комплексные соединения: метод. указания по курсу «Общая и неорганическая химия» для студентов специальности «Технология электрохимических производств» / сост. Л. Н. Новикова, В. Б. Дроздович, И. Г. Гунько. – Минск: БГТУ, 1993. – 30 с.
10. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.
11. Гликина, Ф. Б. Химия комплексных соединений / Ф. Б. Гликина, Н. Г. Ключников. – М.: Просвещение, 1972. – 167 с.
12. Костромина, Н. А. Химия координационных соединений / Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик; под ред. Н. А. Костроминой. – М.: Высшая школа, 1990. – 431 с.
13. Бек, М. Исследование комплексообразования новейшими методами / М. Бек, И. Надьпал. – М.: Мир, 1989. – 408 с.
14. Пешкова, В. М. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии / В. М. Пешкова, М. И. Громова. – М.: Высшая школа, 1976. – 279 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Лекция 1. Комплексные соединения. Комплексообразователь. Лиганды, их классификация, дентатность. Координационное число атома-комплексообразователя (иона-комплексообразователя)	4
Лекция 2. Номенклатура комплексных соединений	11
Лекция 3. Типы координационных соединений. Классификация	15
Лекция 4. Изомерия комплексных соединений	20
Лекция 5. Лиганды комплексных соединений	25
Лекция 6. Комплексные соединения с разными координационными числами	38
Лекция 7. Химическая связь в координационных соединениях	43
Лекция 8. Химическая связь. Теория кристаллического поля	51
Лекция 9. Химическая связь. Метод молекулярных орбиталей	60
Лекция 10. Равновесия в растворах комплексных электролитов ...	66
Лекция 11. Условия разрушения и образования комплексных соединений	87
Лекция 12. Жидкие кристаллы	110
Лекция 13. Применение комплексных соединений	123
Литература	128

Учебное издание

Ашуйко Валерий Аркадьевич

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Курс лекций

Редактор *Е. С. Ватеичкина*

Компьютерная верстка *Д. В. Чернушевич*

Учреждение образования

«Белорусский государственный технологический университет». 220006. Минск, Свердлова, 13а.

ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.