

Министерство образования и науки Российской  
Федерации

Кемеровский технологический институт пищевой  
промышленности

М.И. Гельфман, В.П. Юстратов

# **НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

## **Комплексные соединения**

Учебное пособие

Кемерово 2004

ББК 24.12

1090

УДК: 541.9

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Кемеровского технологического института пищевой промышленности

Рецензенты: - зав. кафедрой химии и технологии неорганических

веществ КузГТУ, д-р хим. наук, проф. Т.Г. Черкасова

- доцент кафедры общей и неорганической химии Кемеровского государственного университета А.И.Мохов

Гельфман М.И., Юстратов В.П.

Неорганическая химия. Комплексные соединения: Учебное пособие. – Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. – Кемерово, 2004. – 112 с.

ISBN 5-89289-209-3

В данном пособии рассматриваются основы координационной химии, природа химической связи в комплексных соединениях, их строение и реакционная способность, закономерности образования и основные свойства. Пособие предназначено для студентов технологических направлений и специальностей.

Ил. – 29, табл. – 6, библиогр. назв. – 8

$$H \frac{1704000000}{У50(03) - 04}$$

## Предисловие

Комплексные (координационные) соединения представляют собой обширный класс химических веществ, количество которых значительно превышает число обычных, "простых" неорганических соединений.

Знание строения и свойств комплексных соединений, закономерности их образования позволяют ориентироваться в вопросах природы химической связи, теории растворов, стереохимии неорганических веществ.

Практическое значение комплексных соединений трудно переоценить. Приведем лишь некоторые примеры:

1. Комплексные соединения входят в состав важнейших биологически активных и лекарственных веществ: гемоглобина (комплекс железа), хлорофилла (комплекс магния), инсулина (комплекс цинка), витамина В12 (комплекс кобальта), ряда противораковых препаратов (комплексы платины).
2. В органическом синтезе многие комплексные соединения являются катализаторами или промежуточными продуктами (соединения ртути в реакции Кучерова, комплекс титана при полимеризации олефинов, соединения меди при окислении углеводов и т.д.).
3. В металлургии комплексные соединения используются для получения и очистки металлов.
4. Комплексные соединения широко применяются в качестве реактивов при качественном и количественном анализе.

Настоящее пособие состоит из 8 глав.

В главе 1 изложены основы теории комплексных соединений, дана их классификация и номенклатура.

Глава 2 посвящена изомерии, которая очень широко распространена среди комплексных соединений.

В главе 3 подробно рассматривается природа химической связи в комплексных соединениях.

Закономерности взаимного влияния лигандов, которые позволяют предсказывать направление реакций с участием комплексных соединений, описаны в главе 4.

Свойствам комплексных соединений в растворах: кислотно-основным, окислительно-восстановительным и устойчивости посвящены главы 5-7.

В последней главе 8 дан анализ физико-химических методов, применяемых для исследований комплексных соединений.

Каждая глава заканчивается вопросами для самоконтроля и перечнем знаний и умений, которые студент должен получить при изучении данной главы.

Мы надеемся, что предлагаемое пособие будет полезным не только для студентов-технологов при изучении химических дисциплин, но и для аспирантов.

# Глава 1. Координационная теория Вернера

## 1.1. Координационные соединения

Состав многих химических соединений объясняется с позиций теории валентности, например:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$  и т.д. Такие соединения можно назвать *простыми* или *соединениями низшего порядка*.

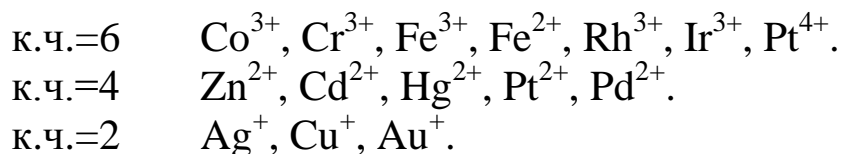
Однако образование других соединений, а их большинство, невозможно понять исходя из представлений о валентности. Они как бы составлены из двух или нескольких простых соединений. Они называются *соединениями высшего порядка* или *комплексными, координационными соединениями*. Примеры координационных соединений:  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ ,  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ ,  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ .

Приведенные эмпирические формулы характеризуют состав комплексных соединений, но ничего не говорят об их строении. В 1893 г швейцарский химик Альфред Вернер предложил теорию строения координационных соединений. Эта теория получила название *координационной теории*.

## 1.2. Основные понятия координационной теории

1. Центром любого координационного соединения является *центральный атом* или *комплексообразователь*. Обычно в качестве центрального атома выступает положительный ион металла, чаще всего, переходного металла.
2. Частицы, непосредственно связанные с центральным атомом, называются *лигандами*. Лигандами обычно являются анионы или нейтральные молекулы.
3. Центральный атом может образовывать с лигандами определенное число химических связей. Оно называется *координационным числом (к.ч.)*.

Приведем наиболее часто встречающиеся значения координационных чисел, характерных для некоторых комплексообразователей:



4. Число связей, которые данный лиганд может образовывать с центральным атомом, называется его *координационной емкостью* или *дентатностью*.

Существуют лиганды монодентатные ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и др), бидентатные ( $\text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), тридентатные ( $\text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$ ) и т.д.

5. Центральный атом вместе со всеми лигандами образуют *внутреннюю координационную сферу*.

Следует иметь в виду, что при формировании внутренней сферы координационное число центрального атома насыщается, прежде всего, за счет нейтральных лигандов, а если их не хватает, оставшиеся вакансии заполняются анионами.

При составлении координационных формул частицы, входящие в состав внутренней сферы, принято заключать в квадратные скобки.

Рассмотрим комплексные соединения, эмпирические формулы которых были приведены выше

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ . Центральный атом – кобальт (+3).

Координационное число равно 6.

Внутренняя сфера  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$

$\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ . Центральный атом – ион  $\text{Ag}^+$ .

Координационное число равно 2.

Внутренняя сфера  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$

$\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ . Центральный атом – ион  $\text{Fe}^{3+}$ .

Координационное число равно 6. Комплекс не содержит нейтральных молекул (ведь в водном растворе  $\text{KCN}$  полностью распадается на ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{CN}^-$ ). Таким образом все шесть лигандов в этом соединении – анионы  $\text{CN}^-$ . Внутренняя сфера  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$  Центральный атом – платина (+4).

Координационное число равно 6. Все лиганды – ионы Cl<sup>-</sup>. Внутренняя сфера [PtCl<sub>6</sub>]

CoCl<sub>3</sub>·3NH<sub>3</sub>. Центральный атом – кобальт (+3).

Координационное число равно 6, но в составе комплекса только три нейтральных молекулы.

Внутренняя сфера [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]

PdCl<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>. Центральный атом – палладий (+2).

Координационное число равно 4. В состав комплекса входят лишь две молекулы NH<sub>3</sub>. Внутренняя сфера [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].

6. Заряд внутренней сферы равен алгебраической сумме степени окисления центрального атома и зарядов всех лигандов.

В рассматриваемых соединениях:



7. В тех случаях, когда заряд внутренней сферы не равен нулю, в соединении имеется *внешняя координационная сфера*, заряд которой нейтрализует заряд внутренней сферы.

Итак, строение рассматриваемых соединений описывается следующими координационными формулами:



## 1.3. Классификация координационных соединений

Многочисленные комплексные соединения могут быть классифицированы по разным признакам.

### I. В зависимости от заряда внутренней сферы

- а) Соединения, в которых заряд внутренней сферы положителен, называют *комплексными катионами*.

- б) Если заряд внутренней сферы отрицателен, соединения называются *комплексными анионами*.
- в) В тех случаях, когда внутренняя сфера нейтральна, мы имеем дело с *комплексами-неэлектролитами*.

## **II. В зависимости от природы лигандов**

- а) Комплексы типа двойных солей – ацидокомплексы, в которых все лиганды являются анионами (ацидолигандами):  $K_2[PtCl_4]$ ,  $Na_3[Cr(NCS)_6]$ .
- б) Комплексы с азотсодержащими лигандами:  
- аммиаком – аммиакаты  
- органическими аминами – аминаты
- в) Комплексы с кислородсодержащими лигандами:  
- водой – аквакомплексы  
- гидроксид-ионами – гидроксокомплексы  
- спиртами – алкоголяты  
- эфирами - эфираты
- г) Комплексы с фосфорсодержащими лигандами:  
- органическими фосфинами  $PR_3$   
- органическими фосфитами  $P(OR)_3$
- е) Комплексы с ненасыщенными лигандами:  
- оксидом углерода – карбонильные комплексы  
- этиленом и его производными  
- ацетиленом и его производными  
- ароматическими соединениями
- ж) Гидридные комплексы, в которых лигандом является гидрид-ион  $H^-$
- з) Комплексы с циклическими бидентатными (полидентатными) лигандами – хелатные соединения (от англ. *chelate* – клешня).

Следует отметить, что во внутренней сфере комплекса, как правило, находятся лиганды разной природы.

## **III. В зависимости от геометрической конфигурации комплекса**

- а) Линейные комплексы  
б) Тетраэдрические комплексы  
в) Плоскоквадратные комплексы  
г) Октаэдрические комплексы

Как мы увидим дальше, геометрическая конфигурация комплекса зависит от электронной структуры центрального атома и



типа гибридизации электронных орбиталей при образовании комплекса.

**IV.** В составе комплекса могут находиться один, два или несколько ионов металла. В зависимости от этого комплексы бывают **одноядерные, биядерные и многоядерные.**

Биядерные комплексы могут различаться по своему составу и строению:

а) Каждый ион металла образует отдельную координационную сферу.

При этом возможны два случая:

- один ион входит в состав комплексного катиона, а другой – в состав комплексного аниона, например:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$
- оба иона находятся в составе комплексов – неэлектролитов  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4] \cdot [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$ . Такие комплексы называются *молекулярными*.

б) Оба иона металла находятся в составе одной координационной сферы.

Характер связей и в данном случае может быть различным:

- ионы металла связаны между собой с помощью мостиков, например:  $\left[ \begin{array}{ccccc} \text{NH}_3 & & \text{SCN} & & \text{NH}_3 \\ & \text{Pt} & & \text{Pt} & \\ \text{NH}_3 & & \text{SCN} & & \text{NH}_3 \end{array} \right]^{4+}$ . Такие комплексы называются *мостиковыми*.
- ионы связаны между собой непосредственно за счет связей металл-металл. Такой вид связи имеет место в *кластерных* соединениях (от англ. cluster- скопление, гроздь)

## **1.4. Номенклатура координационных соединений**

Применяемая обычно номенклатура основана на рекомендациях Комитета по номенклатуре неорганических соединений Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC).

В формулах комплексов на первом месте слева стоит символ центрального атома, затем следуют формулы нейтральных и анионных лигандов, например,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ .

Поскольку формулы многих лигандов сложны, их обычно заменяют условными обозначениями:

en – этилендиамин  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

py – пиридин  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

DMC – диметилсульфид  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$

DMCO – диметилсульфоксид  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

Thio – тиомочевина  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$

DMFA – диметилформаид  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

$\text{Ph}_3\text{P}$  – трифенилфосфин  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

Название внутренней сферы комплекса составляется в следующем порядке. Прежде всего, указывают ацидолиганды, при этом к их обычным названиям прибавляется суффикс "о" –  $\text{Cl}^-$  - хлоро,  $\text{CN}^-$  - циано,  $\text{NSC}^-$  - тиоцианато.

Перед названием каждого вида ацидолигандов указывается их количество греческим числительным: 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта.

После анионных лигандов называют молекулы и их количество. Для нейтральных лигандов, в основном, сохраняются их обычные названия. Исключения составляют:  $\text{H}_2\text{O}$  – аква,  $\text{NH}_3$  – аммин,  $\text{CO}$  – карбонил,  $\text{NO}$  – нитрозил.

Если название лиганда является сложным или содержит приставки "ди", "три" или "тетра", например, "диметилсульфоксид", "трифенилфосфин", то количество таких лигандов указывается так: 2 – бис, 3 – трис, 4 – тетракис.

После того, как все лиганды названы, называют центральный атом и в скобках римской цифрой его степень окисления.

Порядок составления полного названия координационного соединения имеет некоторые особенности в зависимости от того, является ли комплекс нейтральным, положительно или отрицательно заряженным.

а) Нейтральный комплекс называется одним словом в именительном падеже, причем степень окисления центрального атома не указывается.

Примеры:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$  – тригидроксотриаквахром,  $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$  – дихлоробис(трифенилфосфин)платина.

- б) Полное название катионного комплекса начинается с анионов внешней сферы – хлорид, сульфат, нитрат и т.д. Комплексный ион называется одним словом в родительном падеже.

Примеры:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  – нитрат гексамминкобальта (III),  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$  – хлорид дибромтетрамминплатины(IV).

- в) В названии анионного комплекса вначале указывается комплексный анион с суффиксом – "ат", а затем в родительном падеже катионы внешней сферы. Название центрального атома, входящего в состав аниона, может быть как русским, так и латинским.

Примеры:  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  – тетрахлоропалладат (II) натрия,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – гексацианоферрат (III) калия.

## **1.5. Методы исследования строения координационных соединений**

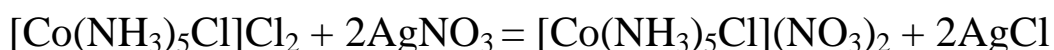
Первым этапом исследования химического соединения является его элементный анализ. Качественный и количественный анализ комплекса позволяет установить его состав, т.е. выяснить, какие элементы и в каких количественных соотношениях входят в его состав. Вместе с тем результаты анализа ничего не говорят о строении комплекса, т.е. о том, какие частицы входят в состав внутренней сферы, а какие – находятся во внешней сфере.

Для выяснения строения комплексов широко применяются разнообразные химические и физико-химические методы. Познакомимся с наиболее распространенными химическими и кондуктометрическими методами.

Будем исходить из того, что центральный атом связан со всеми лигандами достаточно прочно. Это имеет место во многих комплексах платины, палладия, кобальта, хрома, железа и других металлов. В таких случаях в растворах присутствуют только комплексный ион и ионы, находившиеся во внешней сфере.

Рассмотрим в качестве примера комплексное соединение кобальта, анализ которого позволил установить его эмпирическую формулу  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ . Известные качественные реакции показали, что в растворе нет свободных ионов кобальта и молекул аммиака. Это свидетельствует о том, что эти частицы входят в состав внутренней сферы. Вместе с тем добавление к раствору комплекса соли серебра приводит к мгновенному выпадению белого осадка  $\text{AgCl}$ . Следовательно, ионы  $\text{Cl}^-$  находились во внешней сфере.

Теперь проведем количественный опыт. Растворим в воде навеску комплекса и добавим к раствору избыток нитрата серебра. Выпавший осадок хлорида серебра отфильтруем, высушим и взвесим. Расчет покажет, что 1 моль комплекса дает 2 моль  $\text{AgCl}$ . Значит из трех хлорид ионов, содержащихся в комплексе, только два находятся во внешней сфере. Координационная формула комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , а его взаимодействие с нитратом серебра описывается уравнением:



#### Кондуктометрический метод

*Кондуктометрией* называются методы исследования, основанные на измерении электрической проводимости растворов с помощью прибора, называемого *кондуктометром*.

Из курса физической химии Вы знаете, что проводимость растворов электролита зависит от концентрации и подвижности ионов.

В соответствии с законом независимости движения ионов предельная молярная проводимость электролита  $\lambda_0$  равна сумме предельных подвижностей катионов  $\lambda_{0,+}$  и анионов  $\lambda_{0,-}$ :

$$\lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-}$$

В табл. 1.1 приведены экспериментально найденные предельные подвижности некоторых катионов и анионов.

Таблица 1.1

Предельные подвижности катионов  $\lambda_{0,+}$  и анионов  $\lambda_{0,-}$  при 25°C

Катион	$\lambda_{0,+}$ См·см <sup>2</sup> ·мол <sup>-1</sup>	катион	$\lambda_{0,+}$ См·см <sup>2</sup> ·мол <sup>-1</sup>	анион	$\lambda_{0,-}$ См·см <sup>2</sup> ·мол <sup>-1</sup>	анион	$\lambda_{0,-}$ См·см <sup>2</sup> ·мол <sup>-1</sup>
$\text{Li}^+$	38.6	$\text{Ca}^{2+}$	119.0	$\text{F}^-$	55.4	$\text{CO}_3^{2-}$	138.6
$\text{Na}^+$	50.1	$\text{Mg}^{2+}$	106.0	$\text{Cl}^-$	76.3	$\text{SO}_3^{2-}$	144.0

K <sup>+</sup>	73.5	Sr <sup>2+</sup>	119.0	Br <sup>-</sup>	78.1	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	160.0
Rb <sup>+</sup>	77.8	Ba <sup>2+</sup>	127.0	I <sup>-</sup>	76.1	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	166.0
Ag <sup>+</sup>	61.9	Al <sup>3+</sup>	189.0	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.4	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	297.3
Cs <sup>+</sup>	77.3	Fe <sup>3+</sup>	204.0	SCN <sup>-</sup>	66.0	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	444.0
H <sup>+</sup>	349.8	La <sup>3+</sup>	208.8	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40.9		
				OH <sup>-</sup>	197.6		

Из таблицы видно, что все одновалентные ионы-катионы и анионы за исключением H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>, обладают предельной подвижностью 40-80 См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>. Отсюда следует, что растворы всех солей, диссоциирующих на два иона, имеют предельную молярную проводимость, равную 80- 150 См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Из приведенных данных также следует, что соли, распадающиеся на 3 иона, характеризуются величиной предельной молярной проводимости 200 – 270 См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>.

В качестве иллюстрации рассмотрим ряд комплексных соединений платины (IV), который начинается с анионного комплекса K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] и в результате постепенного замещения хлоридных лигандов молекулами аммиака заканчивается катионным комплексом [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>4</sub>. Такие ряды комплексов называются *переходными рядами Вернера-Миолати*. По мере замещения анионов нейтральными молекулами изменяется заряд комплекса, а значит число ионов, на которые он диссоциирует и величина молярной проводимости.

В табл.1.2. приведены соединения, образующие переходный ряд Вернера-Миолати, и найденные опытным путем значения предельной молярной проводимости.

Таблица 1.2

Предельная молярная проводимость комплексов

Соединения	Заряд комплекса	Число ионов	λ <sub>0</sub> , См·см <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup>
K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]	-2	3	256.0
K[Pt(NH <sub>3</sub> )Cl <sub>5</sub> ]	-1	2	108.0
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]	0	0	1.5
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ]Cl	+1	2	97.0
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	+2	3	229.0
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>3</sub>	+3	4	404.0
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>4</sub>	+4	5	523.0

Таким образом, определив экспериментально предельную молярную проводимость комплекса, можно установить количество ионов, находящихся во внешней сфере.

Так, если приготовить разбавленный ( $5 \cdot 10^{-4}$  -  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>) раствор комплекса  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ , который мы исследовали химическими методами, и определить его молярную проводимость, она окажется равной  $243 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ , что будет подтверждением правильности установленной нами координационной формулы  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ . Кроме кондуктометрического метода существует ряд других физико-химических методов определения строения координационных соединений.

## Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Какие химические соединения называются координационными?
2. Перечислите основные положения координационной теории Вернера.
3. Как можно классифицировать комплексные соединения в зависимости от заряда внутренней сферы?
4. Как классифицируются координационные соединения в зависимости от природы лигандов?
5. Что называется координационным числом, координационной емкостью?
6. Какие соединения называются хелатными?
7. Чему равны степень окисления и координационное число центрального атома, координационная емкость лигандов и заряд внутренней сферы в соединениях:
  - а)  $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$ ;
  - б)  $[\text{Coen}_3]\text{Cl}_3$ ;
  - в)  $[\text{Cren}_2(\text{NCS})_2]\text{NO}_3$ ;
  - г)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;
  - д)  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ;
  - е)  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ;
  - ж)  $[\text{Pt}(\text{enCl}_2)(\text{OH})_2]$ ;
  - з)  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{SO}_4]$ .
8. Напишите координационные формулы следующих соединений, состав которых определяется эмпирическими формулами:
  - а)  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ ;
  - б)  $\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ ;
  - в)  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ;
  - г)  $\text{AuCl} \cdot \text{KCl}$ ;
  - д)  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ ;
  - е)  $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ .
9. Напишите координационные формулы всех возможных соединений платины (II), в которых лигандами являются бромид-ионы и молекулы аммиака.

10. Напишите координационные формулы всех возможных соединений кобальта (III), в которых лигандами являются молекулы этилендиамина и иодид-ионы.
11. Назовите следующие координационные соединения:  
а)  $K_2[Hg(SCN)_4]$ ; б)  $[Cr(H_2O)_4Cl_2]NO_3$ ;  
в)  $Na_2[PtCl_3NO_2]$ ; г)  $[Pt(en)_2ClBr](NO_3)_2$ ;  
д)  $[Pd(Ph_3P)_2Br_2]$ .
12. Напишите координационные формулы следующих соединений:  
а) Нитрат дихлоротетраамминплатины(IV);  
б) дибромодиаамминпалладий;  
в) тетраакис(тиоцианато)кобальтат (II) натрия;  
г) дихлоробис(диметилсульфоксид)палладий;  
д) сульфат хлоропентаамминаквахрома (III);  
е) тетрахлороаурат (III) натрия.
13. Состав комплексного соединения кобальта (III) описывается эмпирической формулой  $CoCl_3 \cdot NaCl \cdot xH_2O$ . Что можно сказать о величине  $x$ ? Назовите это соединение.
14. Какое количество хлорида серебра выпадет в осадок, если к раствору, содержащему 1 моль вещества, эмпирическая формула которого  $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ , прибавить избыток нитрата серебра?
15. Элементный анализ показал, что комплексное соединение имеет состав  $Pt(NH_3)_4Cl_2(NO_3)_2$ . Как можно установить, какие кислотные остатки находятся во внутренней сфере?
16. Имеется ряд комплексных соединений:  $K_2[PtCl_4]$ ,  $Co(NH_3)_6Cl_3$ ,  $Cr(NH_3)_4Cl_3$ ,  $Pt(NH_3)_6Cl_4$ . Расположите эти соединения в порядке возрастания предельной молярной проводимости их растворов.
17. Составьте переходный ряд Вернера-Миолати для соединений платины (II), содержащих бромид-ионы и молекулы аммиака. Укажите примерные значения предельной молярной проводимости растворов каждого из этих соединений.
18. По результатам элементного анализа вещество имеет состав  $Co(SO_4)Cl \cdot 5NH_3$ . Если в водный раствор этого вещества внести избыток хлорида бария, образуется белый осадок, а при введении нитрата серебра осадок не выпадает. Напишите координационную формулу и назовите это вещество.
19. К водному раствору, содержащему 0,03 моль комплекса  $IrCl_3 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$  добавили избыток  $AgNO_3$ . При этом образовался осадок, содержащий 0,09 моль  $AgCl$ . Напишите координационную формулу и назовите этот комплекс.

20. Для полного осаждения бромид-ионов из  $100 \text{ см}^3$   $0,02 \text{ моль/дм}^3$  раствора  $\text{CrBr}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  потребовалось  $20 \text{ см}^3$   $0,2 \text{ моль/дм}^3$  раствора  $\text{AgNO}_3$ . Составьте координационную формулу комплекса и назовите его.
21. По результатам элементного анализа вещество имеет состав  $\text{PtBr}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . Предельная молярная проводимость  $218 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Напишите координационную формулу и назовите это соединение.

### **Закончив изучение главы 1, Вы должны ЗНАТЬ:**

- основные понятия координационной теории: центральный атом, лиганды, координационное число, координационная емкость, внутренняя и внешняя сфера;
- классификацию координационных соединений по различным признакам;
- номенклатуру катионных, анионных и нейтральных комплексов;
- химический и кондуктометрический методы исследования строения координационных соединений.

### **УМЕТЬ:**

- на основании координационных формул определять координационное число и степень окисления центрального атома, дентатность лигандов;
- называть комплексные соединения;
- составлять координационные формулы комплексов на основании номенклатурных сведений, результатов реакций двойного обмена и измерений проводимости растворов.

## **Глава 2. Изомерия координационных соединений**

*Изомерами* (от греч. *isos* – равный, *meros* – часть) называются химические соединения, имеющие одинаковый состав, но разное строение и поэтому различные свойства.

В координационной химии изомерия широко распространена.

Рассмотрим некоторые виды изомерии.



## 2.1. Геометрическая изомерия

Теоретическое значение координационной теории, созданной А. Вернером, состоит в том, что она впервые внесла в неорганическую химию пространственные представления. Явление геометрической изомерии сыграло важную роль в становлении и утверждении координационной теории.

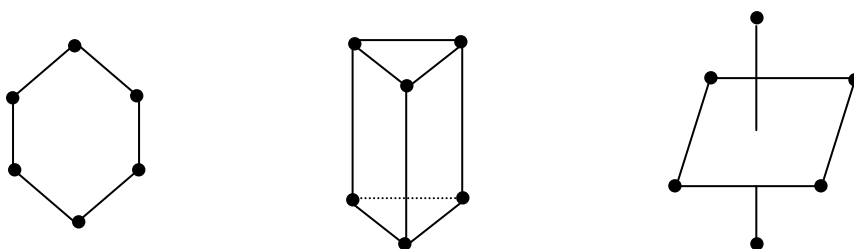
Геометрическая изомерия связана с различным взаимным расположением лигандов во внутренней координационной сфере комплекса.

Рассмотрим соображения, которые позволили Вернеру еще в 1893 году, задолго до появления рентгеноструктурного анализа высказать вполне обоснованные представления о пространственном строении комплексных ионов, центральные атомы которых имеют координационные числа 4 и 6.

Выводы о пространственном строении Вернер сделал на основании сопоставления числа изомеров, которые могут получиться из данного соединения в результате реакций замещения.

Рассматривая пространственную конфигурацию комплексов с к.ч. 6, нужно было представить, какими способами могут разместиться шесть точек относительно седьмой, являющейся центром.

Для изображения строения таких ионов могут быть использованы три модели: шестиугольника, призмы и октаэдра:



*Рис. 2.1. Пространственные модели для к.ч. 6*

Если взять симметрично построенные ионы  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]$  или  $[\text{MeCl}_6]$ , то никаких оснований предпочесть одну из этих моделей не будет. Если заменить одну из молекул аммиака какой-нибудь другой молекулой L или кислотным остатком X, получится ион состава  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_5\text{X}]$  или  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_5\text{L}]$ . Поскольку в исходном комплексе все

молекулы  $\text{NH}_3$  равноценны, замещение одной молекулы не дает возможности сделать выбор между тремя приведенными моделями. Если же заменить вторую молекулу  $\text{NH}_3$  лигандом X (или L), получится комплекс состава  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$ , расположение лигандов в котором может быть различным. Если исходить из модели шестиугольника, ион  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$  должен существовать в виде трех изомеров (рис.2.2)

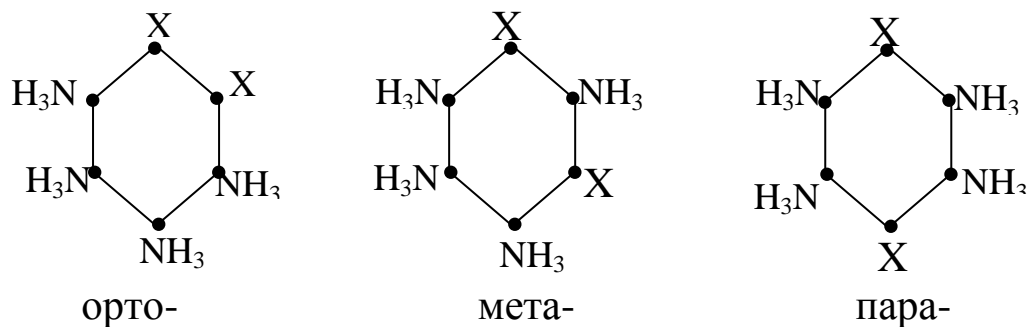


Рис. 2.2 Изомерия в случае модели шестиугольника

С таким видом изомерии мы встречались в органической химии на примере производных бензола.

Если исходить из модели призмы, то соединение  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$  также должно существовать в виде трех изомеров.

В то же время модель октаэдра позволяет предсказать для иона  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$  наличие только двух изомеров (рис. 2.3)

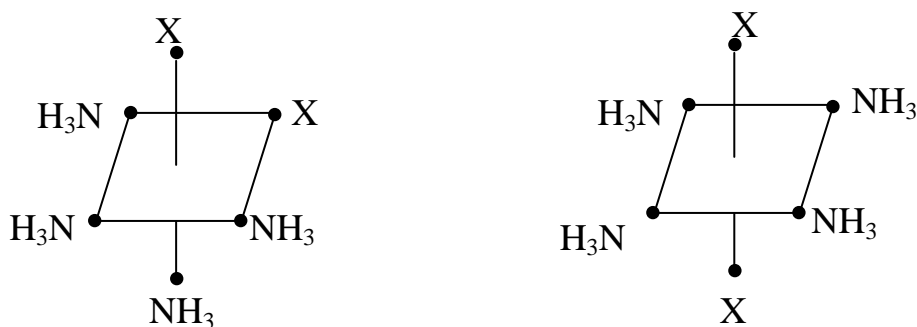


Рис. 2.3. Изомерия в случае модели октаэдра.

В одном изомере группы X находятся в соседних вершинах октаэдра. Этот изомер получил название цис-изомера (от лат. *cis*- вместе). В другом изомере группы X расположены друг против друга. Этот изомер называется транс-изомером (от лат. *trans* – напротив).

Итак, октаэдрическая модель требует отсутствия изомерии для  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]$  и  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_5\text{X}]$  и наличия двух изомеров для ионов типа  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$ , т.е. для соединений, во внутренней сфере которых находятся четыре одинаковых лиганда и два других, одинаковых между собой, отличающихся от четырех остальных. Химическая природа лигандов не имеет значения.

Еще до появления координационной теории были получены два изомера соединений  $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]\text{X}$  и два изомера состава  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{X}$ .

В связи с этим было принято, что координационному числу шесть соответствует модель октаэдра. Центральный атом находится в центре октаэдра, а лиганды - в вершинах. Монодентатные лиганды занимают одну вершину октаэдра, а бидентатные - две соседние вершины.

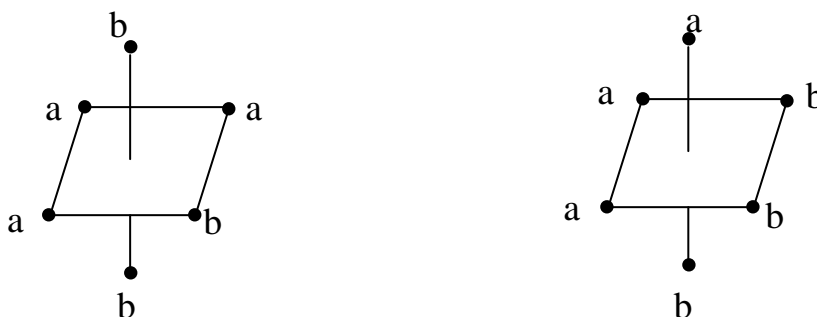
Для дальнейшего обоснования октаэдрической модели и выяснения вопроса, всегда ли к.ч. 6 соответствует октаэдрической конфигурации, были необходимы дальнейшие исследования. Вернер с учениками в течение нескольких лет получили большое количество геометрически изомерных соединений, главным образом, кобальта и хрома. Достаточно сказать, что через 20 лет были известны 27 пар изомерных соединений кобальта.

Полученные результаты с очевидностью показали, что данное объяснение природы изомерии соединений типа  $[\text{Me} a_4b_2]$  было строго обоснованным.

В последующие годы были получены геометрически изомерные соединения платины (IV), хрома (III), иридия (III), иридия (IV), рутения (III), родия (III).

Октаэдрическая модель позволяет предвидеть число и строение изомеров для всех случаев, когда состав комплекса известен.

Если взять, например, соединение типа  $[\text{Me}a_3b_3]$ , то можно предсказать, что оно должно существовать в виде двух геометрически изомерных модификаций (рис.2.4)



*Рис.2.4. Геометрические изомеры [Mea<sub>3</sub>b<sub>3</sub>].*

Первый изомер называется *реберным*, второй – *граневым* (одинаковые лиганды находятся на одной грани октаэдра).

Для выяснения количества возможных изомеров удобно сравнивать характер отдельных координат октаэдра. Так в первом изомере имеются координаты: b-b, a-a и a-b, а во втором все три координаты одинаковы: a-b, a-b и a-b. Любые попытки найти третий вариант расположения лигандов окажутся безуспешными.

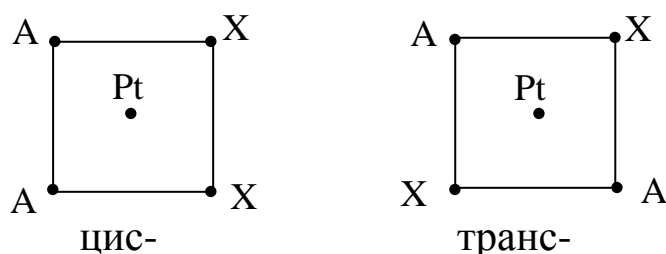
Очевидно, при увеличении числа разнообразных лигандов число теоретически возможных изомеров будет быстро возрастать. Так, если представить себе комплекс, в котором центральный атом связан с шестью различными лигандами [Meabcdef], то теоретически он должен существовать в виде 15 геометрических изомеров.

К моменту создания координационной теории было известно, что координационное число двухвалентной платины равно 4. Было известно также, что дихлородиамминплатина [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] существует в виде двух изомеров.

А.Вернер, создав координационное учение, пытался распространить его на соединения двухвалентной платины. Существуют лишь две геометрические фигуры, которые могут отражать строение комплексных соединений с координационным числом 4: это тетраэдр и квадрат.

В случае тетраэдрического строения комплексов независимо от состава внутренней сферы геометрическая изомерия невозможна.

В случае плоского строения комплексов соединения [PtA<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] должны существовать в виде двух геометрических изомеров (рис.2.5).



*Рис.2.5. Изомерные соединения PtA<sub>2</sub>X<sub>2</sub>.*

Поскольку было известно, что соединения [PtA<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] существуют в виде двух изомеров, Вернер сделал вывод, что комплексы платины

(II) имеют плоскоквадратное строение. В дальнейшем были получены также геометрические изомеры комплексов палладия (II). Изомерные соединения различаются по цвету, растворимости и по отношению к некоторым реагентам.

В настоящее время известно, что плоскоквадратное строение имеют комплексы золота (III), меди (III), серебра (II).

В то же время установлено, что комплексы кобальта (II), цинка (II), кадмия (II), ртути (II), алюминия (III), галлия (III), индия (III), таллия (III) имеют тетраэдрическое строение.

Комплексы никеля (II) с координационным числом 4 существуют как в тетраэдрической, так и в плоскоквадратной форме. Конфигурация этих комплексов зависит от природы лигандов и растворителя.

Изучение геометрической изомерии позволило А.Вернеру сделать выводы о пространственном строении комплексных соединений с координационными числами 6 и 4. В дальнейшем правильность этих выводов была подтверждена рентгеноструктурными и другими физическими методами исследования.

В связи с исследованиями геометрической изомерии актуальными являются следующие вопросы:

1. Как получить изомер нужного строения?
2. Как установить, является данное соединение цис- или транс-изомером?

Эти вопросы будут обсуждаться в последующих главах.

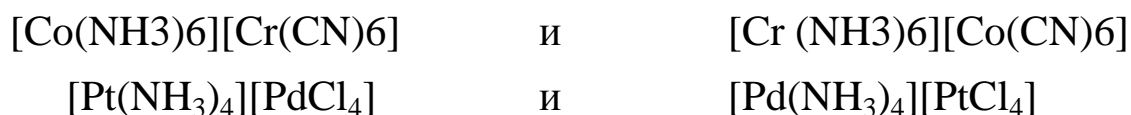
Мы рассмотрели подробно геометрическую изомерию – явление, сыгравшее большую роль в развитии координационной химии.

Рассмотрим кратко другие виды изомерии.

## **2.2. Координационная изомерия**

Координационная изомерия характерна для соединений, состоящих, по крайней мере, из двух комплексных ионов. Она обусловлена неодинаковым распределением лигандов между катионом и анионом.

Примерами координационных изомеров могут служить:

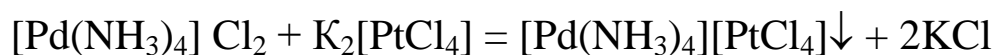
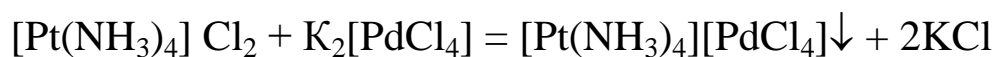


В приведенных соединениях комплексный катион и комплексный анион содержат в качестве центральных атомов ионы разных металлов.

Координационными изомерами являются также соединения, в которых комплексный катион и комплексный анион содержат один и тот же металл, но в разной степени окисления, например:



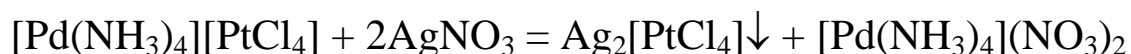
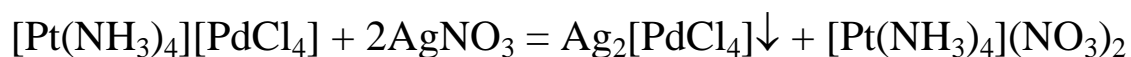
Строение координационных соединений определяется, прежде всего, способом получения. Они обычно получают в результате реакций двойного обмена.



Координационные изомеры часто обладают разной окраской.

Строение координационных изомеров часто устанавливают путем изучения реакции обменного разложения с подходящими реагентами.

Так строение изомеров (2) можно выяснить, если провести их взаимодействие с нитратом серебра:



В первом случае выпавший осадок содержит палладий, а во втором – платину.

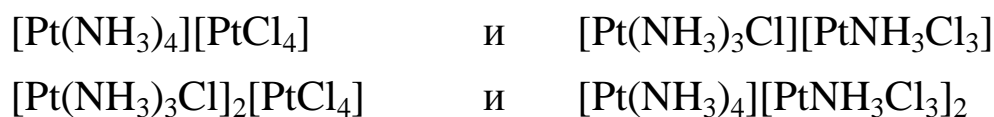
## 2.3. Координационная полимерия

Рассмотренные в предыдущем параграфе координационные изомеры имеют разное строение, но одинаковый элементный состав и одинаковые молекулярные массы.

Координационные полимеры имеют одинаковый элементный состав, но различаются не только распределением лигандов между катионом и анионом, но и величиной молекулярной массы.

Мы знаем, что дихлородиаминоплатина существует в виде цис- и транс-изомеров  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , представляющих собой мономерные

комплексы. Существует ряд соединений, которые являются координационными полимерами, а именно:



Все эти соединения имеют одинаковый химический состав, но два первых соединения являются координационными димерами, а два последних – тримерами по отношению к  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ .

Таким образом, за счет геометрической изомерии, координационной изомерии и координационной полимерии соединение, имеющее эмпирический состав  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  существует в виде шести резко различающихся по свойствам модификаций.

Координационное соединение  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ , как мы уже знаем, должно существовать в виде двух геометрических изомеров – реберного и граневого. Известен ряд соединений того же эмпирического состава, но обладающих двойной молекулярной массой, в частности  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , а также  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ . При этом последнее соединение получено в двух изомерных формах за счет геометрической изомерии катиона. Можно предвидеть также существование еще двух соединений за счет изомерии аниона.

Можно также привести примеры тримера –  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2$ , тетрамера –  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_3$  и пентамера –  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$ .

Таким образом, за счет координационной полимерии количество соединений, имеющих одинаковый эмпирический состав, резко возрастает.

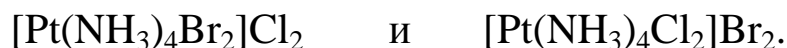
Основным путем синтеза координационных полимеров является использование реакций двойного обмена между солями, так же как при получении координационных изомеров (см. п.2.2).

## **2.4. Ионизационная метамерия**

### **(изомерия)**

Этот вид изомерии возможен только для катионных комплексов.

Приведем пример двух таких изомеров



Оба соединения имеют одинаковый состав, одинаковые молекулярные массы и отличаются друг от друга только распределением анионов между внутренней и внешней сферой.

Различить такие изомеры можно, используя реакции двойного обмена с подходящими реагентами.

Так, при добавлении к раствору первого соединения избытка нитрата серебра образуется белый осадок  $\text{AgCl}$ , в то же время как в результате реакции со вторым соединением выпадает желтый осадок  $\text{AgBr}$ .

В то же время обнаружить различия между этими изомерами с помощью кондуктометрического метода невозможно, т.к. комплексные катионы имеют одинаковые заряды.

## 2.5. Гидратная изомерия

Гидратная изомерия заключается в том, что соединения одного и того же состава различаются по функции воды, входящей в состав соединения.

Классическим примером изомерии этого типа является изомерия хлорида хрома (III) –  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Это соединение известно в трех модификациях. Одна из этих модификаций окрашена в серо-синий цвет. При растворении в воде получается фиолетовый раствор. По данным Вернера она представляет собой хлорид гексааквохрома (III)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ . Молекулярная электрическая проводимость раствора характерна для соединений распадающихся на четыре иона. При действии на раствор избытка нитрата серебра осаждаются все 3 иона хлора. Две другие модификации  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при растворении в воде дают растворы зеленого цвета.

Одна из модификаций, изученная Вернером, характеризуется тем, что нитрат серебра осаждаёт из подкисленного раствора только  $1/3$  содержащихся в соединении хлорид-ионов. Ей приписывается координационная формула  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Из раствора другой модификации в тех же условиях нитратом серебра осаждаются  $2/3$  хлорид-ионов.



Следовательно, ее координационная формула  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Удаление молекулы координированной воды из комплекса приводит к переходу хлорид-иона из внешней сферы во внутреннюю.

В качестве других примеров гидратных изомеров можно привести комплексы кобальта  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_2)_3$ .

## 2.6. Связевая изомерия

Этот вид изомерии возможен для координационных соединений, в состав которых входят амбидентатные лиганды.

Амбидентатными называются монодентатные лиганды, содержащие два разных атома, с помощью которых может осуществляться связь с центральным атомом.

Первый случай такой изомерии был обнаружен Иергенеевом. В процессе синтеза нитрокомплексов кобальта  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2$  путем взаимодействия нитрита натрия с аквакомплексами  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{X}_3$  он получил два разных соединения, различающихся окраской и отношением к разбавленным кислотам. В одном соединении связь нитрогруппы с центральным атомом кобальта осуществляется через азот  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2$ , а в другом – через кислород  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{X}_2$ . Соединения первого типа называются нитрокомплексами, а второго – нитритокомплексами.

В последнее время были получены и изучаются роданидные связевые изомеры кобальта. По аналогии с органическими соединениями R-SCN и R-NCS комплексные соединения, в которых роданидная группа связана с центральным атомом через серу, называют тиоцианатными, а связанные через азот – изотиоцианатными. В соответствии с современной номенклатурой в названиях лигандов указывают символ атома, через который осуществляется связь, например:

$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  – тетраakis(тиоцианато-N)кобальтат(II) натрия

$\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  – тетраakis(тиоцианато-S)меркурат(II) натрия

Способ координации тиоцианатного лиганда зависит, главным образом, от природы центрального атома. В некоторых случаях на способ координации влияет также природа других лигандов, находящихся во внутренней сфере вместе с тиоцианатным лигандом.

Факторы, которые определяют способ координации амбидентатных лигандов, будут рассмотрены позднее.

## 2.7. Оптическая изомерия

Оптическая изомерия связана со способностью некоторых веществ вращать плоскость поляризации света. Эта способность получила название оптической активности.

Впервые оптическая активность была открыта Араго в 1811 г на примере пластинок, вырезанных из кристаллического кварца. Далее было обнаружено, что есть вещества, у которых вращательная способность не связана с кристаллическим состоянием – они сохраняют эту способность также в растворенном состоянии. Очевидно, вращательная способность этих веществ связана со строением их молекул.

Пастер высказал мысль, что основным условием возникновения оптической активности вещества является асимметрия строения его молекулы, т.е. отсутствие плоскости симметрии. В 1848 г Пастер открыл явление оптической изомерии, получив кристаллы винной кислоты, которые вращают плоскость поляризованного света в разных направлениях (правовращающая и левовращающая формы). Формы этих кристаллов относились друг к другу как предмет к его зеркальному изображению.

Если атом углерода, находящийся в центре тетраэдра, связан с четырьмя различными атомами или радикалами, то при одном и том же составе возможны два варианта пространственного расположения, относящиеся друг к другу как предмет к его зеркальному изображению. На этом основана оптическая изомерия органических соединений.

Идея Вернера заключалась в приложении принципа Пастера к комплексным соединениям, имеющим октаэдрическое строение.

Мы знаем, что комплексное соединение  $[\text{Coen}_2\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$  может существовать в виде двух геометрических изомеров (рис.2.6)

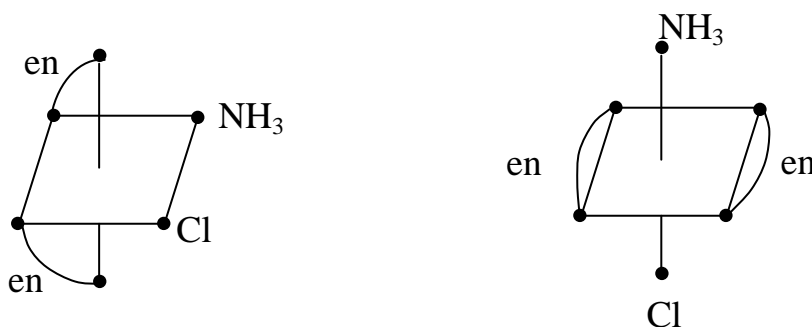


Рис. 2.6. Геометрические изомеры  $[\text{Coen}_2\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$

В ионе транс- $[\text{Coen}_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{2+}$  есть плоскость симметрии, поэтому для транс-изомера оптическая изомерия невозможна.

В ионе цис-строения плоскость симметрии отсутствует, поэтому можно было ожидать возможности получения двух оптических изомеров (рис. 2.7.).

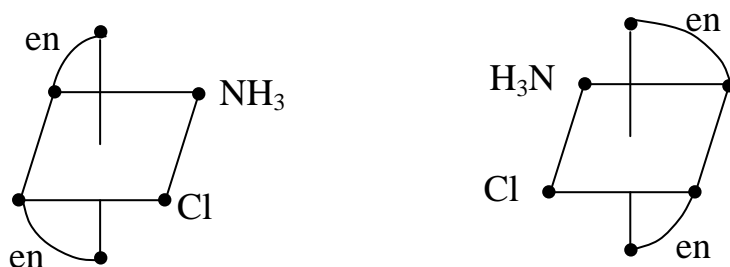


Рис. 2.7. Оптические изомеры цис -  $[\text{Coen}_2\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$

В 1911 г Вернер получил два указанных оптических изомера. Тем самым, с одной стороны, было дано блестящее доказательство правильности координационной теории, а с другой стороны, появился метод, позволяющий точно отличать соединения цис-конфигурации от соединений транс-конфигурации.

Октаэдрическая модель позволяла теоретически предвидеть, какие комплексы должны обладать оптической активностью. В дальнейшем Вернеру и другим ученым удалось получить оптические изомеры многочисленных одноядерных, а также многоядерных комплексов.

Что касается координационных соединений с координационным числом четыре, то здесь возможности появления оптической изомерии весьма ограничены.

В случае тетраэдрических комплексов оптическая изомерии теоретически возможна только в тех случаях, когда все четыре лиганда, связанные с центральным атомом, различны. Для плоскоквадратных комплексов не может быть оптических изомеров даже при четырех различных лигандах.

В то же время комплексы с координационным числом 4 могут обладать оптической активностью в тех случаях, когда они содержат оптически активные лиганды.

## Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Какие соединения называются изомерами?
2. В чем состоит сущность геометрической изомерии?
3. Сколько геометрических изомеров должно существовать для следующих соединений:
  - а)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ ;
  - б)  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ;
  - в)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ ;
  - г)  $[\text{PdenBr}_2]$ ;
  - д)  $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Br}_2]$ ?Изобразите геометрические конфигурации всех возможных изомеров?
4. В чем состояло значение геометрической изомерии для развития координационной теории?
5. Какая изомерия называется координационной? Приведите примеры координационных изомеров.
6. Напишите формулы возможных координационных полимеров соединения  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ .
7. В чем состоит сущность ионизационной изомерии? Могут ли быть ионизационные изомеры соединений:
  - а)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Br}]\text{Cl}$
  - б)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Br}_2]$ .
8. Напишите формулы возможных гидратных изомеров соединения  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
9. Какая изомерия называется связевой? Для каких комплексов она характерна?
10. В чем состоит оптическая активность химических соединений?
11. Возможна ли оптическая изомерия для следующих соединений:
  - а) транс- $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$
  - б) цис-  $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$
  - в)  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
  - г) цис- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{ClBr}]$
  - д) цис- $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ?

12. Какое значение имело открытие оптической изомерии для координационной химии?

Закончив изучение главы 2, Вы должны ЗНАТЬ:

- сущность различных видов изомерии;
- для каких координационных соединений характерен каждый вид изомерии

**УМЕТЬ:**

- определять количество различных изомеров, которые должны существовать для соединений заданного состава и строения;
- составлять координационные формулы и изображать геометрическую конфигурацию различных изомеров.

### Глава 3. Природа химической связи в координационных соединениях

Ко времени возникновения координационной теории (1893 г) не существовало определенных представлений о природе сил химического взаимодействия. Лишь 20 лет спустя были намечены контуры учения о строении атома и химической связи.

В 1916 г почти одновременно были предложены два подхода к объяснению химического взаимодействия. Один из них трактовал химическое взаимодействие как процесс образования и последующего электростатического взаимодействия ионов. Автором такого подхода был Вальтер Коссель. Другой подход, сформулированный Джильбертом Льюисом, сводился к тому, что атомы соединяются между собой с помощью обобществленных электронных пар. Первый подход превратился в дальнейшем в учение о *ионной (гетерополярной) связи*, а второй – в учение о *ковалентной (гомеополярной) связи*.

#### 3.1. Электростатические представления

Суть электронной теории строения атомов и молекул, предложенной Косселем, состояла в следующем:

1. Атомы благородных газов обладают особенно устойчивой двух- или восьмиэлектронной оболочкой.

2. Атомы других элементов обладают меньшим числом электронов, поэтому их электронные оболочки менее устойчивы.
3. Образование молекул происходит вследствие передачи определенного числа электронов от атома одного элемента (металла) к атому другого элемента (неметалла). В результате такой передачи каждый атом должен приобретать устойчивую внешнюю оболочку, идентичную оболочке благородного газа. При этом атом металла становится положительным ионом, а атом неметалла – отрицательным ионом.

Соединение ионов обуславливается в соответствии с законом Кулона силами электростатического взаимодействия. Такая химическая связь называется *ионной*.

Коссель подошел к объяснению комплексообразования исходя из представлений о гетерополярной структуре комплексов. Поскольку ионы создают электрическое поле, они обязательно должны притягивать ионы противоположного знака и отталкивать одноименные ионы. Удалось показать, что при взаимодействии противоположно заряженных ионов наиболее устойчивое состояние, т.е. обладающее минимумом потенциальной энергии системы вовсе не соответствует случаю, когда к  $n$ -зарядному положительному иону присоединяются  $n$  одновалентных отрицательных ионов, как можно было ожидать с точки зрения классического учения о валентности. Тем самым Коссель дал энергетическое обоснование явлению комплексообразования.

Этот вывод может быть проиллюстрирован на примере образования комплекса  $[\text{AgI}_2]^-$  (рис.3.1).

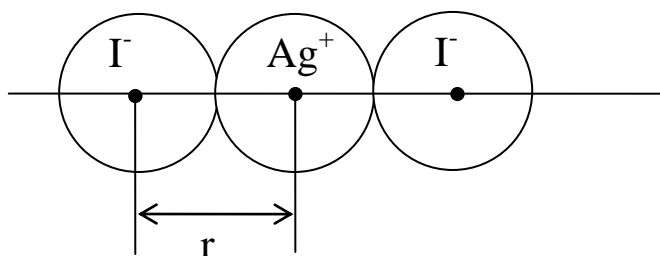


Рис.3.1. Схема образования комплекса  $[\text{AgI}_2]^-$

Предполагалось, что ионы являются твердыми несжимаемыми шариками одинакового размера. По закону Кулона сила притяжения

каждого из ионов Г равна  $\frac{e^2}{r^2}$  ( $e$  – заряд электрона). Сила взаимного отталкивания ионов Г равна  $\frac{e^2}{4r^2}$ . Таким образом, сила отталкивания лигандов составляет лишь 0,25 силы притяжения, поэтому образование комплекса  $[\text{AgI}_2]^-$  является энергетически выгодным. Дальнейшие расчеты, проведенные Косселем, а затем Магнусом, вскрыли физическую сущность координационных чисел.

Однако результаты расчетов оказались недостаточными. В частности, они не объясняли специфики различных ионов, обладающих одинаковыми зарядами и радиусами. Оставалось также непонятным, почему металлы побочных подгрупп являются более типичными комплексообразователями по сравнению с металлами главных подгрупп. Это явилось следствием сделанного допущения, что лиганды можно рассматривать как несжимаемые шарики. Для более полного понимания явления комплексообразования необходимо было принимать во внимание особенности электронных оболочек отдельных ионов, а также изменения, претерпеваемые ионами и диполями при их взаимодействии.

В связи с этим были выдвинуты *поляризационные представления*, авторами которых были Фаянс, Ван-Аркель, а затем Некрасов. Согласно этим представлениям, рассматривая взаимодействие между частицами А и В, необходимо учитывать заряды А и В, но также:

а) взаимодействие иона А с дипольным моментом,

индуцированным в ионе В под действием поля иона А,

б) взаимодействие заряда иона В с дипольным моментом, индуцированным в ионе А под действием поля иона В,

в) взаимодействие обоих дипольных моментов,

г) энергию возбуждения индуцированных диполей,

д) взаимное отталкивание электронных оболочек сближаемых частиц.

Кроме того, при рассмотрении образования комплексных аммиакатов и аквакомплексов необходимо учитывать, что молекулы  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  обладают постоянным дипольным моментом, который

взаимодействует как с центральным ионом, так и с электрическими полями других лигандов.

Понятно, что расчеты, учитывающие указанные факторы, очень сложны и могут быть выполнены лишь в очень ограниченном числе случаев и при определенных допущениях.

Тем не менее поляризационные представления позволили объяснить некоторые свойства комплексных соединений:

1. Стала качественно понятной разница в способности к комплексообразованию ионов, различающихся структурой электронных оболочек.
2. Стало понятным, почему одни катионы больше склонны к комплексообразованию с водой, а другие - с аммиаком.
3. Стало понятным, почему лиганды по прочности связей, образуемых с Hg(II), Pt(II), Pt(IV), Au(III) располагаются в ряд  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ , а с металлами, не обладающими значительной поляризуемостью, этот ряд обращается:  $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ .
4. Они способствовали выяснению механизма взаимного влияния лигандов, который будет рассматриваться в следующей главе.

В целом, электростатический подход с учетом поляризационных представлений позволил объяснить некоторые факты, однако многое оставалось неясным, например, магнитные свойства, геометрическая конфигурация, цветность координационных соединений и т.д.

## 3.2. Метод валентных связей

Как уже отмечалось в начале этой главы, согласно Льюису (1916г) химическая связь осуществляется за счет общих электронных пар.

В 1927 Вальтер Гейтлер и Фритц Лондон на основе квантово-механического расчета молекулы водорода обосновали гипотезу Льюиса и показали, что валентная связь может осуществляться парой электронов *с антипараллельными спинами*.

В дальнейшем Лаймус Полинг и Джон Слейтер распространили эту концепцию на многоатомные молекулы с ковалентными связями. Развитый ими подход к ковалентной связи получил название *метода валентных связей (ВС)*.

С точки зрения этого метода:

1. В образовании связи участвуют только электроны внешней электронной оболочки атома (валентные электроны).



2. Химическая связь образуется двумя валентными электронами различных атомов с антипараллельными спинами. При этом происходит перекрывание электронных орбиталей и между атомами появляется область с повышенной электронной плотностью, обуславливающая связь между ядрами атомов.
3. Химическая связь осуществляется в том направлении, в котором обеспечивается наибольшее перекрывание атомных орбиталей.
4. Из нескольких связей данного атома наиболее прочной будет связь, которая получилась в результате наибольшего перекрывания атомных орбиталей.
5. При образовании молекул электронная структура (кроме внешней электронной оболочки) и химическая индивидуальность каждого атома, в основном, сохраняются.

Существуют два механизма образования ковалентной связи: *обменный* и *донорно-акцепторный*.

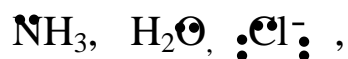
*Обменный механизм* объясняет образование ковалентной связи участием в ней двух электронов с антипараллельными спинами – *по одному от каждого атома*.

*Донорно-акцепторный механизм* предполагает образование ковалентной связи за счет *неподеленной пары* ( т.е. не участвующей в образовании других связей) одного из атомов и *вакантной орбитали* другого атома.

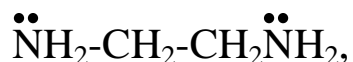
Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи играет решающую роль при образовании комплексных соединений. Не случайно, по определению Б.В. Некрасова, *комплексными называются соединения, которые образуются из составных частей без возникновения новых электронных пар*.

Кальвин и Мартел определяют комплексное соединение как *продукт сочетания иона металла с донором электронов*.

Таким образом, в соответствии с методом валентных связей между центральным атомом и лигандами осуществляется ковалентная связь, которая образуется по донорно-акцепторному механизму. *Центральный атом является акцептором электронных пар*, имея пустые орбитали. *Лиганды* обладают неподеленными электронными парами и являются *донорами*. *Количество связей, которые может образовать лиганд – его дентатность определяется числом донорных атомов*, т.е. атомов, имеющих неподеленные электронные пары. Так, *монодентатные лиганды имеют один донорный атом*:



бидентатные лиганды – два донорных атома, например, этилендиамин



тридентатные лиганды – три донорных атома, например, диэтилентриамин



Амбидентатные лиганды, такие как тиоцианат-ион содержат два донорных атома  $\text{:S-C-N:}^-$ , но, по причинам, которые будут рассмотрены позднее, являются, как правило монодентатными лигандами. При этом они могут соединяться с двумя разными атомами металла, становясь мостиками между ними.

Важное значение в теории валентных связей имеет концепция *гибридизации атомных орбиталей*, предложенная Л. Полингом и Д.Слейтером.

*Гибридные орбитали*, возникающие в результате взаимодействия различных атомных орбиталей *имеют одинаковую форму*. Они вытянуты в сторону соседних атомов, поэтому достигается более полное перекрывание электронных орбиталей.

Процесс гибридизации связан с затратой определенного количества энергии. Эту затрату компенсирует избыток энергии, которая выделяется при образовании более прочной химической связи за счет более полного перекрывания гибридных орбиталей. Таким образом, *гибридизация приводит к уменьшению энергии образующейся молекулы – к ее большей устойчивости*.

Основные принципы, определяющие процесс гибридизации, следующие:

1. Участвующие в гибридизации атомные орбитали должны иметь близкие значения энергии.
2. Число гибридных орбиталей должно быть равным числу исходных атомных орбиталей.
3. Гибридные атомные орбитали представляют собой линейные комбинации исходных (полученные путем сложения и вычитания) орбиталей.
4. Гибридные орбитали располагаются в пространстве так, чтобы обеспечить между ними минимальное отталкивание, т.е. как можно дальше друг от друга.

В зависимости от вида и числа орбиталей, вступающих в гибридизацию, различают несколько основных типов гибридизации.

Каждому типу гибридизации соответствует определенная структура гибридных орбиталей и определенная геометрическая конфигурация молекул.

Прежде, чем переходить к рассмотрению отдельных типов гибридизации полезно вспомнить, какую геометрическую форму имеют различные орбитали.

На рис. 3.2. представлена геометрическая форма  $s$ -орбиталей. Из рисунка видно, что  $1s$ - и  $2s$ -орбитали имеют вид сфер, но отличаются размерами.

На рис.3.3. даны граничные поверхности  $p$ -

*Рис.3.2. Граничные поверхности  $s$ -орбиталей.*

орбиталей.

*Рис.3.3. Граничные поверхности  $p$ -орбиталей.*

Форма граничной поверхности  $p$ -орбиталей изображается обычно в виде объемной восьмерки. В каждом электронном слое

имеются три p-орбитали:  $p_x$ ,  $p_y$  и  $p_z$ , имеющие одинаковые размеры и форму, но отличающиеся ориентацией в пространстве.

На рис.3.4. показаны пять d-орбиталей, которые имеются в каждом электронном слое, начиная с третьего.

*Рис.3.4 Граничные поверхности d-орбиталей.*

Как видно из рисунка четыре d-орбитали имеют одинаковую форму, а одна представляет собой объемную восьмерку с кольцом в средней части. Все пять d-орбиталей имеют одинаковую энергию.

Теперь мы можем перейти к рассмотрению различных типов гибридизации.

Если гибридные орбитали образуются в результате взаимодействия s и одной p-орбитали, то говорят о sp-гибридизации. Две гибридные sp-орбитали располагаются в поле ядра так, чтобы взаимодействие между ними было минимальным, т.е. под углом  $180^\circ$ . В случае sp-гибридизации молекулы имеют линейную форму (рис.3.5. а).

При взаимодействии одной s- и двух p-орбиталей имеет место  $sp^2$ -гибридизация. Образующиеся три гибридные  $sp^2$ -орбитали располагаются в одной плоскости, угол между ними равен  $120^\circ$ . В случае  $sp^2$ -гибридизации молекулы имеют форму правильного треугольника (рис. 3.5.б).

*Рис. 3.5.  $sp$ - и  $sp^2$ -гибридизация атомных орбиталей.*

$sp^3$ -гибридизация возникает при взаимодействии одной  $s$ - и трех  $p$ -орбиталей. В случае  $sp^3$ -гибридизации молекула имеет форму тетраэдра (рис.3.6)

*Рис.3.6.  $sp^3$ -гибридизация*

Если в гибридации участвуют одна  $d$ -, одна  $s$ - и две  $p$ -орбитали, то они образуют четыре  $dsp^2$ -орбитали. Такие орбитали направлены к вершинам квадрата. Таким образом, в случае  $dsp^2$ -гибридации молекулы или ионы имеют конфигурацию плоского квадрата (рис.3.7).

Легко представить, какие атомные орбитали из нескольких

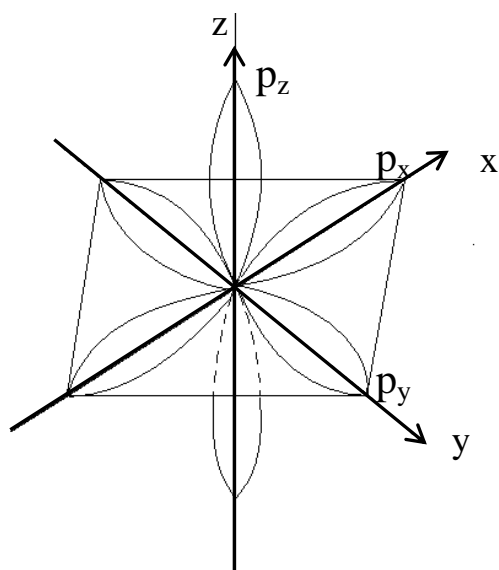


Рис.3.7. Расположение p-орбиталей металла в квадратном комплексе

возможных принимают участие в гибридизации. Если в плоскоквадратном комплексе провести оси, как это показано на рис.3.7, то из трех p-орбиталей ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) по положению в пространстве орбитали  $p_x$  и  $p_y$  в наибольшей степени соответствуют гибридной  $dsp^2$ -орбитали.

Из пяти d-орбиталей ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ )

орбиталь  $d_{x^2-y^2}$  по симметрии аналогична гибридной и поэтому она включается в гибридизацию.

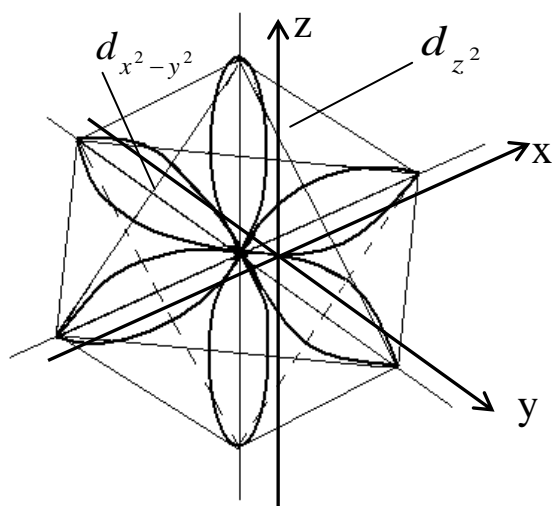


Рис.3.8. Расположение d-орбиталей металла в октаэдрическом комплексе

Если в гибридизации участвуют две d-, одна s- и три p-орбитали, то образующиеся шесть  $d^2sp^3$ -орбиталей направлены к вершинам октаэдра.

Таким образом, в случае  $d^2sp^3$ -гибридизации молекулы или ионы имеют конфигурацию октаэдра (рис.3.8)

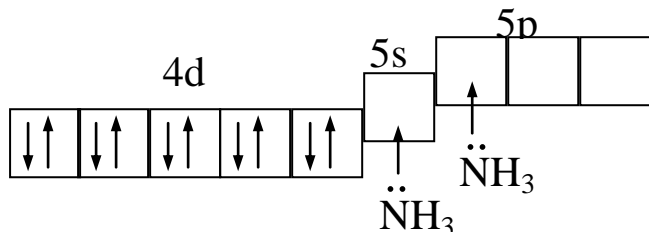
Из рисунка видно, что из пяти d-орбиталей центрального атома в гибридизации участвуют орбитали,  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ .

Рассмотрим с позиций метода валентных связей образование некоторых координационных соединений.

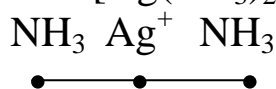
### 1. Ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Электронная формула центрального иона  $\text{Ag}^+$ :  $4d^{10}$

Электронно-структурная формула:



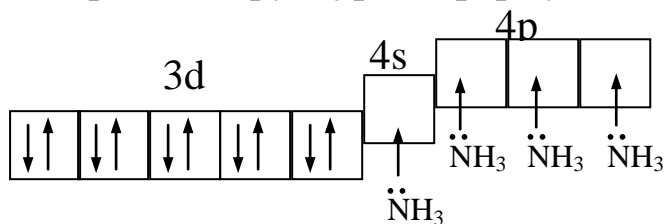
В пределах валентной оболочки иона  $\text{Ag}^+$  имеются вакантные 5s- и 5p-орбитали, они являются акцепторами неподеленных электронных пар молекул аммиака. Эти орбитали образуют две гибридные sp-орбитали. Комплекс  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  является линейным.



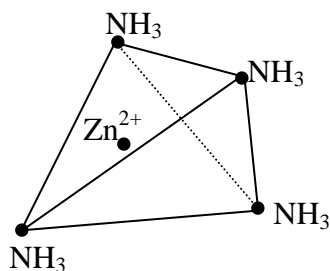
### 2. Ион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Электронная формула иона  $\text{Zn}^{2+}$ :  $3d^{10}$

Электронно-структурная формула:

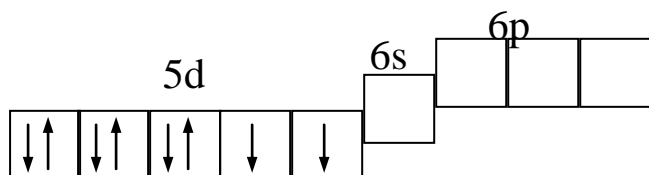


В данном случае акцепторами электронных пар являются орбиталь 4s и все три 4p-орбитали. Образуются четыре  $sp^3$ -гибридные орбитали. Комплекс имеет форму тетраэдра.



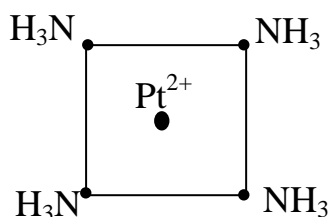
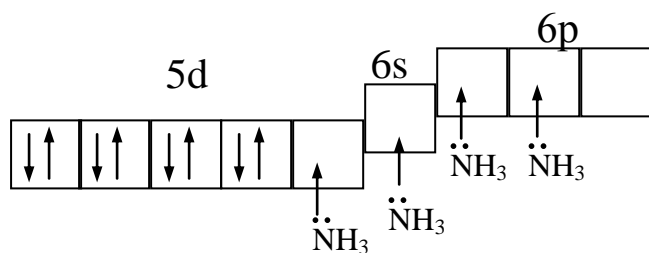
### 3. Ион $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

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





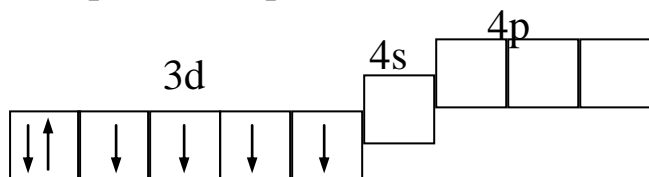
В соответствии с правилом Хунда в свободном ионе  $Pt^{2+}$  на 5d-орбиталях имеются два неспаренных электрона. Для образования с лигандами более прочных связей энергетически выгодным оказывается спаривание этих электронов:



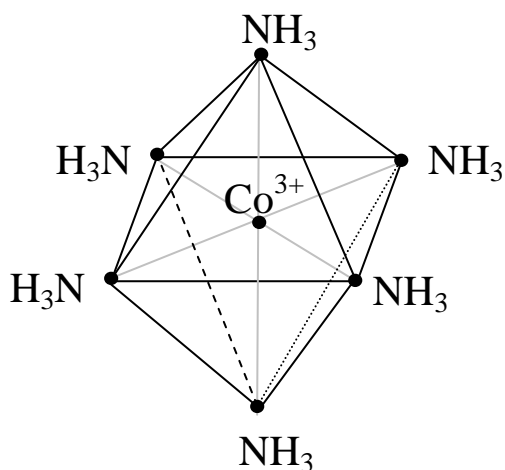
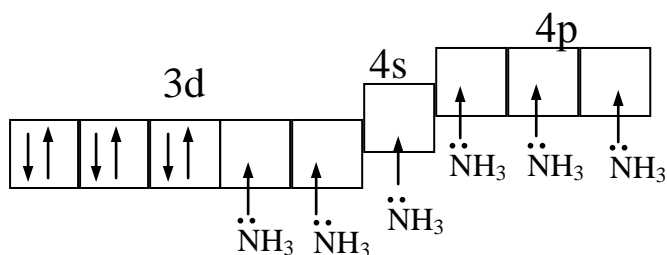
Орбитали 5d-, 6s- и две орбитали 6p- образуют четыре  $dsp^2$ -орбитали, направленные к вершинам квадрата. Комплексный катион  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  имеет плоскоквадратную конфигурацию:

#### 4. Ион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

Электронное строение иона  $Co^{3+}$ :  $3d^6$



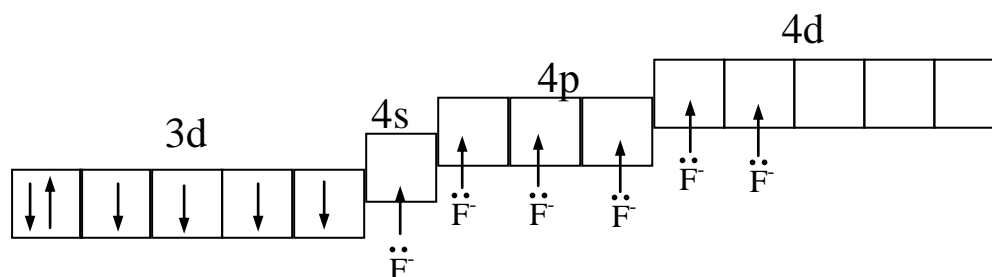
Так же как при образовании комплекса  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  и в этом случае происходит спаривание электронов:



Две орбитали 3d-, орбиталь 4s- и три орбитали 4p- образуют шесть гибридных орбиталей  $d^2sp^3$ , направленных к вершинам октаэдра. Комплексный катион имеет октаэдрическую конфигурацию:

## 5. Комплексный анион $[\text{CoF}_6]^{3-}$

В отличие от предыдущего комплекса, в данном случае лигандами являются шесть ионов  $\text{F}^-$ . Это приводит к изменению вида гибридизации – здесь не происходит спаривания электронов:



В гибридизации при образовании этого комплекса участвуют 4d-орбитали, т.е. d-орбитали внешнего уровня.

Тип гибридизации –  $sp^3d^2$ . Комплексы, образованные гибридными орбиталями с участием внешних d-орбиталей, называются *внешнеорбитальными*.

Комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , в образовании которого участвуют орбитали внутреннего электронного уровня – 3d, называется *внутриорбитальным*.

Таким образом, характер гибридизации зависит от природы лигандов.

Вместе с тем, комплекс  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  так же как  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  имеет *октаэдрическую конфигурацию*.

Метод валентных связей позволяет предсказать не только геометрическую конфигурацию комплекса, но и его магнитные свойства. Известно, что вещества, молекулы которых содержат неспаренные электроны, являются *парамагнитными* (втягиваются внешним магнитным полем). Молекулы, в которых все электроны спарены, обладают *диамагнитными свойствами* (выталкиваются магнитным полем). Анализ структуры пяти рассмотренных комплексов показывает, что только  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  обладает парамагнитными свойствами, остальные являются диамагнетиками.

Некоторые лиганды содержат помимо неподеленных электронных пар вакантные орбитали. К ним относятся соединения фосфора и серы, в атомах которых есть пустые 3d-орбитали, а также

многочисленные ненасыщенные органические соединения (СО, этилен и его производные и др).

Такие лиганды образуют с центральным атомом помимо обычной донорно-акцепторной связи вторую связь за счет смещения электронной плотности с заполненной гибридной орбитали металла на вакантную орбиталь лиганда. Такая связь называется *π-дативной связью*.

Образование *π-дативной* связи на геометрическую конфигурацию комплекса не влияет. Однако, как мы увидим дальше наличие *π-дативной* связи существенно влияет на различные физико-химические свойства комплекса.

### **3.3. Теория кристаллического поля**

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

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

Основные принципы теории кристаллического поля состоят в следующем:

- а) Рассматривается чисто электростатическое взаимодействие центрального атома с лигандами.
- б) Принимаются во внимание только d-орбитали центрального атома.
- в) Лиганды рассматриваются как отрицательно заряженные точки, их электронная структура не принимается во внимание.
- г) Рассматривается электростатическое влияние поля лигандов на d-орбитали центрального атома.

В изолированном газообразном ионе или в сферически симметричном поле все пять d-орбиталей имеют одну и ту же энергию, иными словами, уровень d-орбиталей *пятикратно вырожден*. Однако в комплексных соединениях наличие лигандов приводит к понижению симметрии, а это вызывает *расщепление*

энергетических уровней. Характер расщепления зависит от того, как расположены лиганды.

## I. Расщепление в октаэдрическом поле лигандов

При подходящем выборе системы координат все шесть лигандов в октаэдрическом комплексе будут располагаться на осях и будут сильнее отталкивать электроны, находящиеся на орбиталях  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ . Пребывание электронов на этих орбиталях станет невыгодным, или другими словами, энергия этих орбиталей увеличивается. В то же время орбитали, расположенные между осями, подвергаются более слабому воздействию лигандов и оказываются более доступными для электронов, т.е. их энергия уменьшается.

Таким образом, в октаэдрическом поле пять эквивалентных орбиталей расщепляются на две группы (рис.3.9)

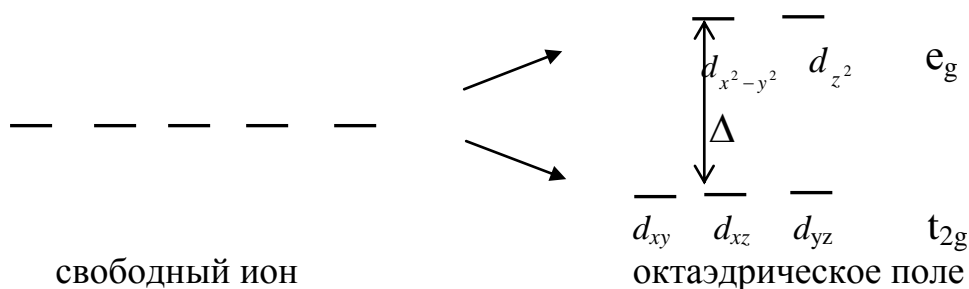


Рис.3.9. Расщепление  $d$ -орбиталей в октаэдрическом поле

Разница энергий верхнего и нижнего состояний обозначается  $\Delta$  или  $10Dq$  и называется *параметром расщепления*.

Энергия исходного уровня не лежит точно посередине между расщепленными уровнями. Если принять за нуль средневзвешенную энергию  $d$ -орбиталей, то для  $t_{2g}$  энергии равны  $-2/5 \Delta$ , а для  $e_g$   $+3/5 \Delta$ .

$$\text{Тогда } (-2/5\Delta) \cdot 3 + (3/5\Delta) \cdot 2 = 0$$

Такой выбор нуля обусловлен чисто арифметическими удобствами и допустим, т.к. все выводы теории кристаллического поля основываются на разности энергий  $t_{2g}$  и  $e_g$ , а не их абсолютными значениями.

Таким образом, дважды вырожденные  $e_g$  орбитали повышают свою энергию на величину  $3/5\Delta$  ( $6Dq$ ), а трижды вырожденные  $t_{2g}$  понижают на  $2/5\Delta$  ( $4Dq$ ).

## II. Расщепление в тетраэдрическом поле лигандов

В случае тетраэдрической конфигурации комплекса лиганды располагаются не на координатных осях и потому сильнее дестабилизируют орбитали, находящиеся между осями, т.е.  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ . Расщепление уровней атомных орбиталей показано на рис. 3.10.

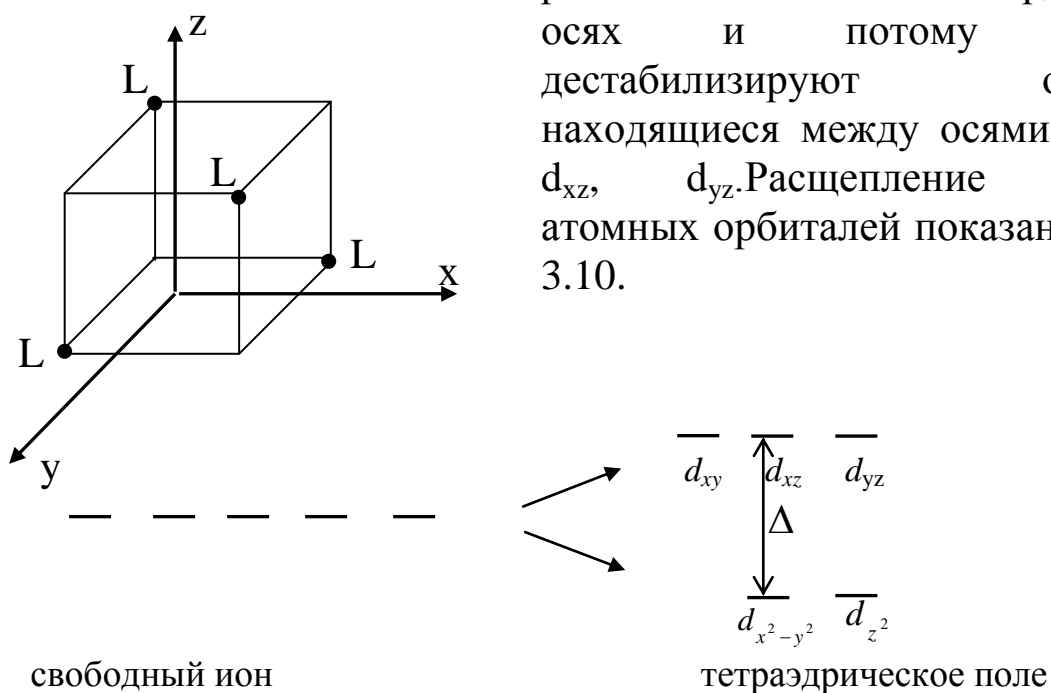
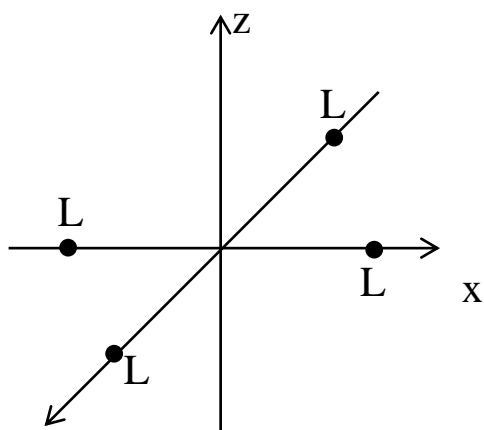


Рис.3.10. Расщепление  $d$ -орбиталей в тетраэдрическом поле

Таким образом, получается стабилизированное двукратно вырожденное состояние и более высокоэнергетическое трехкратно вырожденное состояние.

Поле, создаваемое шестью октаэдрически расположенными лигандами сильнее поля четырех лигандов в тетраэдре, поэтому параметр расщепления в октаэдрическом поле больше параметра расщепления  $\Delta$  в тетраэдрических комплексах:  $\Delta_{\text{тетр}} = 4/9\Delta_{\text{окт}}$



## III. Расщепление при квадратной координации

При квадратной координации лиганды L расположены на осях x и y. Поэтому сильнее всего дестабилизирована орбиталь  $d_{x^2-y^2}$ .

Несколько слабее отталкивается орбиталь, расположенная между осями x и y. Более низкой энергией обладают дважды вырожденные уровни  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  (рис.3.11)

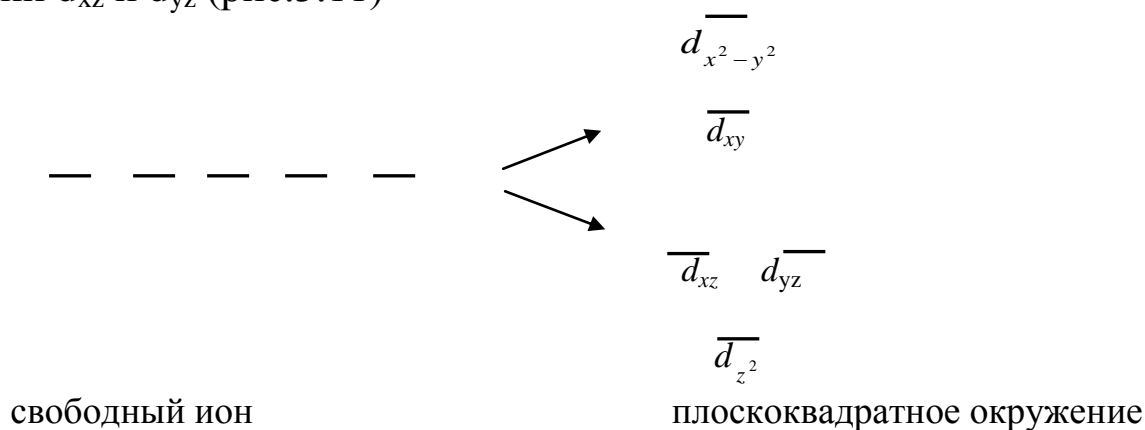


Рис.3.11. Расщепление d-АО металла в плоском квадрате

Параметр расщепления  $\Delta$  является количественной характеристикой расщепления.

Величина  $\Delta$  зависит от следующих факторов:

1. *От валентности центрального атома.* Для гидратированных двухвалентных ионов элементов первой вставной декады  $\Delta \cong 10000 \text{ см}^{-1}$ . Для трехвалентных ионов  $\Delta \cong 20000 \text{ см}^{-1}$ . ( $1\text{eV} = 23\text{ккал/моль} = 8068 \text{ см}^{-1}$ ).
2. *От положения элементов в периодической системе.* При переходе от элементов первой вставной декады к элементам II и III декад  $\Delta$  увеличивается на 20-30% (при тех же лигандах).
3. *От природы лигандов.* При одном и том же центральном атоме параметры расщепления увеличиваются в ряду:  
 $\Gamma < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \Gamma < \text{ONO}^- < \text{RCOO}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{Py}^- < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{NO}_2^- \ll \text{CN}^-$

Этот ряд лигандов называется *спектрохимическим рядом Цукида*.

d-электроны стремятся занять положения, при которых энергия минимальна. Переход электронов на соответствующие уровни сопровождается выделением энергии, называемой *энергией стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП)*. ЭСКП тем выше, чем больше электронов находится на уровне  $t_{2g}$  по сравнению с  $e_g$ .

В таблице 3.1. дано распределение электронов по уровням в октаэдрическом поле для разных центральных атомов. Там же приводятся значения ЭСКП.

Таблица 3.1

Распределение d-электронов в октаэдрических комплексах

Элект. конфигурация	Центральные атомы	Слабое поле			Сильное поле		
		$t_{2g}$	$e_g$	ЭСКП, ед. $\Delta$	$t_{2g}$	$e_g$	ЭСКП, ед. $\Delta$
$d^0$	$Sc^{3+}, Ca^{2+}$			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
$d^6$	$Fe^{2+}, Co^{3+}, Ir^{3+}$	↓↑ ↓ ↓	↓ ↓	0.4	↓↑ ↓↑ ↓↑		2.4
$d^7$	$Co^{2+}, Ni^{3+}$	↓↑ ↓↑ ↓	↓ ↓	0.8	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓	1.8
$d^8$	$Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}$	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓ ↓	1.2	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓ ↓	1.2
$d^9$	$Cu^{2+}, Ag^{2+}$	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓↑ ↓	0.6	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓↑ ↓	0.6
$d^{10}$	$Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}$	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑	0	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑	0

Заполнение орбиталей электронами происходит в порядке увеличения их энергии и в соответствии с правилом Хунда.

Если количество d-электронов меньше или равно числу орбиталей, электроны располагаются в соответствии с правилом Хунда по одному.

Если число d-электронов начинает превышать число стабилизированных  $t_{2g}$  уровней, то возникают два варианта: четвертый электрон либо поступает на уровень с большей энергией  $e_g$ , либо остается на уровне  $t_{2g}$ , спариваясь с одним из уже имеющих там электронов.

Для перевода электрона на орбиталь, где уже имеется один электрон нужно затратить некоторую энергию  $P$ . Возможны 2 случая:

1. ЭСКП <  $P$ , т.е. затрата энергии на спаривание электронов больше энергии стабилизации. Спаривание электронов не происходит, электроны занимают те же орбитали, что и в свободном атоме. Такое состояние называют *высокоспиновым*.

2. ЭСКП > P. Выигрыш энергии за счет стабилизации кристаллическим полем больше энергии, требуемой для спаривания электронов. Образующиеся комплексы являются *низкоспиновыми*.

Из таблицы видно, что высокоспиновое и низкоспиновое состояния октаэдрических комплексов возможны при конфигурациях  $d^4-d^7$ .

Первый случай имеет место в случае *слабого поля лигандов*, когда преобладающим является взаимное отталкивание электронов – четвертый d-электрон поступает на уровень  $e_g$  – получается высокоспиновый комплекс.

В случае *сильного поля лигандов*, преодолеть которое трудно, электрон спаривается с одним из электронов на уровне  $t_{2g}$ .

В качестве примеров можно взять комплексы  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  и  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ , которые мы рассматривали по методу валентных связей.

Для иона  $\text{Co}^{3+}$  энергия необходимая для спаривания электронов  $P=250,8$  кДж/моль.

В соответствии с положением в спектрохимическом ряду Цухида для  $\text{F}^-$   $\Delta=155,1$  кДж/моль, а для  $\text{NH}_3$   $\Delta=275,0$  кДж/моль. Таким образом, подтверждается вывод, сделанный на основании МВС: комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  - диамагнитен, а  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  - парамагнитен.

Действие поля лигандов оказывает влияние на самые разные свойства комплексов. Связано это с тем, что в поле лигандов d-электроны стремятся избегать определенные области пространства и предпочитают одни орбитали другим.

Несферическое распределение d-электронов, в свою очередь, влияет на координационное окружение центрального иона.

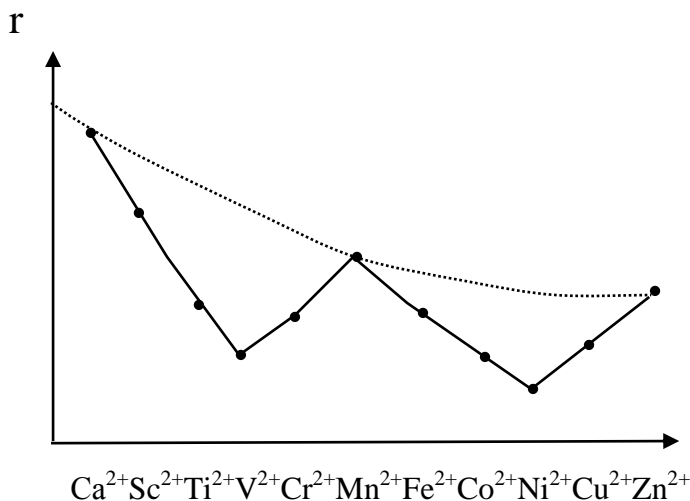


Рис.3.12. Относительные

значения ионных радиусов

## Изменение ионных радиусов

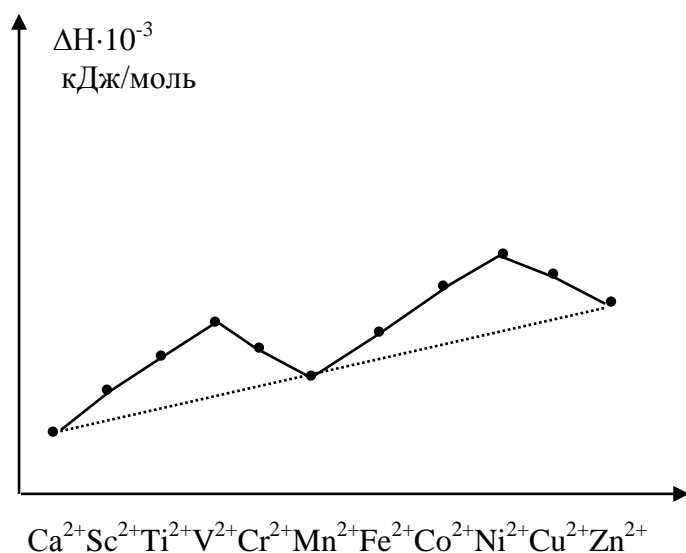
На рис.3.12 показана зависимость ионных радиусов двухзарядных



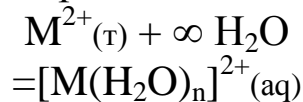
ионов первого ряда переходных элементов от атомного номера. Через точки, соответствующие ионам  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  с конфигурациями  $t_{2g}^0 e_g^0$ ,  $t_{2g}^3 e_g^2$  и  $t_{2g}^6 e_g^0$ , можно провести плавную кривую. Во всех трех случаях распределение d-электронов является сферическим, т.к. d-орбитали здесь либо пустые, либо полностью заняты. Вследствие недостаточного экранирования d-электронов от ядра с ростом атомного номера ионный радиус уменьшается. Значения радиусов всех остальных элементов лежат ниже плавной кривой, такое отклонение объясняется несимметричным распределением d-электронов в указанных ионах.

Ион  $\text{Ti}^{2+}$  имеет конфигурацию  $t_{2g}^2$ . Это значит, что отрицательный заряд двух d-электронов сконцентрирован в области, удаленной от линий связи металл-лиганд. Следовательно, два d-электрона лишь в малой степени заслоняют отрицательно заряженные лиганды от положительно заряженного иона металла – лигандам удастся приблизиться к центральному иону в большей степени, чем в случае симметричного распределения d-электронов. У иона  $\text{V}^{2+}$  этот эффект выражен в еще большей степени, т.к. три  $t_{2g}$ -электрона экранируют ион металла еще слабее. Далее следуют ионы  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , у которых появляются дополнительные электроны на орбитали  $e_g$ . На этих орбиталях электронная плотность повышена между центральным ионом и лигандами. Поэтому  $e_g$ -электроны сильнее экранируют ион металла и ионный радиус возрастает. Аналогичная картина наблюдается во второй половине этого ряда.

## Изменение теплот гидратации



Теплотой гидратации называется тепловой эффект реакции:



С уменьшением радиуса ионов притяжение между ионом металла и диполями воды усиливается, поэтому

Рис.3.13. Энергия гидратации двухвалентных ионов

увеличивается энергия гидратации.

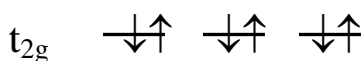
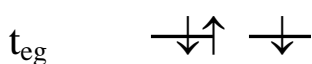
На рис.3.13 показана энергия гидратации двухвалентных ионов первого ряда переходных металлов.

Из графика видно, что при переходе от  $\text{Ca}^{2+}$  к  $\text{Zn}^{2+}$  энергии гидратации увеличиваются. Однако вместо ожидаемого монотонного возрастания  $\Delta H$  наблюдается кривая с двумя экстремальными точками, причем характер кривой подобен графику изменения ионных радиусов, приведенному на рис.3.12. Таким образом, увеличение энергии гидратации некоторых ионов связано с эффектом кристаллического поля.

## Эффект Яна-Теллера

ЭСКП может стать причиной искажения геометрии координационных соединений. Если число электронов на d-орбиталях равно кратности вырождения (или удвоенной кратности), то облако симметрично и не вызывает искажений комплекса.

В случае октаэдрических комплексов такое положение имеет место в комплексах с конфигурацией центрального иона  $d^0$ ,  $d^3$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  и  $d^{10}$ . В других случаях неравномерное распределение d-электронов приводит к тому, что некоторые лиганды испытывают большее, чем другие, отталкивание. Рассмотрим в качестве примера ион  $\text{Cu}^{2+}$ .



Предположим, что два электрона находятся на орбитали  $d_{x^2-y^2}$ , а один – на орбитали  $d_{z^2}$ .

Рассматривая изменение ионных радиусов, мы отмечали, что на  $e_g$  –

орбиталях электронная плотность повышена в области между центральным ионом и лигандами и это приводит к увеличению расстояния. Поскольку мы предположили, что на орбитали  $d_{x^2-y^2}$  больше электронов, чем на орбитали  $d_{z^2}$ , октаэдр сплюснен. Если бы на  $d_{z^2}$  находилось два электрона, а на  $d_{x^2-y^2}$  – один, октаэдр был бы вытянут вдоль оси z.

Таким образом, асимметрия заполнения d-орбиталей порождает асимметрию комплексов. Сильное искажение бывает в тех случаях, когда  $e_g$  орбитали заполнены неодинаково. Это имеет место для высокоспиновых комплексов с конфигурациями  $d^4$  и  $d^9$ , и для низкоспиновых, имеющих конфигурацию  $d^7$  или  $d^9$ .

## Спектры поглощения

Электронные спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях обычно обусловлены переходами d-электронов. Простейший комплекс  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  содержит только один d-электрон. В спектре этого комплекса в видимой области имеется одна полоса с минимумом при 500 нм. Этот минимум относится к переходу электрона с  $t_{2g}$  орбитали на орбиталь  $e_g$ . Энергия поглощаемого кванта света  $\Delta E = h\nu$  должна быть точно равной параметру расщепления  $\Delta$ . Таким образом, зная длину волны поглощаемого света, соответствующую окраске комплекса, можно рассчитать по формуле  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  частоту колебаний и, следовательно, параметр расщепления  $\Delta$ . При этом следует учитывать, что окраска комплекса определяется длиной волны *пропускаемого света* (т.е. дополнительного к поглощаемому). Так для комплекса  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  спектр соответствует поглощению зеленого света, а окраска комплекса – фиолетовая.

Приведенный выше ряд лигандов называется спектрохимическим, потому что сила поля лигандов влияет на цвет координационного соединения. При замене в комплексе одного лиганда другим, расположенным в спектрохимическом ряду правее (т.е. обладающим большей силой поля) значение  $\Delta$  возрастет и комплекс поглощает лучи света с меньшей длиной волны.

Так, например, комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$  -красного цвета, а его изомер  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$  -желтый. В ряду комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  при переходе от  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  к  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  и  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  цвет меняется от зеленого к голубому, а затем к сине-фиолетовому.

Если переходы d-электронов невозможны, комплексы бесцветны. Это имеет место в тех случаях, когда на d-орбиталях электроны отсутствуют ( $\text{Ca}^{2+}$ ) либо они полностью заполнены ( $\text{Zn}^{2+}$ ).

# Окислительно-восстановительные свойства

Исходя из теории кристаллического поля можно объяснить способность координационных соединений к восстановлению или окислению. Так, известно, что в водных растворах ион  $\text{Co}^{3+}$  является сильнейшим окислителем, т.е. ион  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  стремится присоединить электрон и превратиться в гидратированный ион кобальта (II)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

В то же время комплексы Co (II), содержащие во внутренней сфере аммиак или амины, обладают сильно выраженными восстановительными свойствами, т.е. стремятся к превращению в комплексы трехвалентного кобальта.

Это связано с тем, что в сильном поле аммиака или аминов ион  $\text{Co}^{2+}$  находится в низкоспиновом состоянии и содержит один электрон на  $e_g$ -орбитали. Переход кобальта (II) в  $\text{Co}^{3+}$  энергетически выгоден, т.к. в результате отрыва электрона с  $e_g$ -орбитали образуется комплекс, в котором все 6 d-электронов находятся на  $t_{2g}$ -орбиталях. В то же время в аква-ионе  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  центральный ион находится в высокоспиновом состоянии, содержит неспаренные d-электроны на  $t_{2g}$ -орбиталях и охотно принимает электрон.

Теория кристаллического поля достаточно просто и наглядно объясняет многие свойства координационных соединений: магнитные свойства, искажение высокосимметричных комплексов, цветность, стабилизацию полем лигандов определенных валентных состояний и другие. Вместе с тем, теория кристаллического поля рассматривает только электростатическое влияние лигандов на центральный ион и не учитывает возможность перекрывания валентных орбиталей иона металла и лигандов. Кроме того, с помощью этой теории невозможно описать  $\pi$ -связи.

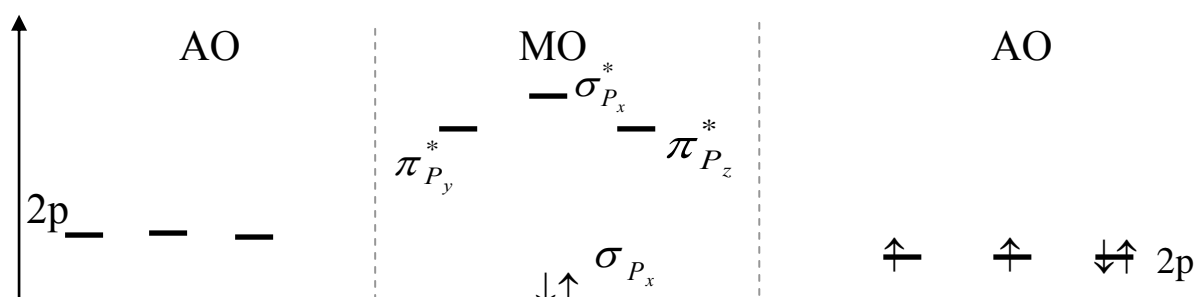
## 3.4. Теория поля лигандов

Теория поля лигандов, созданная в 50-х годах прошлого века Оргелом, Иергенсенем и Бальхаузенем, объединила в себе основные положения теории кристаллического поля и метода молекулярных

орбиталей. Прежде всего полезно вспомнить основные положения метода молекулярных орбиталей.

1. Молекула рассматривается как единая система ядер и электронов, а не как совокупность атомов, сохраняющих индивидуальность.
2. Подобно тому как электроны в атомах располагаются на атомных орбиталях (АО), электроны в молекуле располагаются на молекулярных орбиталях (МО).
3. Молекулярная орбиталь рассматривается как линейная комбинация атомных орбиталей.
4. В образовании молекулярных орбиталей участвуют только те АО, которые имеют близкую по величине энергию и приблизительно одинаковую симметрию относительно оси связи.
5. При взаимодействии двух АО в результате их линейной комбинации образуются две МО с большей и меньшей энергией по сравнению с энергией исходных АО. В результате сложения АО образуется МО с повышенной межъядерной электронной плотностью, т.е. с меньшей энергией. Такую орбиталь называют *связывающей*. В результате вычитания АО образуется МО с большей энергией, называемая *разрыхляющей*.
6. В соответствии с принципом Паули на молекулярной орбитали, как и на атомной, не может быть больше двух электронов.
7. Все имеющиеся в молекуле электроны распределяются по МО в порядке увеличения энергии, в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда.
8. Переход электрона с АО на связывающую МО увеличивает энергию связи, а переход на разрыхляющую МО уменьшает прочность связи.
9. Стабильность молекулы определяется разностью между числом связывающих и разрыхляющих электронов. Если эта разность равна нулю, молекула не образуется.

Рассматривая сущность  $\pi$ -дативной связи (раздел 3.2.), мы отметили, что в молекулах CO и многочисленных непредельных органических соединений имеются вакантные орбитали. Рассмотрим энергетическую диаграмму молекулы CO (рис.3.14.)



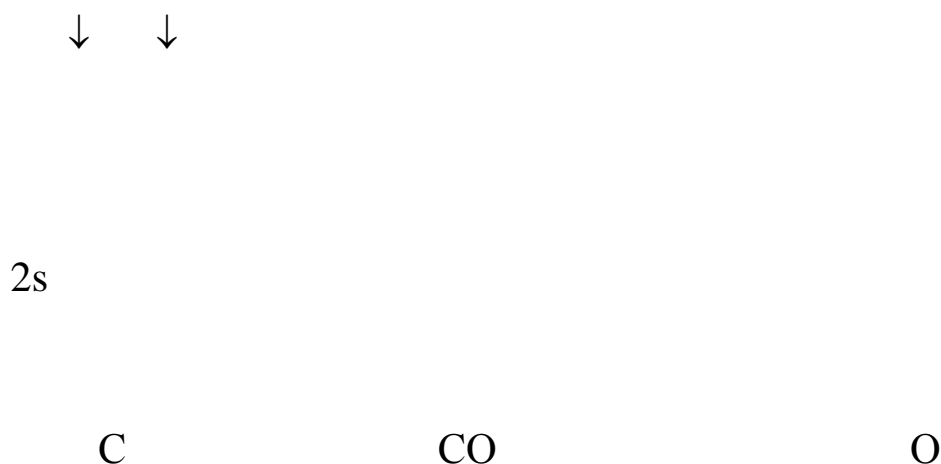


Рис. 3.14. Энергетическая диаграмма молекулы CO

Из рис. 3.14 видно, что в молекуле CO имеются две вакантные  $\pi$ -разрыхляющие орбитали  $\pi_p$ . За счет перекрывания этих орбиталей с заполненными орбиталями центрального атома образуется  $\pi$ -дативная связь.

Подобные  $\pi$ -разрыхляющие орбитали имеются и в других молекулах органических соединений.

Энергетические диаграммы координационных соединений строятся по тому же принципу, что и МО двухатомных молекул. Рассмотрим порядок построения энергетических диаграмм октаэдрических комплексов ионов переходных металлов, расположенных в 4 периоде периодической системы. Валентными орбиталями этих ионов являются:  $4s$ ,  $4p_x$ ,  $4p_y$ ,  $4p_z$ ,  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{z^2}$ ,  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  и  $3d_{yz}$  – всего 9 орбиталей. Геометрическая конфигурация и ориентация в пространстве всех этих орбиталей были показаны на рис. 3.2., 3.3 и 3.4.

Если выбрать систему координат, как при рассмотрении расщепления энергетических уровней в октаэдрическом поле лигандов (раздел 3.3), все шесть лигандов будут находиться на трех координатных осях. Тогда, исходя из симметрии орбиталей в образовании МО могут участвовать орбитали:  $4s$ ,  $4p_x$ ,  $4p_y$ ,  $4p_z$ ,  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{z^2}$ .

Остальные орбитали:  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  и  $3d_{yz}$ , которые не могут участвовать в образовании МО, называются *несвязывающими*. Молекулярные орбитали комплекса  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  представлены на рис. 3.15

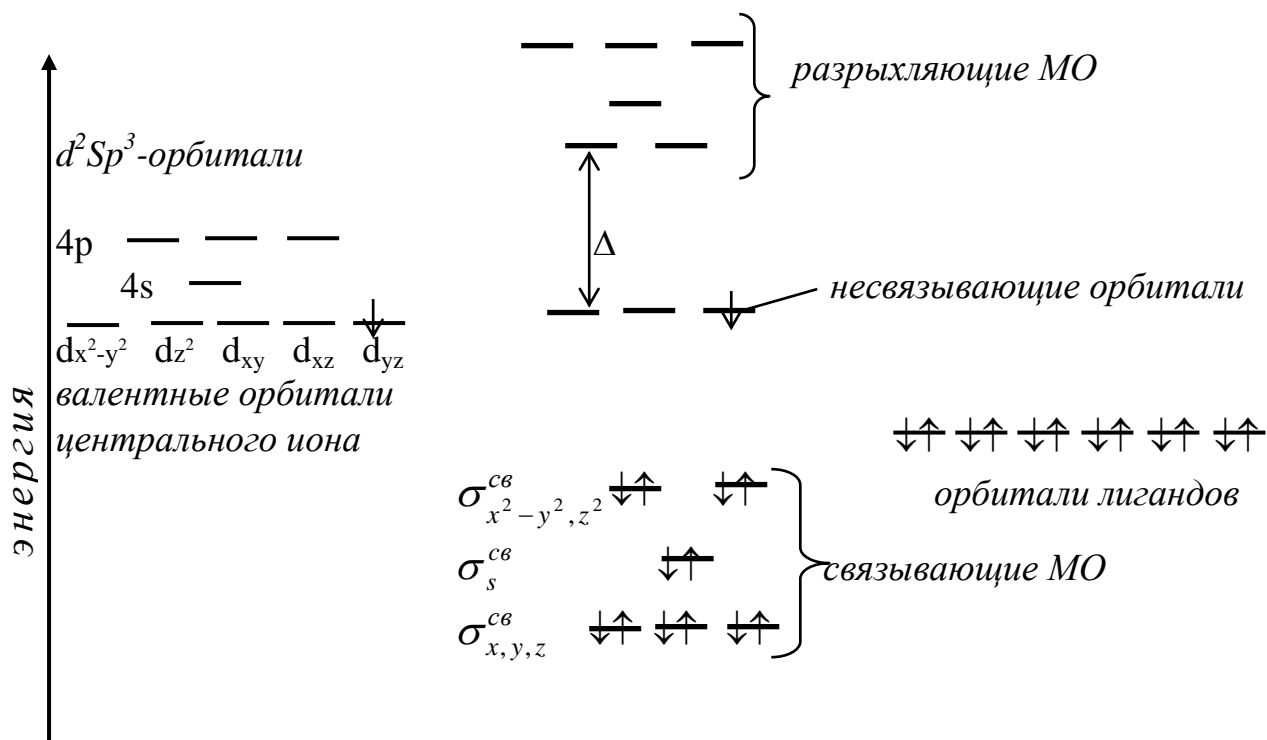
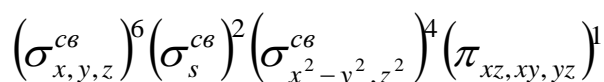


Рис.3.15. Образование МО иона  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

На рисунке справа находятся орбитали шести лигандов, на которых находятся 12 электронов. Слева показаны девять валентных орбиталей иона  $\text{Ti}^{3+}$ , на которых находится один d-электрон. В результате взаимодействия шести орбиталей лигандов с шестью  $d^2sp^3$ -гибридными орбиталями иона  $\text{Ti}^{3+}$  образуются двенадцать молекулярных орбиталей: шесть связывающих и шесть разрыхляющих, на которых должны разместиться 13 электронов. При образовании МО электроны теряют свою индивидуальность и принадлежат молекуле в целом, но для простоты можно считать, что все 12 электронов, принадлежавшие ранее лигандам, переходят на связывающие МО, которые заполняются полностью. Единственный оставшийся электрон переходит на одну из несвязывающих орбиталей. Все разрыхляющие орбитали остаются пустыми.

Электронная конфигурация иона  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



В комплексах  $[\text{ML}_6]^{2+}$ , где центральными ионами являются  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ , содержатся соответственно 2,3 и 4 d-электрона. Все эти электроны будут находиться на несвязывающих  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ -орбиталях. При переходе к комплексам  $\text{Fe}^{2+}$ , содержащего шесть d-

электронов, возникают два способа размещения этих электронов на молекулярных орбиталях. Рассмотрим в качестве примеров комплексы  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (рис.3.16)

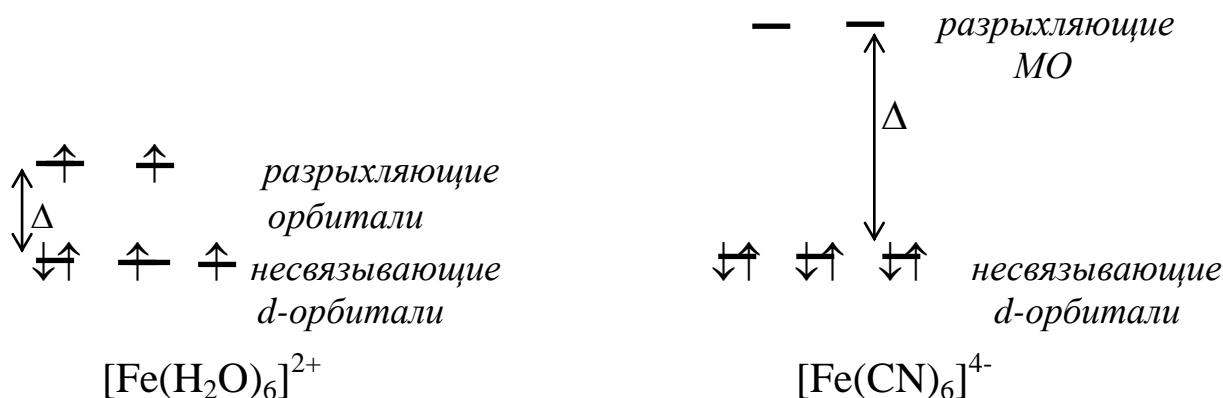


Рис.3.16. Высокоспиновые и низкоспиновые октаэдрические комплексы с  $d^6$ -конфигурацией.

Если энергетический интервал  $\Delta$  между несвязывающими и разрыхляющими орбиталями невелик, электроны распределяются по ним подобно тому, как это было в свободном катионе, т.е. стремятся занять все пять орбиталей. В этом случае энергия, необходимая для образования новых электронных пар, превышает  $\Delta$  и образующийся комплекс оказывается *высокоспиновым (спин – свободным)*. Если же энергетический интервал  $\Delta$  превышает энергию спаривания электронов, они оказываются спаренными на нижнем подуровне – образуется *низкоспиновый (спин-спаренный)* комплекс.

Построение МО тетраэдрических и квадратных комплексов, которые мы рассматривать не будем, производится подобно МО октаэдрических комплексов.

## Вопросы и упражнения для самоконтроля

1. Перечислите основные положения метода валентных связей.
2. В чем состоит сущность донорно-акцепторного механизма образования координационной связи?
3. Какие Вы знаете случаи гибридизации атомных орбиталей при образовании координационных соединений? Какие геометрические конфигурации комплексов им соответствуют?



4. Рассмотрите с позиций метода ВС образование следующих комплексных соединений:  $[\text{CuCl}_2]^-$ ,  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ . Какова геометрическая конфигурация этих ионов? Какими магнитными свойствами они обладают?
5. В чем состоит сущность  $\pi$ -дативной связи? Как влияет ее образование на эффективный заряд центрального иона?
6. Перечислите основные положения теории кристаллического поля.
7. Изобразите схематически расщепление d-орбиталей металла в октаэдрическом, тетраэдрическом и квадратном полях лигандов.
8. Что называется параметром расщепления? Как его можно определить экспериментально? От чего зависит величина  $\Delta$ ?
9. Что представляет собой спектрохимический ряд лигандов? Почему он так называется?
10. Какой комплекс имеет более высокое значение  $\Delta$ :  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  или  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ?  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  или  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ?  $[\text{PtI}_4]^{2-}$  или  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ;  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  или  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ?
11. Почему  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  диамагнитен, а  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  - парамагнитен? Объясните это с позиций метода ВС и теории кристаллического поля.
12. Рассмотрите, исходя из теории кристаллического поля, следующие комплексы и предскажите, какими они должны обладать магнитными свойствами:  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ;  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ;  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  (тетраэдр);  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ;  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (квадрат);  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ ?
13. Какие комплексы называются высокоспиновыми и какие – низкоспиновыми? При каких условиях те и другие образуются?
14. Какие из тетраэдрических комплексов могут быть как высокоспиновыми, так и низкоспиновыми?
15. Рассмотрите закономерности изменения ионных радиусов и энергии гидратации в ряду двухвалентных ионов переходных металлов, образующих октаэдрические комплексы.
16. В чем заключается эффект Яна-Теллера? Для каких комплексов он характерен?
17. Как с позиций теории кристаллического поля объясняется цветность соединений? Почему комплексы  $\text{Cu}^+$  бесцветны, а  $\text{Cu}^{2+}$  - окрашены?
18. Объясните следующие факты, наблюдаемые на опыте:
  - а) комплексы  $\text{Cr}^{3+}$ , независимо от того, связаны они с сильными или со слабыми лигандами всегда парамагнитны;

- б) комплексы  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  и  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  диамагнитны, а  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  - парамагнитен;
- в) все комплексы  $\text{Zn}^{2+}$  диамагнитны.
19. Перечислите основные положения метода молекулярных орбиталей.
20. Какие молекулярные орбитали называются связывающими, разрыхляющими, несвязывающими?
21. Изобразите схематически образование молекулярных орбиталей ионов:  $[\text{VCl}_6]^{4-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ .

### **Заканчивая изучение главы 3, Вы должны ЗНАТЬ:**

- различные теории химической связи;
- в чем состоит сущность каждой теории и какие свойства комплексных соединений можно объяснить с помощью данной теории.

### **УМЕТЬ:**

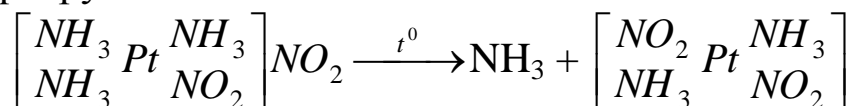
- определять тип гибридизации атомных орбиталей и геометрическую конфигурацию комплекса;
- изображать схематически расщепление d-орбиталей в октаэдрическом, тетраэдрическом и квадратном поле лигандов;
- сравнивать величины параметра расщепления различных комплексов;
- объяснять изменение ионных радиусов и энергии гидратации в ряду октаэдрических комплексов двухвалентных переходных металлов;
- предсказывать магнитные свойства комплексов;
- объяснять цветность комплексов;
- строить энергетические диаграммы молекулярных орбиталей октаэдрических комплексов двухвалентных переходных металлов.

## **Глава 4. Взаимное влияние лигандов**

Координационная теория Вернера, являющаяся теоретической основой химии комплексных соединений, не рассматривала возможности взаимного влияния лигандов во внутренней сфере.

Л.А. Чугаев впервые установил, что в нитрокомплексах платины (II) повышенной реакционной способностью обладают лиганды, находящиеся в транс-положении к нитрогруппе.

Так при нагревании комплекса  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]\text{NO}_2$  отщепляется молекула аммиака, которая координирована в транс-положении к нитрогруппе:

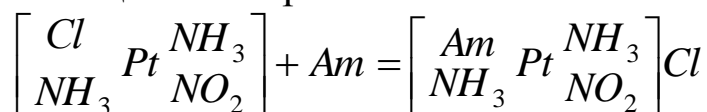


В дальнейшем систематические исследования нитрокомплексов платины (II) проводились И.И. Черняевым. Результатом этих исследований явилось открытие *закономерности трансвлияния*.

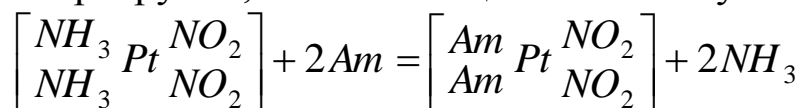
## 4.1. Закономерность трансвлияния

В ходе исследования реакций замещения Черняев установил, что:

1. При действии аммиака и аминов Am на транс-хлоронитродиаминоплатину происходит быстрое и полное замещение хлора:



2. Аналогичные реакции с цис-хлоронитродиаминоплатиной, где атом хлора находится в транс-положении к молекуле аммиака, протекают значительно медленнее.
3. Молекулы аммиака, расположенные в транс-положении к нитрогруппе, легко замещаются молекулами других аминов



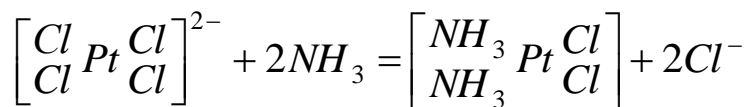
Далее Черняев предположил, что подобно нитрогруппе и другие кислотные остатки оказывают лабилизирующее действие на другие лиганды, находящиеся в транс-положении.

В 1926 году он сформулировал *закономерность трансвлияния*:

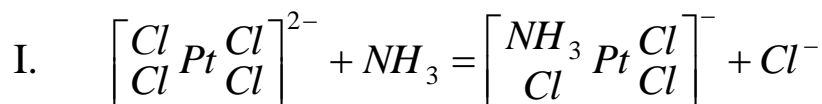
*Анионы, находящиеся во внутренней сфере комплекса, оказывают лабилизирующее действие на лиганды, находящиеся по отношению к ним в транс-положении.*

Закономерность трансвлияния позволила объяснить некоторые правила координационной химии, установленные экспериментально задолго до открытия транс-влияния.

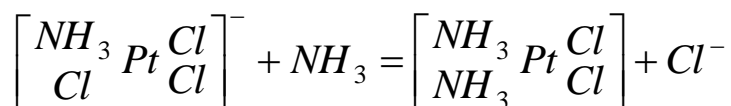
*Правило Пейроне. При действии аммиака или аминов на тетрахлороплатинат калия получается всегда дихлородиамминплатина цис-конфигурации:*



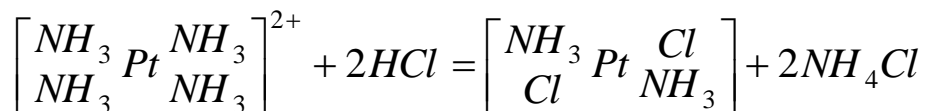
Можно представить себе, что эта реакция протекает в две стадии:



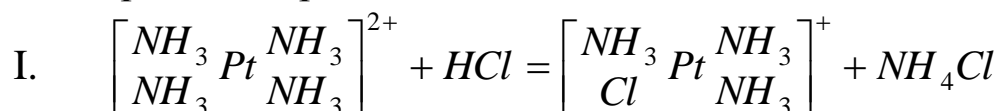
II. Поскольку анион  $Cl^-$  обладает большим трансвлиянием, чем молекула аммиака, вторая молекула  $NH_3$  вступает в трансположение к  $Cl^-$ :



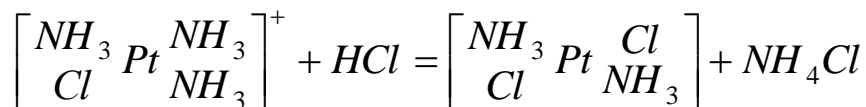
*Правило Иергенсена. При действии хлороводородной кислоты на хлорид тетрааммина платины (II)  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  или подобные соединения получается дихлородиамминплатина транс-конфигурации:*



И эта реакция протекает в две стадии:

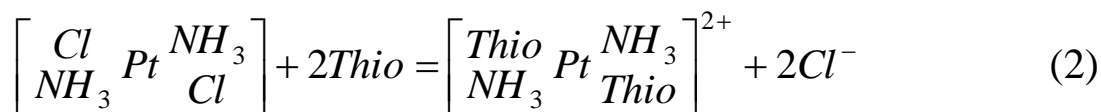
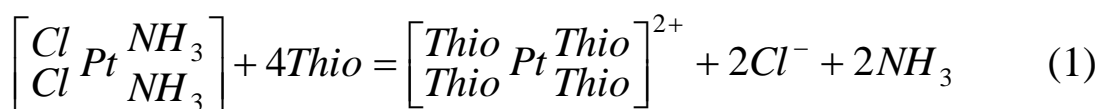


II. В соответствии с закономерностью трансвлияния второй анион  $Cl^-$  вступает в транс-положение к первому:



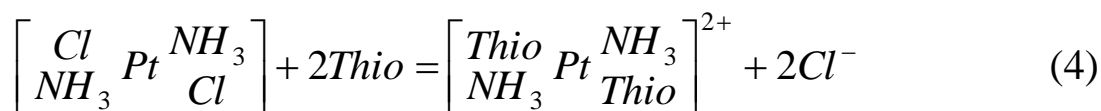
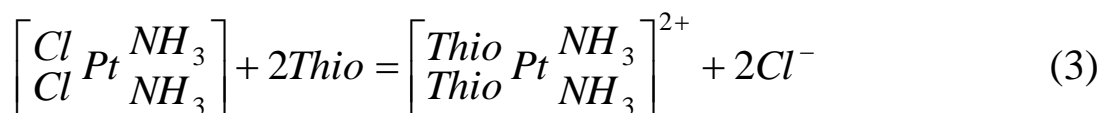
#### *Тиомочевинная реакция Курнакова*

Еще в 1895 году академик Н.С. Курнаков установил, что изомерные диаммины  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  по разному реагируют с тиомочевинной  $SC(NH_2)_2$  (Thio):



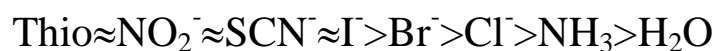
Продукты реакций (1) и (2) различаются по внешнему виду и форме кристаллов, по содержанию элементов. Поэтому тиомочевинную реакцию Курнакова используют для выяснения геометрической конфигурации дихлородиамминов.

Различное поведение изомерных диамминов становится понятным, если принять, что тиомочевина обладает высоким трансвлиянием. Первой стадией (1) и (2) является замещение молекулами тиомочевины координированных ионов хлора:

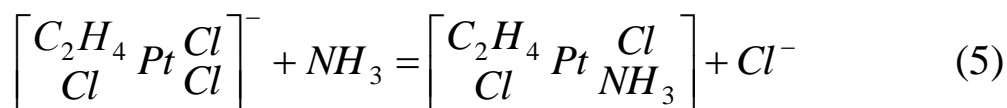


В продукте реакции (3) две молекулы аммиака находятся в транс-положении к молекулам тиомочевины и потому легко замещаются имеющимися в растворе в избытке молекулами тиомочевины. В соединении, образующемся в результате реакции (4), молекула аммиака находится в транс-положении к другой молекуле аммиака, обладающей малым трансвлиянием, и потому замещаться тиомочевинной не будет.

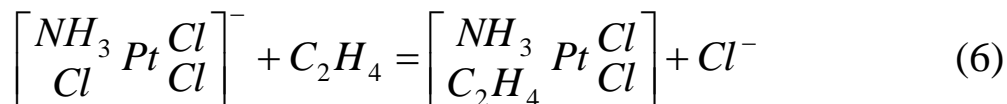
На основании исследований реакций замещения И.И. Черняев расположил лиганды в следующий ряд трансвлияния:



Важным событием в развитии закономерности трансвлияния явилось открытие А.Д. Тельман высокой трансактивности ненасыщенных молекул: этиленовых и ацетиленовых углеводородов, СО и NO. При действии этиленом на тетрахлолоплатинат (II) калия происходит замещение одного атома хлора и образуется так называемая соль Цейзе  $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ . А.Д. Тельман показала, что если на эту соль действовать аммиаком всегда получается продукт транс-конфигурации:

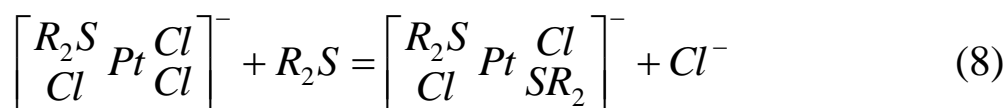
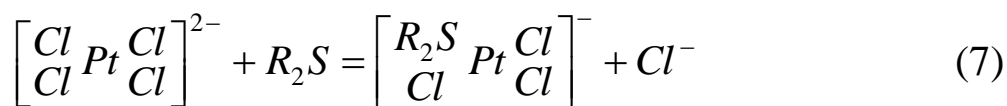


Далее было установлено, что если действовать этиленом на соль  $K[PtNH_3Cl_3]$ , получится комплекс цис-конфигурации:



Таким образом, геометрическая конфигурация комплекса зависит от последовательности введения нейтральных лигандов. Это легко понять, если учесть что транс-влияние этилена больше, чем хлорид-иона, а последний обладает большим трансвлиянием, чем молекула аммиака.

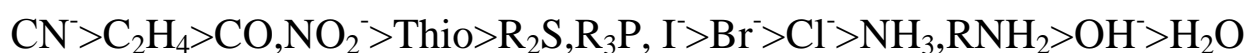
Иенсен установил, что в результате реакции  $K_2[PtCl_4]$  с диалкилсульфидами  $R_2S$  образуются комплексы транс-конфигурации:



Таким образом, реакция (8) протекает не так, как взаимодействие  $K_2[PtCl_4]$  с аммиаком и аминами, т.е. не в соответствии с правилом Пейроне. Это привело к выводу, что органические сульфиды обладают более высоким трансвлиянием, чем хлорид-ион.

Оказалось также, что триалкилфосфины в комплексах платины ведут себя подобно диалкилсульфидам и, следовательно, также обладают высоким трансвлиянием.

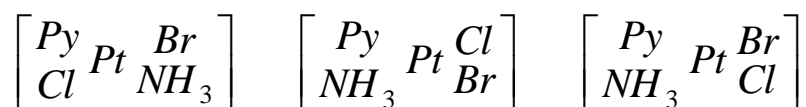
В результате систематических исследований реакций замещения в комплексах платины в 50<sup>x</sup> гг удалось построить следующий ряд трансвлияния лигандов:



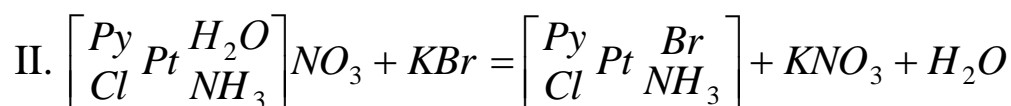
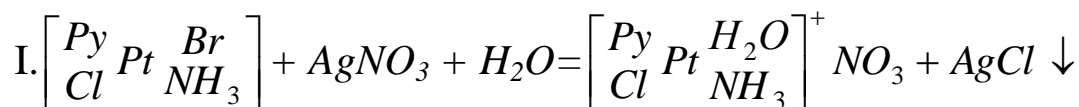
Закономерность трансвлияния стала руководящим принципом при выборе путей синтеза новых комплексных соединений.

В качестве примера можно привести синтез трех требуемых координационной теорией изомеров состава  $[PtNH_3PyClBr]$ ,

осуществленный Гельман и Эссен. Координационные формулы этих изомеров:

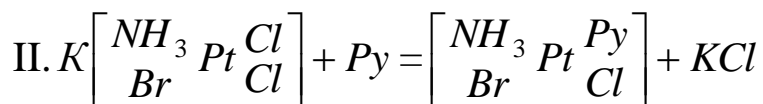
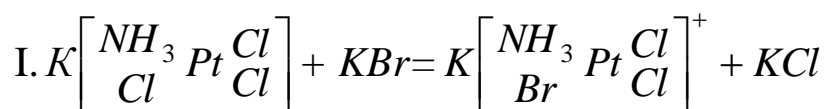


В качестве исходного вещества для синтеза первого изомера был взят комплекс транс-[PtPyNH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]



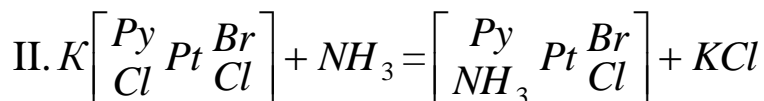
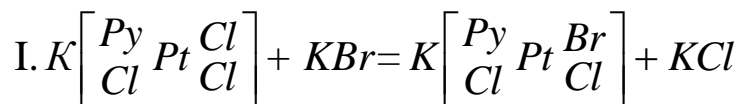
На первой стадии ион Cl<sup>-</sup>, находящийся в транс-положении к другому Cl<sup>-</sup>, замещается молекулой воды с образованием осадка хлорида серебра. На второй стадии молекула воды, которая образует с центральным атомом очень слабую связь, легко замещается ионом Br<sup>-</sup>.

Второй изомер был получен согласно уравнениям:



На первой стадии бромид-ион вытесняет Cl<sup>-</sup>, находящийся в транс-положении к другому Cl<sup>-</sup>. На второй стадии молекула пиридина замещалась Cl<sup>-</sup> (а не Br<sup>-</sup>), т.к. бромид-ион обладает большим трансвлиянием, чем Cl<sup>-</sup>.

Наконец, третий изомер был получен из K[PtPyCl<sub>3</sub>]:



Другие примеры использования закономерности трансвлияния для синтеза комплексных соединений будут рассмотрены позднее.

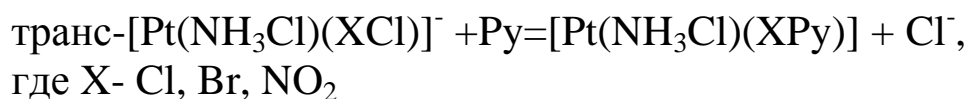
Закономерность трансвлияния была открыта в результате изучения реакций с участием комплексов платины (II). Дальнейшими

исследованиями было установлено, что трансвлияние лигандов проявляется также в комплексах платины (IV), палладия (II), кобальта (III), хрома (III), родия (III), иридия (III) и некоторых других металлов. Правда, ряды лигандов по их трансвлиянию для разных металлов несколько различаются.

Как мы уже знаем закономерность трансвлияния вначале была обнаружена на основании *препаративных данных*, т.е. путем химического исследования реакций замещения. Далее различными учеными были предприняты попытки количественно охарактеризовать трансвлияние с помощью различных физико-химических методов.

Прежде всего, следует остановиться на результатах *кинетических исследований*.

Гельман, Звягинцев и Карандашева изучали скорость реакций взаимодействия некоторых координационных соединений платины (II) и платины (IV) с пиридином. В ходе этих реакций молекулы пиридина замещали хлоридный лиганд, поскольку он находился в транс-положении к лиганду X, обладающему повышенным трансвлиянием:



В табл.4.1. приведены значения констант скорости, рассчитанные по уравнению для реакций второго порядка, при температуре 25°C и величины энергии активации E<sub>A</sub>.

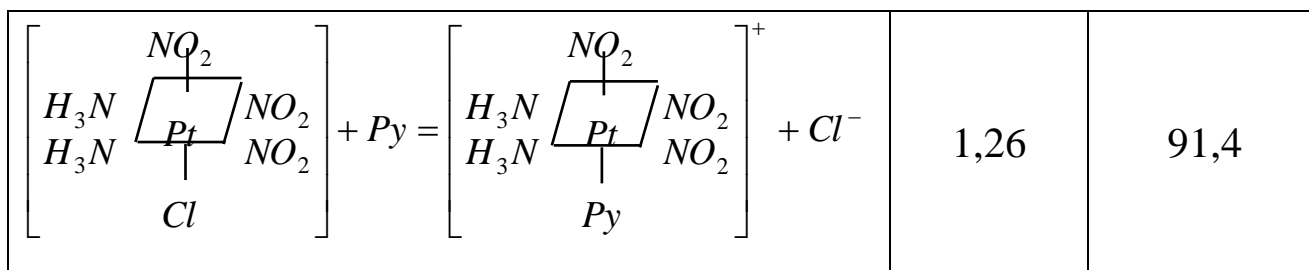
Таблица 4.1

Кинетика взаимодействия комплексов Pt(II) с пиридином

Реакция	$k \cdot 10^4$ л·моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	E <sub>A</sub> кДж/моль
$\left[ \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{Cl} \end{array} \text{Pt} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right]^- + \text{Py} = \left[ \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{Py} \end{array} \text{Pt} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right] + \text{Cl}^-$	63,0	79,0
$\left[ \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{Cl} \end{array} \text{Pt} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{Cl} \end{array} \right]^- + \text{Py} = \left[ \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{Py} \end{array} \text{Pt} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{Cl} \end{array} \right] + \text{Cl}^-$	176,3	44,9







Из табл 4.2 следует, что замещение Cl<sup>-</sup> в транс-положении к Br<sup>-</sup> характеризуется большим значением константы скорости и меньшей энергией активации, чем в случае, когда Cl<sup>-</sup> находится в транс-положении к другому Cl<sup>-</sup>. Это наблюдается и для комплексов платины (II) (табл.4.1). В то же время мы видим, что в комплексах платины (IV), в отличие от платины (II), трансвлияние нитрогруппы меньше, чем Cl<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup>. Таким образом, *последовательность лигандов по их трансвлиянию зависит от степени окисления центрального иона.*

При переходе от комплексов платины к соединениям других металлов ряды трансвлияния могут оказаться совершенно другими.

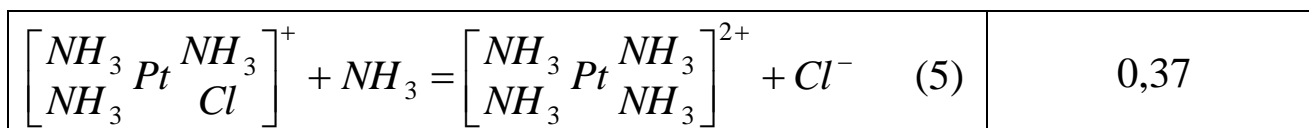
При изучении кинетики взаимодействия некоторых соединений платины (II) с аммиаком и пиридином Гринберг и Кукушкин обнаружили эффект, который получил название *цис-влияния*.

Соответствующие экспериментальные данные приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3

Константы скорости реакций с аммиаком

Реакция	k · 10 <sup>4</sup> л · моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>
$\left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Pt} \quad \text{Cl} \\   \quad   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \right]^{2-} + \text{NH}_3 = \left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Pt} \quad \text{Cl} \\   \quad   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{NH}_3 \end{array} \right]^- + \text{Cl}^- \quad (1)$	0,42
$\left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Pt} \quad \text{NH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \right]^- + \text{NH}_3 = \left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Pt} \quad \text{NH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{NH}_3 \end{array} \right] + \text{Cl}^- \quad (2)$	1,14
$\left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Pt} \quad \text{Py} \\   \quad   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \right]^- + \text{NH}_3 = \left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Pt} \quad \text{Py} \\   \quad   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{NH}_3 \end{array} \right] + \text{Cl}^- \quad (3)$	1,75
$\left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Pt} \quad \text{NH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{NH}_3 \quad \text{Cl} \end{array} \right] + \text{NH}_3 = \left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Pt} \quad \text{NH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{NH}_3 \quad \text{NH}_3 \end{array} \right]^+ + \text{Cl}^- \quad (4)$	2,90



В ходе реакций (1) и (2) замещается ион  $Cl^-$ , расположенный в транс-положении к  $Cl^-$ , но во втором соединении в цис-положении к замещаемому  $Cl^-$  находится молекула аммиака – это приводит к увеличению константы скорости почти втрое.

В соединении (4) в цис-положении к  $Cl^-$  находятся 2 молекулы  $NH_3$ , это приводит к дальнейшему значительному увеличению скорости реакции.

Таким образом, *цис-влияние* – это усиление трансвлияния лиганда  $L$  под влиянием другого лиганда (в данном случае  $NH_3$ ), находящегося в цис-положении к  $L$ .

Сравнение констант скорости реакций (2) и (3) позволяет сделать вывод, что пиридин обладает более сильным цис-влиянием, чем аммиак.

Среди приведенных в табл.4.3. реакций с наименьшей скоростью протекает реакция (5). Это становится понятным, если учесть, что в исходном соединении  $Cl^-$  находится против молекулы  $NH_3$ , обладающей малым трансвлиянием.

Наряду с исследованием кинетики реакций для обнаружения взаимного влияния лигандов применялись методы термохимии, колебательной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса, рефрактометрии, рентгеноструктурного анализа. На полученных экспериментальных результатах мы останавливаться не будем.

## 4.2. Теоретическое объяснение

### трансвлияния

Теоретические представления о природе трансвлияния развивались по мере развития учения о химической связи.

#### Поляризационные представления

Первые попытки объяснения трансвлияния были предприняты в 30<sup>х</sup> годах прошлого века Гринбергом и Некрасовым. Они были

основаны на представлении о диполе, индуцируемом в центральном ионе под влиянием лигандов.

Предположим, что в квадратном комплексе все четыре лиганда одинаковы. Примером может служить ион  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ . Центральный ион  $\text{Pt}^{2+}$  индуцирует в каждом из ионов  $\text{Cl}^-$  диполь, а каждый из этих ионов должен индуцировать диполь в центральном ионе. Однако поскольку комплексный ион  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  симметричен, диполи, индуцируемые в нем компенсируют друг друга. В результате в ионе  $\text{Pt}^{2+}$  нет диполя (рис. 4.1 а).

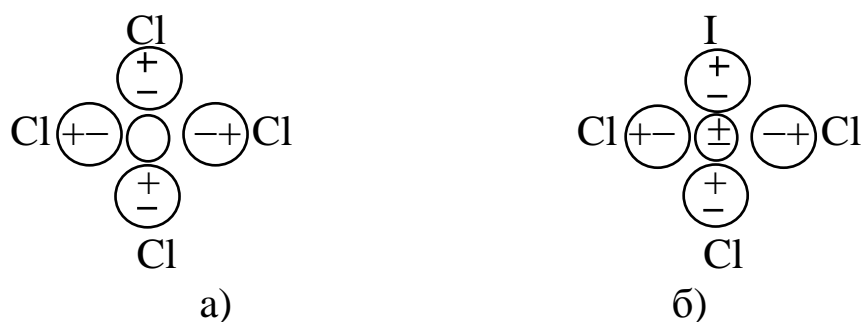


Рис. 4.1 Схема трансвлияния по Гринбергу-Некрасову.

Если вместо одного из ионов хлора ввести более сильно поляризуемый лиганд, например  $\text{I}^-$ , то дипольный момент, индуцируемый этим лигандом в ионе  $\text{Pt}^{2+}$ , уже не будет компенсироваться дипольным моментом, вызываемым противоположащим ионом  $\text{Cl}^-$ . Таким образом, в центральном ионе возникает диполь (рис.4.1. б).

Если энергия взаимной поляризации центрального иона и вновь вступившего лиганда ( $\text{I}^-$ ) больше, чем соответствующая величина для центрального иона и лиганда в транс-положении, то диполь будет направлен так, как это показано на рис.4.1, б. В этом случае будет иметь место ослабление связи с центральным ионом лиганда, находящегося в транс-положении к  $\text{I}^-$ .

При этом оба лиганда, находящиеся в цис-положениях, практически не испытывают влияния этого диполя. По мнению авторов, поляризационные представления применимы и к октаэдрическим комплексам.

Если рассматривать трансвлияние как поляризационный эффект, можно сделать ряд выводов:

1. Трансвлияние должно наблюдаться в заметной степени только в соединениях, центральный ион в которых обладает большой поляризуемостью;

2. Транс-активность лигандов должна определяться энергией взаимной поляризации лиганда и центрального иона. При данном центральном ионе трансвлияние лиганда определяется его поляризуемостью и расстоянием от центрального иона.
3. Трансвлияние должно сказываться не только на подвижности лигандов, но и на всей совокупности их свойств, которые связаны с поляризацией. Примеры такого влияния будут рассмотрены в главе 6.

Поляризационная модель хорошо описывает трансвлияние простых лигандов таких, например, как галогенид-ионы.

#### Трансвлияние и восстановительные свойства лигандов

А. А. Гринберг, сопоставляя различные лиганды, проявляющие сильное трансвлияние, в 1943 г пришел к выводу, что общим признаком их является наличие восстановительных свойств. Нитрогруппа  $\text{NO}_2^-$ , цианид-ион, ионы галогенов, тиомочевина, тиосульфат-ион, тиоцианат-ион являются типичными восстановителями и вместе с тем, обладают сильным трансвлиянием. Все эти частицы склонны отдавать электроны, которые, смещаясь в направлении центрального иона, увеличивают электронную плотность на нем и, следовательно, уменьшают эффективный заряд. Это приводит к ослаблению связи с центральным ионом лиганда, находящегося в транс-положении к лиганду–восстановителю.

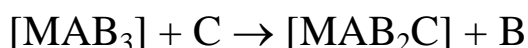
Таким образом, *трансвлияние должно быть тем больше, чем сильнее выражены восстановительные свойства.*

Эта концепция находится в согласии с экспериментальными данными, но носит качественный характер из-за недостатка количественных данных о восстановительных свойствах лигандов.

#### Трансвлияние и $\pi$ -дативное взаимодействие

Дальнейшее развитие теорий трансвлияния было связано с открытием большого трансвлияния этилена и других ненасыщенных молекул.

Теорию, объясняющую большое трансвлияние этих лигандов, предложили Чатт и Оргел. Авторы исходили из того, что реакция замещения в квадратном комплексе



происходит по *ассоциативному* механизму, схема которого представлена на рис. 4.2.

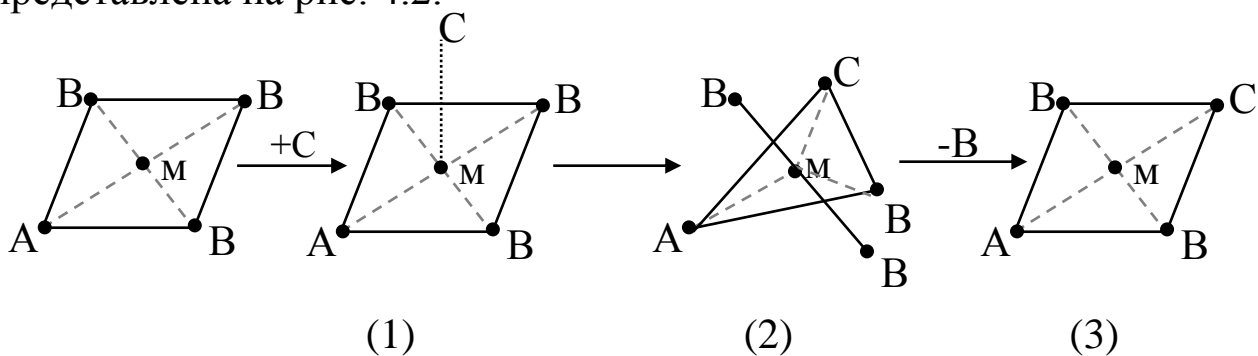


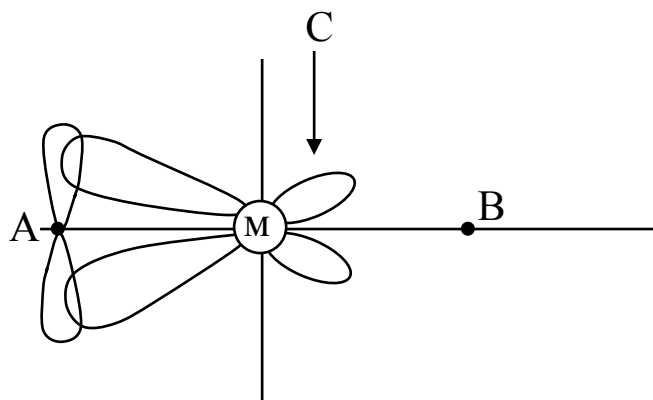
Рис. 4.2. Схема замещения лиганда В в плоском комплексе через образование пятикоординационного промежуточного комплекса.

Атакующий лиганд С образует с центральным атомом М дополнительную связь (1). Под влиянием лиганда С происходит смещение одного из лигандов В и образуется промежуточный комплекс с координационным числом 5, представляющий собой тригональную бипирамиду (2). Далее следует быстрое отщепление лиганда В с образованием квадратного комплекса  $MA_2B_2C$  (3).

Если все лиганды в исходном комплексе  $[MA_2B_3]$  образуют с центральным атомом обычные донорно-акцепторные связи, подход атакующего лиганда С затруднен вследствие электростатического отталкивания электронных облаков.

Если же лиганд А образует с центральным ионом  $\pi$ -дативную связь, электронное облако центрального иона смещается в сторону лиганда А.

Электронная плотность в транс-положении к А уменьшается, что облегчает подход лиганда С (рис.4.3). Это приводит к снижению энергии активации образования переходного комплекса и быстрому замещению лиганда В.



Итак, в отличие от теории Гринберга, которая объясняет трансвлияние ослаблением связи с центральным ионом лиганда, находящегося в транс-положении, теория Чатта-Оргела обуславливает

Рис.4.3 Смещение электронной плотности металла вследствие образования  $\pi$ -дативной связи

трансвлияние кинетическими причинами – снижением энергии активации. При этом термодинамически связь лиганда, координированного в транс-положении, может даже упрочняться.

С появлением теории Чатта-Оргела возникли попытки объяснить повышенное трансвлияние только  $\pi$ -дативным взаимодействием. Однако в начале 60<sup>х</sup> годов прошлого века было установлено, что высоким трансвлиянием обладает гидрид-ион H<sup>-</sup>, который не способен к образованию  $\pi$ -дативной связи. С этого момента стало ясно, что существуют два разных механизма трансвлияния:  $\sigma$ -трансвлияние (трансвлияние по Гринбергу) и  $\pi$ -транс-эффект (трансвлияние по Чатту и Оргелу). Первый механизм характерен для таких лигандов как H<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>, являющихся сильными донорами электронов.  $\pi$ -транс-эффект проявляется у ненасыщенных молекул.

Некоторые лиганды, проявляющие большое трансвлияние, являются сильными донорами электронов и, вместе с тем, образуют с центральным атомом  $\pi$ -дативные связи. К таким лигандам относятся органические фосфины, сульфиды, сульфоксиды, тиоцианат-ион и другие. Для этих лигандов характерен смешанный механизм трансвлияния, включающий  $\sigma$ - и  $\pi$ -составляющие. Какая из составляющих трансвлияния в каждом отдельном случае является преобладающей, можно установить, изучая кислотно-основные свойства и термодинамическую устойчивость комплексов. Эти свойства будут рассмотрены в следующих главах.

## **Вопросы и упражнения для самоконтроля**

1. В чем состоит сущность трансвлияния?
2. Как исходя из закономерности трансвлияния можно объяснить правило Пейроне?
3. В чем заключается правило Иергенсена? Как оно связано с трансвлиянием лигандов?
4. Почему с помощью тиомочевинной реакции Курнакова можно определить геометрическую конфигурацию комплекса?
5. Приведите ряд лигандов, расположенных по их трансвлиянию.
6. Почему строение комплекса состава [Pt(NH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] зависит от порядка введения лигандов?

7. Предложите схемы синтеза следующих комплексных соединений исходя из  $K_2[PtCl_4]$ :
  - а) цис- $PtPy_2Cl_2$ ;
  - б) транс- $Pt(NH_3)_2I_2$ ;
  - в) цис- $PtNH_3PyCl_2$ ;
  - г) транс-  $PtNH_3PyCl_2$ .
8. Какие физико-химические методы используют для количественной характеристики трансвлияния?
9. Как закономерность трансвлияния объясняют исходя из поляризационных представлений?
10. В чем состоит теория трансвлияния, предложенная Гринбергом?
11. Как, согласно теории Гринберга, влияет трансактивный лиганд на прочность связи с центральным атомом лиганда, находящегося в транс-положении?
12. Почему образование  $\pi$ -дативной связи между центральным атомом и лигандом ускоряет замещение лиганда в транс-положении?
13. В каких случаях проявляются одновременно  $\sigma$ -трансвлияние и  $\pi$ -транс-эффект?
14. В чем заключается эффект цис-влияния?

**Закончив изучение главы 4, Вы должны ЗНАТЬ:**

- сущность явления трансвлияния;
- ряд лигандов по оказываемому ими трансвлиянию;
- основные теоретические представления о механизме трансвлияния;
- понятие о цис-влиянии.

**УМЕТЬ:**

- исходя из закономерности трансвлияния объяснять направление реакции замещения;
- предлагать схемы синтеза комплексов заданного состава и строения.



## Глава 5. Кислотно-основные свойства координационных соединений

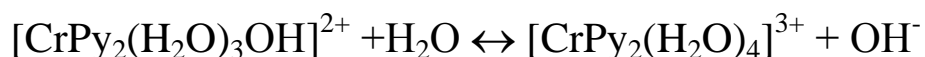
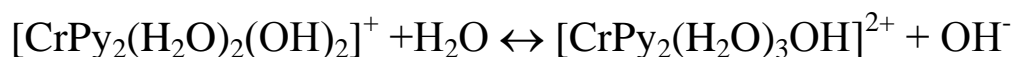
### 5.1. Акво-гидроксопревращения. Амидо-реакции

Ученик Вернера Пфейффер впервые в 1906 г установил, что комплекс хрома  $[\text{CrPy}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ , красно-фиолетового цвета при действии аммиака или пиридина превращается в труднорастворимую, окрашенную в серо-зеленый цвет соль  $[\text{CrPy}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$ :

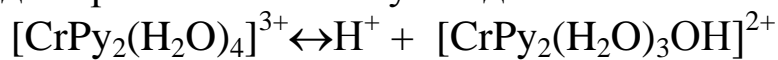


При этой реакции происходит отщепление ионов  $\text{H}^+$  от двух координированных молекул воды. Эта реакция оказалась обратимой – при действии на полученный диакводигидроксо-комплекс хлороводородной кислотой образуется исходное тетрааквосоединение.

При растворении в воде гидроксокомплекс  $[\text{CrPy}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]^+$  создает в щелочную реакцию:



Наоборот, соответствующие аквосоли при растворении в воде сообщают ей кислую реакцию за счет диссоциации координированных молекул воды:



Таким образом, Пфейффер впервые обнаружил обратимые превращения акво- и гидроксокомплексов.

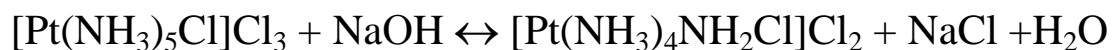
В дальнейшем оказалось, что подобные *аквогидроксопревращения* характерны для комплексов кобальта, платины, рутения и других металлов.

Пфейффер не высказал никаких представлений о механизме этих реакций.

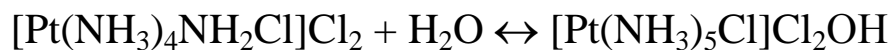
Коссель в 1916 г высказал мысль, что отщепление ионов  $\text{H}^+$  от координированных молекул воды происходит вследствие их электростатического отталкивания одноименно заряженным

центральным ионом. Он указал, что с ростом заряда центрального иона следует ожидать усиления кислотных свойств аквакомплексов (закон Кулона).

Л.А. Чугаев в 1915 г показал, что при действии щелочи на открытые им соединения  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_3$  получаются соединения, которые содержат при центральном ионе  $\text{Pt}^{4+}$  группу  $\text{NH}_2$ :

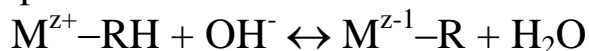


Таким образом, под действием щелочи одна из координированных молекул аммиака превращается в амидогруппу  $\text{NH}_2$ . При растворении в воде полученное соединение дает щелочную реакцию, что объясняется наличием равновесия:



Реакции этого типа получили название *амидореакций*.

А.А.Гринберг указал на полную аналогию гидроксо- и амидо-реакций. В обоих случаях под действием щелочи происходит отрыв ионов  $\text{H}^+$  от протонсодержащих молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$  (в общем виде  $\text{RH}$ ); т.е. имеют место равновесия:



В дальнейшем число молекул  $\text{RH}$ , способных в результате координации проявлять кислотные свойства заметно увеличилось (метиламин, этиламин, гидроксиламин, этилендиамин, пропилендиамин, гликоколь и т.д.).

## 5.2. Факторы, от которых зависят

### КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА

Согласно Гринбергу кислотные свойства комплексов зависят от следующих факторов:

1. Силы поля центрального иона;
2. Заряда комплексного иона;
3. Степени диссоциации молекул  $\text{RH}$  в некоординированном состоянии;
4. Степени деформации молекул  $\text{RH}$  под влиянием поля центрального иона;

5. Числа молекул  $RH$  во внутренней сфере;
6. Геометрической конфигурации.

Как мы увидим дальше, помимо перечисленных факторов степень диссоциации координированной молекулы  $RH$  существенно зависит от характера химической связи, образуемой с центральным ионом лиганда, находящегося в транс-положении к  $RH$ .

#### Сила поля центрального иона

Сила поля центрального иона зависит от его степени окисления, радиуса, электронной конфигурации. При прочих равных условиях, кислотные свойства координированной молекулы  $RH$  тем больше, чем выше степень окисления  $E$  и чем меньше радиус  $r$ , т.е. чем больше ионный потенциал  $\left(\frac{E}{r}\right)$ .

Так, например, комплекс  $Pt(+4)$   $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$  за счет диссоциации внутрисферных молекул аммиака является слабой кислотой с константой диссоциации  $K=5,3 \cdot 10^{-9}$ , в то время как комплекс двухвалентной платины  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ , имеющий тот же заряд внутренней сферы кислотных свойств не проявляет.

Влияние электронной конфигурации центрального атома обнаруживается при сравнении кислотных свойств комплексов платины (+4) и осмия (+4), имеющих одинаковые заряды и радиусы:



#### Степень диссоциации $RH$ в свободном состоянии

Чем больше степень диссоциации молекулы  $RH$  в некоординированном состоянии, тем в большей степени она диссоциирует, находясь во внутренней сфере комплекса.

Так вода является амфотерным соединением, константа диссоциации которого при  $25^\circ C$  равна  $2 \cdot 10^{-16}$ . Аммиак в водных растворах кислотных свойств не проявляет, являясь основанием средней силы.

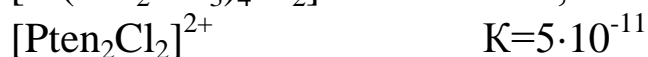
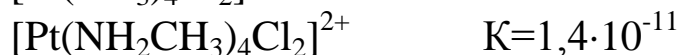
Как уже отмечалось, константа диссоциации гексаммина платины (IV)  $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$  равна  $1,5 \cdot 10^{-7}$ . При замене одной молекулы аммиака во внутренней сфере молекулой воды образуется комплекс  $[Pt(NH_3)_5H_2O]^{4+}$ , константа диссоциации которого равна  $\sim 10^{-4}$ .

Если бы удалось получить комплекс  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{S}]^{4+}$ , он был бы более сильной кислотой, чем  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{4+}$ , т.к. сероводородная кислота является более сильной кислотой, чем вода.

### Степень диссоциации молекул $\text{RN}$ в поле центрального атома

При исследовании кислотных свойств комплексов платины (IV) с алифатическими аминами были обнаружены некоторые отступления от только что сформулированной закономерности.

Дело в том, что метиламин  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  в свободном состоянии является более сильным основанием, чем аммиак. Это означает, что ион  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , т.е. метиламин, координированный при ионе  $\text{H}^+$ , является более слабой кислотой, чем  $\text{NH}_4^+$ . Еще более сильным основанием в свободном состоянии является этилендиамин  $\text{en}$   $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ . Вместе с тем кислотные свойства комплексов платины (IV) усиливаются при переходе от аммиачных к метиламиновым, а затем к этилендиаминовым.

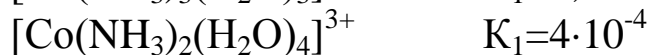
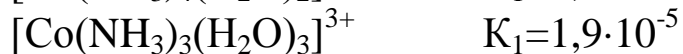
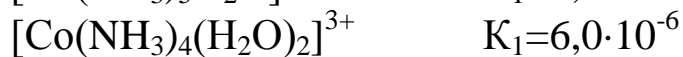


А.А. Гринберг объяснил это тем, что при переходе в этом ряду увеличивается прочность связей  $\text{Pt}-\text{N}$ , что влечет за собой некоторую деформацию молекул амина, т.е. ослабление связей  $\text{N}-\text{H}$  и более легкое отщепление протонов.

### Число молекул $\text{RN}$ во внутренней сфере

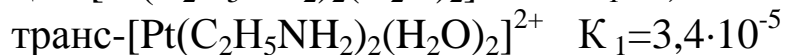
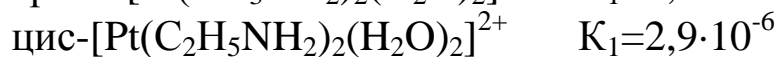
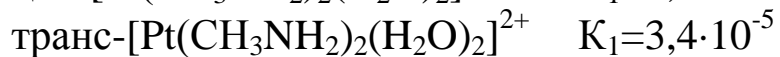
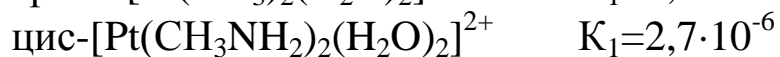
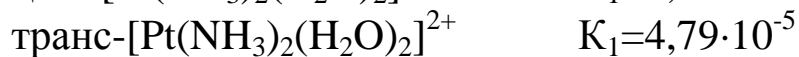
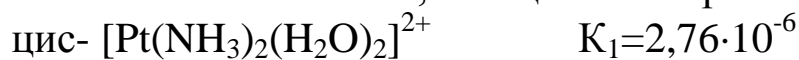
С увеличением числа молекул  $\text{RN}$  кислотные свойства комплекса усиливаются.

В качестве иллюстрации можно привести значения первой константы диссоциации ряда аквакомплексов кобальта (III):



Наблюдаемый эффект можно объяснить усилением взаимного электростатического отталкивания протонов по мере увеличения числа молекул воды во внутренней сфере комплексов.

Исследование кислотных свойств изомерных соединений диаквадиаминового типа  $[\text{PtA}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (где А – аммиак, метиламин, этиламин) показало, что соединения транс-конфигурации являются более сильными кислотами, чем цис-изомеры.



Эта закономерность была объяснена с позиций поляризационной модели трансвлияния, согласно которой: *чем больше трансвлияние данного лиганда, тем меньше выражены кислотные свойства молекулы  $\text{RH}$ , находящейся по отношению к нему в транс-положении.*

Молекулы аммиака и аминов обладают большим трансвлиянием, чем молекулы воды. В цис-диаминах молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  находятся в транс-положении к молекулам  $\text{NH}_3$  (и аминов) и потому диссоциируют в меньшей степени.

#### Характер химической связи металл-лиганд

К выводу о том, что цис-диаквадиамины должны быть более слабыми кислотами по сравнению с транс-изомерами можно прийти также исходя из теории  $\sigma$ -трансвлияния. Ведь молекулы воды и аминов не могут образовывать с центральным атомом  $\pi$ -дативные связи и являются только  $\sigma$ -донорами. Обладающий большим трансвлиянием аммиак является более сильным донором, чем вода, следовательно в большей степени снижает эффективный заряд на центральном атоме. Поэтому молекулы  $\text{RH}$ , координированные в транс-положении к молекулам аммиака или аминов диссоциируют в меньшей степени.

Можно не сомневаться в том, что если бы удалось получить комплексы, в которых молекулы воды находились бы в транс-положении к гидрид-иону  $\text{H}^-$  или к метилу  $\text{CH}_3^-$ , это были бы самые слабые кислоты, т.к. трансвлияние этих лигандов сравнимо с трансвлиянием этилена и, вместе с тем, они являются только  $\sigma$ -донорами.

Теперь рассмотрим кислотные свойства координационных соединений, содержащих во внутренней сфере этилен.

Константа кислотной диссоциации иона акватриамминплатины (II)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]^{2+}$   $K=3 \cdot 10^{-6}$ . Если взять комплекс, в котором одна молекула аммиака, а именно находящаяся в транс-положении к молекуле воды, заменена молекулой этилена транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ , его константа диссоциации равна  $K=3 \cdot 10^{-4}$ . Таким образом, мы видим, что *под влиянием молекулы этилена кислотная диссоциация координированной в транс-положении молекулы воды усиливается в 100 раз.*

Это становится понятным, если вспомнить, что молекула этилена, образуя  $\pi$ -дативную связь, оттягивает электронное облако от центрального атома. Это приводит к повышению эффективного заряда центрального атома и увеличению степени диссоциации молекулы воды, находящейся в транс-положении к молекуле этилена.

Итак, два лиганда –  $\text{H}^-$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$  обладают примерно одинаковым транс-влиянием, но по-разному влияют на эффективный заряд центрального атома: первый его уменьшает, а второй – существенно увеличивает.

В предыдущей главе шла речь о том, что для некоторых лигандов характерен смешанный механизм трансвлияния, включающий  $\sigma$ - и  $\pi$ -составляющие. Исследование кислотных свойств комплексов, содержащих эти лиганды, позволяет определить, какая из составляющих трансвлияния является для данного лиганда преобладающей. Приведем значения констант диссоциации трех аквакомплексов.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]^{2+}$	$K = 3 \cdot 10^{-6}$
транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$	$K = 3 \cdot 10^{-6}$
транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Ph}_3\text{Sb})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$	$K = 1 \cdot 10^{-5}$

Аммиак обладает малым, а трифенилфосфин – большим трансвлиянием. Вместе с тем, константы диссоциации первых двух соединений одинаковы. Это объясняется тем, что трифенилфосфин  $\text{Ph}_3\text{P}$  является сильным  $\sigma$ -донором и активным  $\pi$ -акцептором, причем обе тенденции компенсируются и не оказывают влияния на кислотные свойства. Константа диссоциации третьего комплекса больше константы комплекса с трифенилфосфином. Отсюда можно

сделать вывод, что в случае трифенилстибина  $\text{SbPh}_3$   $\pi$ -акцепторные свойства лиганда преобладают над его  $\sigma$ -донорными свойствами.

Из всего сказанного следует вывод:

*На основании исследования кислотных свойств комплексов невозможно определить большим или малым трансвлиянием обладает данный лиганд, но можно судить о характере химической связи, которую он образует с центральным атомом.*

## Вопросы и упражнения для самоконтроля

1. Чем обусловлены кислотные свойства координационных соединений?
2. Что общего между аква-гидроксопревращениями и амидо-реакцией?
3. Перечислите факторы, от которых зависят кислотные свойства комплексов.
4. Что называется ионным потенциалом? Как его величина влияет на кислотные свойства комплекса?
5. Как влияет увеличение числа молекул  $\text{RN}$  во внутренней сфере на кислотные свойства?
6. Чем можно объяснить, что кислотные свойства аквакомплексов выражены сильнее, чем аммиакатов?
7. Какой из следующих комплексов является более сильной кислотой? Почему?
  - а)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  или  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{OCl}]^{2+}$
  - б)  $[\text{CrPy}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  или  $[\text{CrPy}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$
  - в)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  или  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
  - г)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  или  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$
  - д)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]^{2+}$  или  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]^{2+}$
8. Как поляризационная модель трансвлияния объясняет почему цис-  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  является более слабой кислотой, чем транс-изомер? Как этот факт можно объяснить, исходя из модели  $\sigma$ -трансвлияния?
9. Чем объяснить, что в присутствии молекулы этилена усиливается кислотная диссоциация молекулы  $\text{RN}$ , находящейся в транс-положении?

10. Объясните, почему комплекс  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  в водном растворе кислотных свойств не проявляет, а  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_4]^{2+}$  является слабой кислотой.
11. В каких случаях, сравнивая константы диссоциации комплексов можно судить о величине трансвлияния лигандов?
12. Константа кислотной диссоциации цис-  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  равна  $2,7 \cdot 10^{-6}$ , а константа диссоциации цис-  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  –  $2,9 \cdot 10^{-6}$ . Какой из аминов – метиламин или этиламин обладает несколько большим трансвлиянием?
13. Какую информацию можно получить, сравнивая константы диссоциации аналогично построенных комплексов с любыми трансактивными лигандами?
14. Константа кислотной диссоциации комплекса транс-  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$   $K=5 \cdot 10^{-5}$ , а транс-  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Ph}_3\text{P})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$   $K=3 \cdot 10^{-6}$ . Можно ли на этом основании сделать вывод, какой из двух лигандов обладает более сильным трансвлиянием?
15. Тиомочевина  $\text{Thio}$  обладает большим трансвлиянием, чем диметилсульфоксид, а кислотные свойства транс-  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  выражены сильнее, чем у транс-  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Thio}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ . Что можно сказать о характере химических связей в этих комплексах?
16. Перечислите лиганды, трансвлияние которых обусловлено как  $\sigma$ -донорными, так и  $\pi$ -акцепторными свойствами.

### **Закончив изучение главы 5, Вы должны ЗНАТЬ:**

- причины кислотной диссоциации координационных соединений в растворах;
- факторы, от которых зависит степень диссоциации комплексов;
- зависимость кислотных свойств от характера химических связей.

### **УМЕТЬ:**

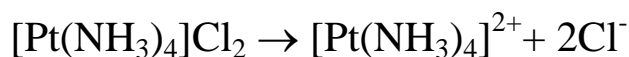
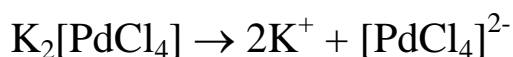
- предсказывать наличие кислотных свойств у соединений заданного состава;
- объяснить различия в кислотных свойствах разных комплексов;
- на основании данных о кислотных свойствах соединений делать выводы о преобладающем характере связи металл-лиганд.



## Глава 6. Термодинамическая устойчивость координационных соединений в растворах

### 6.1. Первичная и вторичная диссоциация

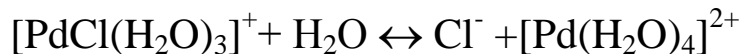
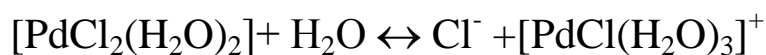
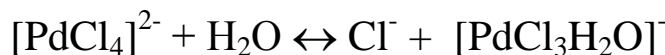
При растворении комплексного соединения в воде или другом полярном растворителе оно распадается на комплексный ион и ионы, находящиеся во внешней сфере. Этот процесс называется *первичной диссоциацией*. В процессе первичной диссоциации комплексы ведут себя как *сильные электролиты*, т.е. распад происходит полностью, необратимо:



В случае комплексов-неэлектролитов первичная диссоциация отсутствует, поэтому они называются неэлектролитами.

Далее молекулы растворителя, взаимодействуя с комплексом, проникают во внутреннюю сферу, вытесняя из нее лиганды (координационное число при этом остается постоянным). Этот процесс называется *вторичной диссоциацией*. В процессе вторичной диссоциации комплексы ведут себя как *слабые электролиты*, т.е. диссоциация происходит лишь частично, ступенчато, в растворе устанавливается равновесие.

Напишем в качестве примера уравнения вторичной диссоциации тетрахлолопалладат(II)-иона:



Эти равновесия называются *акватационными*. В тех случаях, когда растворителем является другая жидкость, они называются *сольватационными*.

Количественно эти равновесия характеризуются *ступенчатыми или последовательными константами нестойкости*.

$$k_4 = \frac{c_{Cl^-} \cdot c_{PdCl_3H_2O^-}}{c_{PdCl_4^{2-}}};$$

$$k_3 = \frac{c_{Cl^-} \cdot c_{PdCl_2(H_2O)_2}}{c_{PdCl_3H_2O^-}};$$

$$k_2 = \frac{c_{Cl^-} \cdot c_{PdCl(H_2O)_3^+}}{c_{PdCl_2(H_2O)_2}}; \quad k_1 = \frac{c_{Cl^-} \cdot c_{Pd(H_2O)_4^{2+}}}{c_{PdCl(H_2O)_3^+}}$$

Цифра в индексе указывает количество лигандов, которые содержатся во внутренней сфере в начале данной стадии акватации.

Произведение последовательных констант нестойкости называется *общей константой нестойкости*.

$$K = k_4 \cdot k_3 \cdot k_2 \cdot k_1$$

*Чем больше величина константы нестойкости (ступенчатой или общей), тем в большей степени комплекс подвергается акватации.*

Так же как для последовательных констант диссоциации многоосновных кислот

$$k_4 > k_3 > k_2 > k_1$$

Часто для характеристики комплексов используют *константы устойчивости* – величины, обратные константам нестойкости:

Последовательные константы устойчивости

$$k_n^{уст} = \frac{1}{k_n}$$

Общие константы устойчивости

$$\beta_n = k_4^{уст} \cdot k_3^{уст} \cdot k_2^{уст} \cdot k_1^{уст}; \quad \beta_n = \frac{1}{K}$$

*Константы нестойкости (и константы устойчивости) являются количественными характеристиками склонности к комплексообразованию данного металла с данным лигандом.*

Значения общих и последовательных констант нестойкости для многих комплексов приведены в таблицах (Приложение 1).

Приведенные выше выражения для констант нестойкости включают *концентрации* составных частей раствора. Они называются *концентрационными константами*. Для экспериментального определения концентрационных констант измерения проводят в растворах, содержащих большой избыток фонового электролита, обеспечивающего сохранение постоянной ионной силы раствора. В качестве такого электролита обычно используют перхлорат щелочного металла, т.к. ион  $ClO_4^-$  обладает минимальной склонностью к комплексообразованию с разными металлами. Если в результате измерений рассчитывают концентрационные константы



## 6.2. Положение элементов в

# периодической системе и их способность к комплексообразованию

В предыдущих главах мы рассматривали закономерности координационной химии на примере комплексов платины, палладия, кобальта. Отсюда может сложиться впечатление, что другие элементы комплексов не образуют. В действительности это не так. Практически все химические элементы, даже благородные газы, в той или иной степени способны к комплексообразованию. Эта способность существенно зависит от природы лигандов.

Предсказать, с какими лигандами данный металл предпочтительно образует координационные соединения можно, используя *концепцию мягких и жестких кислот и оснований, предложенную Пирсоном.*

### Жесткие и мягкие кислоты и основания

С точки зрения электронной теории кислот и оснований Льюиса *кислотами* являются вещества, принимающие электроны, т.е. *акцепторы электронов*, а *основаниями* – частицы, являющиеся *донорами электронных пар*. В результате взаимодействия кислоты с основанием возникает донорно-акцепторная связь.

Таким образом, при образовании координационных соединений ионы металлов являются кислотами, а лиганды – основаниями.

Ионы металлов, которые характеризуются малыми размерами, высоким положительным зарядом, низкой способностью внешних электронных оболочек к деформации Пирсон назвал *жесткими кислотами*. К ним относятся:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ .

*Мягкими кислотами*, по классификации Пирсона, являются ионы с низким положительным зарядом, сравнительно большими размерами, высокой деформируемостью внешних электронных

оболочек. Мягкими кислотами являются ионы:  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$ .

*Промежуточное положение* между мягкими и жесткими кислотами занимают ионы:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ .

*Жесткими основаниями* Пирсон назвал лиганды, донорный атом которых обладает высокой электроотрицательностью и содержит устойчивые электронные оболочки. Такими атомами являются атомы элементов, расположенных во втором периоде периодической системы Менделеева: F, O, N.

*Мягкими основаниями*, согласно Пирсону, являются лиганды, содержащие донорные атомы, внешние электронные оболочки которых легко деформируются, т.е. атомы элементов, находящихся в третьем и четвертом периодах таблицы Менделеева, а именно S, P, Se, I и др.

К мягким основаниям относятся:  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{R}_3\text{P}$ ,  $\text{R}_3\text{As}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , I и др.

Промежуточное положение между жесткими и мягкими основаниями занимают:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  и др.

Пирсон сформулировал правило, согласно которому:

*жесткие кислоты предпочитают образуют комплексы с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями.*

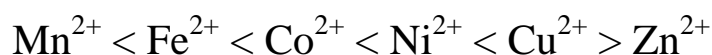
В комплексах, образуемых жесткими кислотами с жесткими основаниями, преобладающим является электростатическое взаимодействие. Напротив, в комплексах, образуемых мягкими кислотами с мягкими основаниями, преобладают ковалентные связи.

Исходя из концепции Пирсона, понятно, почему для алюминия более характерными являются аквакомплексы, гидроксо- и фторидные комплексы, а такие металлы как платина, палладий и другие образуют наиболее прочные иодидные, цианидные, фосфиновые, сульфидные координационные соединения.

В разделе 2.6, посвященном солевой изомерии, мы говорили о том, что способ координации амбидентатного лиганда – иона  $\text{SCN}^-$  зависит от природы центрального атома. Действительно в соответствии с концепцией Пирсона жесткие кислоты координируют ион  $\text{SCN}^-$  через атом азота, а с мягкими кислотами он образует связь через атом серы.

Если учесть, что в комплексах, образуемых жесткими и мягкими кислотами, характер связи металла–лиганд различен, легко объяснить, почему прочность галогенидных комплексов жестких металлов увеличивается в ряду  $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$  (с уменьшением размеров аниона усиливается электростатическое притяжение к центральному иону), а для комплексов мягких металлов этот ряд обращается:  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$  (с увеличением размеров аниона увеличивается их поляризуемость и, следовательно, ковалентность связи с центральным ионом).

Для ионов металлов, занимающих промежуточное положение между жесткими и мягкими кислотами, устойчивость комплексов с различными лигандами, содержащими донорные атомы N и O, изменяется в следующем порядке:



Эта последовательность центральных ионов называется *рядом Ирвинга Вильямса*. Такой порядок изменения устойчивости комплексов можно объяснить с позиций теории кристаллического поля, рассмотренной нами в главе 3. Указанные ионы образуют, как правило, высокоспиновые комплексы октаэдрической конфигурации. Как следует из табл.3.1, энергия стабилизации кристаллическим полем для этих ионов равна:  $Mn^{2+}(d^5)-0$ ;  $Fe^{2+}(d^6)-0,4\Delta$ ;  $Co^{2+}(d^7)-0,8\Delta$ ;  $Ni^{2+}(d^8)-1,2\Delta$ ;  $Cu^{2+}(d^9)-0,6\Delta$ ;  $Zn^{2+}(d^{10})-0$ .

Таким образом, ряд Ирвинга-Вильямса практически совпадает с последовательностью изменения энергии стабилизации кристаллическим полем. Из этого ряда выпадают только комплексы  $Cu^{2+}$ . Как отмечалось в главе 3, для комплексов  $Cu^{2+}$  характерен эффект Яна-Теллера, вследствие чего они имеют структуру вытянутого вдоль одной из осей октаэдра. Этим обусловлена дополнительная стабилизация и комплексы  $Cu^{2+}$  оказываются более устойчивыми, чем аналогичные комплексы  $Ni^{2+}$ .

### 6.3. Хелатный эффект

Л.А. Чугаев в 1906 г впервые сформулировал *правило циклов*, согласно которому *хелатные соединения*, т.е. содержащие бидентатные или полидентатные лиганды являются более прочными по сравнению с комплексами, не содержащими циклов. На основании



реакции в растворах электролитов. Основной принцип состоит в следующем: *ионное равновесие всегда смещено в ту сторону, где ионы связаны полнее.*

Полнота связывания ионов в молекулах слабых электролитов характеризуется величинами *констант диссоциации*, а в кристаллах малорастворимых соединений – величинами *произведений растворимости*.

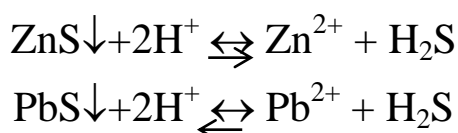
### Пример 1.



смещено влево, т.к. хлорноватистая кислота является более слабым электролитом, чем уксусная.

### Пример 2.

Известно, что сульфид цинка ZnS растворим в хлороводородной кислоте, а сульфид свинца – не растворяется.

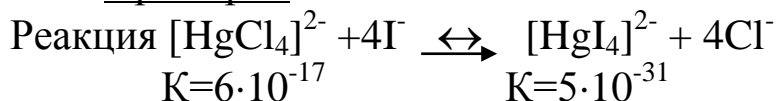


Первое из приведенных равновесий смещено вправо, а второе – влево. Это объясняется тем, что ионы  $\text{S}^{2-}$  в сульфиде цинка связаны с ионами  $\text{Zn}^{2+}$  слабее, чем с ионами  $\text{H}^+$  в молекулах  $\text{H}_2\text{S}$ . В то же время в сульфиде свинца они связаны полнее, чем в  $\text{H}_2\text{S}$ .

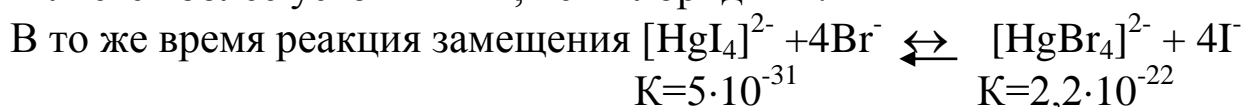
Выше мы отмечали, что в процессе вторичной диссоциации комплексы ведут себя как слабые электролиты, а полнота связывания ионов определяется величинами констант нестойкости.

Сравнивая константы нестойкости, можно предсказать, в каком направлении будет протекать реакция замещения.

### Пример 3.



протекает в прямом направлении, т.к. иодидный комплекс ртути является более устойчивым, чем хлоридный.



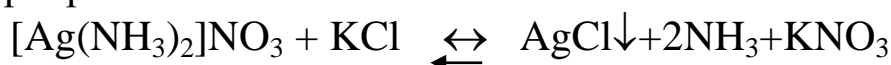
невозможна.



Зная величины констант нестойкости комплексов и произведений растворимости малорастворимых соединений, можно теоретически решать вопрос о поведении комплексных ионов по отношению к различным реагентам.

#### Пример 4.

Раствор аммиачного комплекса серебра  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$  был получен при взаимодействии раствора нитрата серебра,  $c=0,1$  моль/дм<sup>3</sup> с раствором аммиака, взятым из расчета 10 моль на 1 моль  $\text{AgNO}_3$ , т.е.  $c=1$  моль/дм<sup>3</sup>. В этот раствор был добавлен хлорид калия, концентрация которого составила  $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Выпадет ли осадок хлорида серебра?



Зная произведение растворимости  $\text{PP}_{\text{AgCl}}=1,8 \cdot 10^{-10}$ , найдем минимальную концентрацию ионов  $\text{Ag}^+$ , при которой начнется образование осадка

$$\text{PP}_{\text{AgCl}} = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{PP}}{c_{\text{Cl}^-}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-5}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

Теперь вычислим концентрацию ионов  $\text{Ag}^+$  в рассматриваемом растворе аммиачного комплекса, общая константа нестойкости которого

$$K = \frac{c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{NH}_3}^2}{c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}} = 4 \cdot 10^{-8}$$

Учитывая, что комплекс является прочным, можно считать, что его концентрация  $c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}$  равна концентрации исходного раствора  $\text{AgNO}_3$ , т.е.  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, а концентрация свободного аммиака  $c_{\text{NH}_3}$  равна концентрации аммиака в исходном растворе, т.е.  $1$  моль/дм<sup>3</sup>.

$$\text{Тогда } \frac{c_{\text{Ag}^+} \cdot 1}{0,1} = 4 \cdot 10^{-8} \quad c_{\text{Ag}^+} = 4 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3$$

Таким образом, концентрация ионов  $\text{Ag}^+$  в растворе комплекса недостаточна для образования осадка.

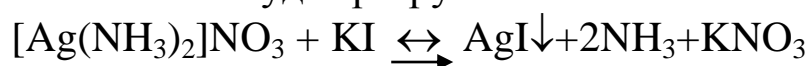
Это означает, что если в рассматриваемый раствор аммиачного комплекса вносить твердый хлорид серебра, он будет растворяться.

Теперь предположим, что в тот же раствор введен иодид калия в той же концентрации, т.е.  $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Произведение растворимости  $\text{AgI}$  равно  $8,1 \cdot 10^{-17}$ . Тогда минимальная концентрация ионов  $\text{Ag}^+$  достаточная для образования осадка, равна

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{PP}{c_{\text{I}^-}} = \frac{8,1 \cdot 10^{-17}}{1 \cdot 10^{-5}} = 8,1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3$$

Следовательно, при добавлении иодида калия будет выпадать осадок  $\text{AgI}$ , т.е. комплекс будет разрушаться.

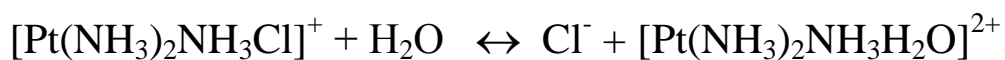


## 6.5. Термодинамическая устойчивость

### комплексов и трансвлияние

Ступенчатая константа нестойкости, характеризующая прочность связи данного лиганда с центральным атомом, может зависеть от природы лиганда, находящегося в транс-положении.

Так, например, в случае комплекса  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{Cl}]$  константа нестойкости  $K_{\text{Cl}}$  характеризует равновесие:



Предположим, что вместо молекулы аммиака, находящейся в транс-положении к атому хлора, будет находиться молекула этилена.

В разделе 5.2. говорилось о том, что молекула этилена, образуя  $\pi$ -дативную связь, оттягивает электронное облако от центрального атома, что приводит к увеличению его эффективного заряда. Поскольку ион  $\text{Cl}^-$  является преимущественно донором электронов, это должно привести к усилению его притяжения к центральному атому, т.е. к упрочнению комплекса.

Теперь предположим, что вместо молекулы этилена будут координироваться гидрид-ион, обладающий примерно таким же трансвлиянием, как этилен, но являющийся сильным донором электронов. В этом случае эффективный заряд центрального атома будет уменьшаться, что приведет к ослаблению связи  $\text{Pt}-\text{Cl}$ .

Наконец, если вместо молекулы аммиака, находящегося в транс-положении к атому хлора, ввести трифенилфосфин  $\text{PPh}_3$  или трифенилстиббин  $\text{SbPh}_3$ , обладающие смешанным механизмом трансвлияния, это может привести как к увеличению, так и к

уменьшению  $k_{Cl}$  в зависимости от преобладающего характера связи этих лигандов с центральным атомом.

Итак, исследование термодинамической устойчивости комплексов с трансактивными лигандами, так же как исследование кислотно-основных свойств (см. раздел 5.2) позволяет судить о характере химической связи, но не дает возможности делать вывод о величине трансвлияния (*трансвлияние – эффект кинетический!*).

## Вопросы и упражнения для самоконтроля

1. В чем состоит процесс первичной диссоциации комплексных соединений? Существуют ли для этого процесса константы равновесия? Для каких комплексов первичная диссоциация отсутствует?
2. Составьте уравнения первичной и вторичной диссоциации комплексов:
  - а) нитрата тетраамминцинка (II);
  - б) тетрабромоплатината (II) натрия.
3. Для комплексов, названных в п.2, напишите выражения ступенчатых и общих констант нестойкости.
4. Имеются водные растворы одинаковой молярной концентрации трех комплексных соединений:  $[Zn(NH_3)_4](NO_3)_2$ ,  $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$ ,  $[Hg(NH_3)_4](NO_3)_2$ . В каком из растворов концентрация ионов металла наибольшая, а в каком – наименьшая?
5. В чем состоит различие между термодинамическими и концентрационными константами нестойкости?
6. С изменением какой термодинамической функции связаны величины констант нестойкости?
7. Какие кислоты относятся к жестким, а какие – к мягким? Почему они так называются?
8. Приведите примеры жестких и мягких оснований.
9. В чем заключается концепция жестких и мягких кислот и оснований?
10. Какой характер химической связи преобладает в координационных соединениях, образованных мягкими кислотами и основаниями?

11. С какими ионами тиоцианат-ион координируется через атом азота, а с какими – через атом серы? Почему?
12. Что представляет собой ряд Ирвинга-Вильямса?
13. Почему прочность галогенидных комплексов жестких металлов увеличивается в ряду  $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$ , а для мягких металлов этот ряд обращается?
14. В чем состоит сущность хелатного эффекта?
15. Могут ли протекать в прямом направлении следующие реакции:
  - а)  $[AlF_6]^{3-} + 6Cl^- \rightarrow [AlCl_6]^{3-} + 6F^-$
  - б)  $[PdI_4]^{2-} + 4Br^- \rightarrow [PdBr_4]^{2-} + 4I^-$
  - в)  $[HgCl_4]^{2-} + 4I^- \rightarrow [HgI_4]^{2-} + 4Cl^-$ ?
16. К раствору цианидного комплекса серебра  $K[Ag(CN)_2]$   $c=0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, содержащему KCN, концентрация которого также равна 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, добавлен сульфид калия  $K_2S$  в таком количестве, чтобы концентрация сульфид ионов составила  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Образуется ли осадок? Напишите уравнение реакции.
17. Будет ли растворяться бромид серебра в растворе, полученном взаимодействием равных объемов растворов  $AgNO_3$ ,  $c=0,2$  моль/дм<sup>3</sup> и  $NH_3$ ,  $c=2$  моль/дм<sup>3</sup>?
18. Почему хлорид серебра растворяется в разбавленном растворе аммиака, а иодид серебра – не растворяется?
19. Почему при добавлении к раствору аммиачного комплекса серебра  $[Ag(NH_3)_2]NO_3$  разбавленной азотной кислоты выпадает осадок? Напишите уравнение реакции.
20. Почему раствор  $K_2[PtCl_4]$  имеет кислую реакцию,  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  – нейтральную, а  $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$  – щелочную?

**Закончив изучение главы 6, вы должны ЗНАТЬ:**

- сущность процессов первичной и вторичной диссоциации;
- понятия "ступенчатые и общие константы нестойкости";
- жесткие и мягкие кислоты и основания;
- связь между положением элементов в периодической системе и их способностью к комплексообразованию;
- сущность хелатного эффекта;
- условия, определяющие направление реакций в растворах комплексных соединений.

**УМЕТЬ:**

- составлять химические уравнения процессов первичной и вторичной диссоциации;
- составлять математические выражения для ступенчатых и общих констант нестойкости;
- предсказывать, в каком направлении должна протекать реакция с участием комплексного соединения;
- предсказывать, с какими лигандами должен тот или иной металл образовывать наиболее прочные комплексы;
- рассчитывать концентрацию свободных ионов металла в растворе комплексного соединения.

## Глава 7. Окислительно-восстановительные свойства координационных соединений

### 7.1. Основные понятия

Под окислительно-восстановительными свойствами понимают способность комплекса принимать или отдавать электроны. Обычно в окислительно-восстановительном процессе участвует центральный атом, но его способность принимать или отдавать электроны существенно зависит от окружающих его лигандов.

Количественной характеристикой окислительно-восстановительных свойств является величина *окислительно-восстановительного потенциала*.

Пластинка из благородного металла (платины, золота, серебра), опущенная в раствор, где присутствуют ионы одного и того же металла в разных степенях окисления, называется *окислительно-восстановительным электродом*. Примером может служить ферри-ферро-электрод, условная запись которого выглядит так: Pt| Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>. На поверхности этого электрода устанавливается равновесие: Fe<sup>2+</sup> ↔ Fe<sup>3+</sup> + e и возникает *электродный потенциал*. Величина электродного потенциала может быть рассчитана по уравнению Нернста:

$$\varphi_{Ox,Red} = \varphi_{Ox,Red}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

где  $\varphi_{Ox,Red}$  – окислительно-восстановительный потенциал;

$\varphi_{Ox,Red}^0$  – стандартный окислительно-восстановительный потенциал;

$a_{Ox}$  и  $a_{Red}$  – активности окисленной и восстановленной формы;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная;  
 $T$  – абсолютная температура;  
 $z$  – число электронов, участвующих в электродном процессе;  
 $F$  – постоянная Фарадея.

Для приведенного выше электрода:

$$\varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

Принято в числителе указывать активность окисленной формы (ионов, соответствующих высшей степени окисления), а в знаменателе - активность восстановленной формы. Если в уравнении Нернста подставить значения постоянных  $R$  и  $F$ , принять  $T = 298K$  и перейти от натуральных логарифмов к десятичным, получим:

$$\varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 + 0,0591g \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

Для разбавленных растворов активности ионов можно принять равными их молярным концентрациям:

$$\varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 + 0,0591g \frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}}$$

Из уравнения следует, что

*стандартный окислительно-восстановительный потенциал – это окислительно-восстановительный потенциал электрода в случае, когда концентрации окисленной и восстановленной формы в растворе одинаковы.*

Величины  $\varphi^0$  для разных окислительно-восстановительных электродов, измеренных по отношению к стандартному водородному электроду, приведены в таблицах (Приложение, таблица 3).

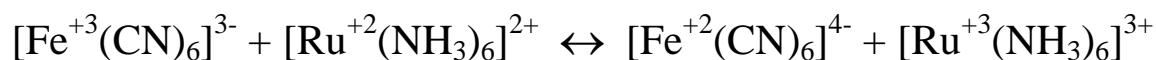
Зная величины  $\varphi^0$ , можно сравнивать окислительно-восстановительные свойства веществ, а именно:

*чем больше  $\varphi^0$ , тем сильнее выражены окислительные свойства ионов (т.е. способность принимать электроны) в высшей степени окисления. Наоборот, чем меньше  $\varphi^0$ , тем сильнее выражены восстановительные свойства (способность отдавать электроны) ионов в низшей степени окисления.*

Сравнивая значения  $\varphi^0$  окислителя и восстановителя, можно сделать вывод о направлении самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции:

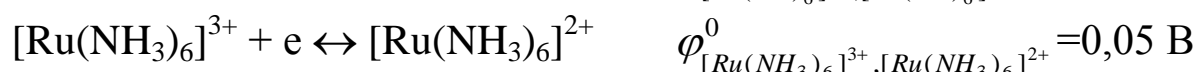
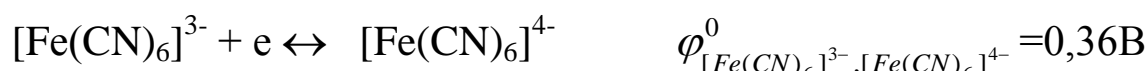
самопроизвольно может протекать только такой процесс, в котором окислитель имеет более высокий потенциал, чем восстановитель.

Рассмотрим в качестве примера окислительно-восстановительную реакцию:



В этой реакции  $[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]^{3-}$  является окислителем, т.к. железо понижает степень окисления, а  $[\text{Ru}^{+2}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  – восстановителем.

Сравним значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов окислителя и восстановителя\*.



Следовательно, рассматриваемая реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении.

Если бы мы захотели осуществить обратную реакцию, то окислителем должен был бы выступать комплекс рутения, но он имеет более низкий потенциал. Следовательно, обратный процесс самопроизвольно протекать не может.

Зная величины окислительно-восстановительных потенциалов, можно не только установить возможность осуществления окислительно-восстановительной реакции, но и *оценить степень ее протекания, т.е. рассчитать константу равновесия  $K_c$* .

Электрическая работа при обратимом изобарно-изотермическом процессе совершается за счет убыли свободной энергии Гиббса

$$zFE^0 = -\Delta G^0,$$

где  $E^0$  – стандартная э.д.с., т.е. разность стандартных окислительно-восстановительных потенциалов;

$z$  – число электронов, участвующих в реакции.

Вместе с тем, по уравнению изотермы:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c = -2,3RT \lg K_c$$

следовательно,

$$2,3RT \lg K_c = zFE^0$$

---

\* В 1953 г. Международный союз по чистой и прикладной химии (ИЮПАК) постановил, что при записи полуреакций в левой части пишут окисленные формы, т.е.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  и  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , а в правой – восстановленные формы –  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Значение  $\varphi^0$  соответствует именно такой записи полуреакции.

$$\lg K_c = \frac{zFE^0}{2,3RT}, \text{ а при } T=298 \text{ К}$$

$$\lg K_c = \frac{E^0 \cdot z}{0,059}$$

Рассчитаем величину константы равновесия рассмотренной выше реакции между комплексами Fe(III) и Ru(II).

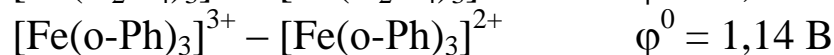
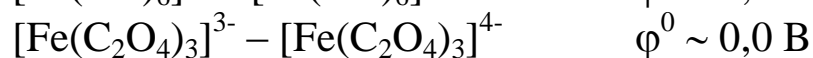
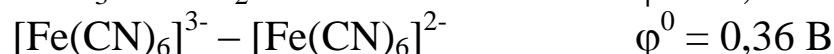
$$E^0 = 0,36 - 0,05 = 0,31 \text{ В}$$

$$\lg K_c = \frac{0,31 \cdot 1}{0,059} = 5,25; \quad K_c = 1,8 \cdot 10^5$$

Следовательно, данная реакция протекает достаточно полно.

## **7.2. Влияние комплексообразования на окислительно-восстановительные свойства**

Значения окислительно-восстановительных потенциалов существенно зависят от природы лигандов, с которыми связан центральный атом. В качестве примеров можно привести значения  $\varphi^0$  систем, состоящих из соединений железа.

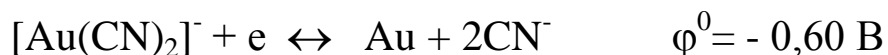


Таким образом, такие лиганды как  $\text{CN}^-$  и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  заметно уменьшают окислительные свойства  $\text{Fe}^{3+}$ , а орто-фенантролин o-Ph их резко усиливает.

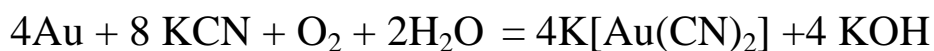
Металлическое золото является одним из самых благородных металлов. Потенциал системы  $\text{Au}^+ - \text{Au}$  равен +1,4 В. Это означает, что золото в свободном состоянии является настолько слабым восстановителем, что не окисляется даже при действии концентрированных кислот (исключая "царской водки").



В присутствии ионов  $\text{CN}^-$  золото образует прочный цианидный комплекс  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  и окислительно-восстановительный потенциал резко уменьшается



В присутствии цианид-ионов металлическое золото становится настолько сильным восстановителем, что окисляется даже в присутствии кислорода воздуха



Этот процесс используется в металлургии для извлечения золота из руд.

Чем можно объяснить столь сильное влияние комплексообразования? Почему одни лиганды усиливают окислительные свойства ионов металла, а другие ослабляют?

Если считать, что вторичная диссоциация комплекса является процессом обратимым, то потенциал системы, состоящей из комплексных ионов должен определяться отношением концентраций свободных ионов металла, образующихся в результате вторичной диссоциации. Например

$$\varphi_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = \varphi_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}{c_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Если приготовить раствор, в котором концентрации комплексов  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  будут одинаковыми, то концентрации свободных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  равными не будут: все будет зависеть от того, какой комплекс прочнее.

В большинстве случаев более прочными бывают комплексы, в которых центральный атом имеет более высокую степень окисления, например  $[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]^{3-}$  прочнее, чем  $[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Ru}^{+3}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  прочнее, чем  $[\text{Ru}^{+2}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и т.д. Следовательно, концентрация свободных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  меньше, чем  $\text{Fe}^{2+}$ , ионов  $\text{Ru}^{3+}$  меньше, чем  $\text{Ru}^{2+}$ . Этим объясняется тот факт, что в большинстве случаев в результате комплексообразования окислительно-восстановительный потенциал ионов металла уменьшается.

Вместе с тем, из материала предыдущих глав мы знаем, что некоторые лиганды образуют с ионами металлов, находящимися в низшей степени окисления,  $\pi$ -дативные связи (например, непредельные углеводороды,  $\text{CO}$  с  $\text{Pt}(\text{II})$ , орто-фенантролин с  $\text{Fe}(\text{II})$  и

т.д). Это сопряжено с переносом электронной плотности от центрального иона к лиганду. Таким образом, ион металла, находясь в низшей степени окисления, оказывается как бы частично окисленным. Это затрудняет его дальнейшее окисление, что равносильно увеличению окислительно-восстановительного потенциала.

Итак, *вступление во внутреннюю сферу комплекса  $\pi$ -акцепторных лигандов стабилизирует низшую степень окисления металла.*

## **7.3. Виды окислительно-восстановительных превращений координационных соединений**

Многочисленные окислительно-восстановительные реакции с участием координационных соединений можно разбить на несколько типов. Осуществление любой реакции возможно при условии, которое было сформулировано выше: *окислитель должен иметь более высокий потенциал, чем восстановитель.*

Рассмотрим некоторые типы реакций.

### **Окислительно-восстановительное взаимодействие между комплексами разных металлов**

Примером реакций такого типа может служить взаимодействие между координационными соединениями железа (III) рутения (II), рассмотренное в п.7.1.

Особенность таких реакций состоит в том, что они не сопровождаются изменением координационного числа и, следовательно, геометрической конфигурации комплексов: как исходные вещества, так и продукты реакции являются октаэдрическими комплексами с к.ч.=6. В таких реакциях не происходит разрыв химических связей, поэтому они характеризуются

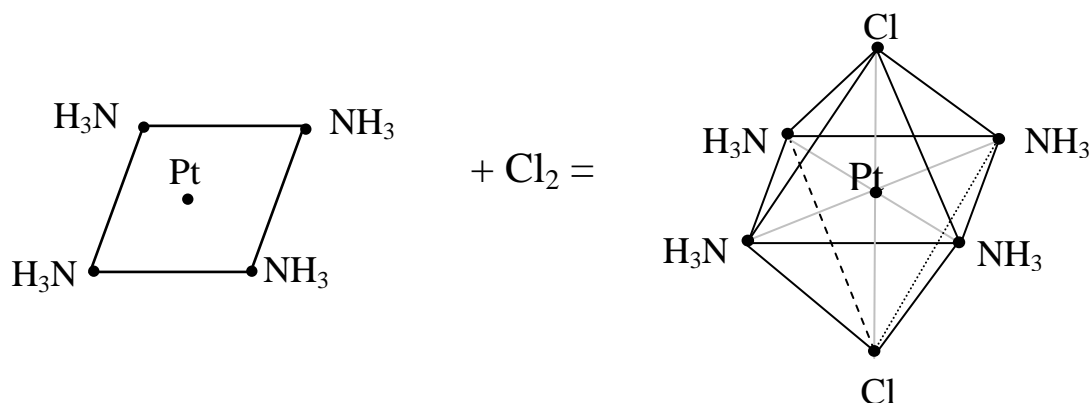
низкими значениями энергии активации, протекают быстро и, как правило, обратимо.

### Окислительное присоединение

Эти реакции сопровождаются изменением координационного числа центрального иона и геометрической конфигурации комплекса.

Примером таких реакций может служить окисление комплексов платины (II) хлором. Окислительно-восстановительные потенциалы систем платина (IV)– платина (II) лежат в диапазоне 0,6-0,85 В (см. Приложение). Стандартный потенциал системы  $\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$  равен 1,35 В. Следовательно, все комплексы платины (II) могут быть окислены хлором с образованием комплексов платины (IV).

Как отмечалось ранее, комплексы платины (II) имеют плоскоквадратную конфигурацию, а комплексы платины (IV) представляют собой октаэдры. Таким образом, сущность реакции окислительного присоединения состоит в возникновении новой координаты  $\text{Cl-Pt-Cl}$ .

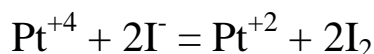


Подобным образом протекают реакции комплексов платины (II) с другими окислителями:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HClO}$  и др. В этих случаях возникают координаты:  $\text{OH-Pt-OH}$ ,  $\text{OH-Pt-Cl}$  и др.

При действии на комплексы платины (IV) восстановителей происходят противоположные процессы, т.е. превращение октаэдрического комплекса в квадратный. Эти процессы называются *восстановительным элиминированием*.

### Внутрисферное окислительно-восстановительное взаимодействие

В тех случаях, когда центральный ион является сильным окислителем, а лиганд – сильным восстановителем, между ними протекает внутрисферный окислительно-восстановительный процесс. Сравнение приведенных выше величин потенциалов  $\varphi_{Pt^{+4}, Pt^{+2}}^0$  и  $\varphi_{Cl_2, 2Cl^-}^0$  показывает, что центральный ион  $Pt^{+4}$  не может окислять координированные ионы  $Cl^-$ . Поэтому хлоридные комплексы платины (II) являются вполне устойчивыми. Если же во внутренней сфере комплекса платины (IV) вместо ионов  $Cl^-$  окажутся ионы  $I^-$  ( $\varphi_{I_2, I^-}^0 = 0,54V$ ) происходит реакция:



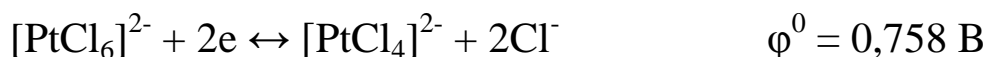
т.е. комплекс платины (IV) частично разлагается с образованием молекулярного иода.

### **Взаимодействие между комплексными соединениями одного и того же металла в разной степени окисления**

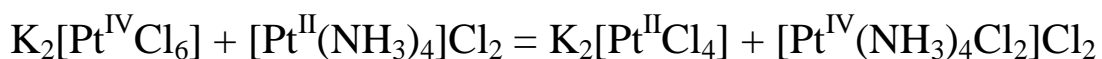
Если в растворе одновременно присутствуют ионы одного и того же металла, различающиеся степенью окисления центрального иона и природой лигандов, между ними обязательно возникает окислительно-восстановительное равновесие, константа которого определяется разностью окислительно-восстановительных потенциалов.

В качестве примера рассмотрим взаимодействие между соединениями  $K_2[Pt^{IV}Cl_6]$  и  $[Pt^{II}(NH_3)_4]Cl_2$ .

Потенциалы соответствующих систем:



Сравнение потенциалов показывает, что ион  $[PtCl_6]^{2-}$  является окислителем по отношению к иону  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ . Уравнение окислительно-восстановительной реакции:



Рассчитаем константу этого равновесия:

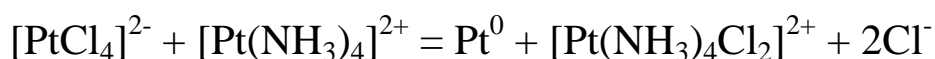
$$\lg K_c = \frac{(0,758 - 0,600) \cdot 2}{0,089} = 5,35; \quad K_c = 2 \cdot 10^5$$

Таким образом, протекают реакции между  $K_2[PtCl_6]$  и  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ,  $K_2[PtBr_6]$  и  $[Pt(NH_3)_4]Br_2$ ,  $K_2[PtBr_6]$  и  $[Pt(NH_3)_2Br_2]$  и др.

### О взаимодействии комплексных соединений одного и того же металла в одной степени окисления

Были обнаружены также реакции взаимодействия между комплексными соединениями платины (II), различающимися только природой лигандов. Они возможны в тех случаях, когда один из комплексов восстанавливается до металлической платины, а другой окисляется до соединения платины (IV).

Примером таких реакций может служить взаимодействие:



Возможность самопроизвольного протекания этой реакции обусловлена тем, что потенциал системы:



Ион  $[PtCl_4]^{2-}$  выступает в роли окислителя, а  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  в качестве восстановителя.

## Вопросы и упражнения для самоконтроля

1. Что представляет собой окислительно-восстановительный электрод?
2. Напишите уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода.
3. Какие свойства веществ характеризуют величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов?
4. Сформулируйте условия, при которых окислительно-восстановительная реакция протекает самопроизвольно.
5. Как можно рассчитать константу равновесия окислительно-восстановительной реакции?
6. Могут ли самопроизвольно протекать следующие реакции:
  - а)  $K_2[PdCl_6] + K_2[PtCl_4] = K_2[PdCl_4] + K_2[PtCl_6]$ ;
  - б)  $K_2[PtBr_6] + K_2[PdBr_4] = K_2[PtBr_4] + K_2[PdBr_6]$

7. Рассчитайте константы равновесия следующих реакций:
- а)  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + [\text{IrBr}_6]^{2-} = [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + [\text{IrBr}_6]^{3-}$ ;  
 б)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_2[\text{IrCl}_6] = \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_3[\text{IrCl}_6]$
8. Чем можно объяснить, что в большинстве случаев комплексообразование приводит к ослаблению окислительных свойств иона металла, находящегося в высшей степени окисления?
9. Объясните, почему комплекс  $[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]^-$  легко окисляется перманганатом калия, а  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$  совсем не окисляется.
10. В чем состоит сущность реакций окислительного присоединения? Приведите примеры.
11. В каких случаях происходит окислительно-восстановительное взаимодействие между центральным атомом и лигандами? Приведите примеры.
12. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций между комплексами одного и того же металла. Какие из них могут протекать в прямом направлении?
- а)  $\text{K}_2[\text{PdCl}_6] + \text{K}_2[\text{PtCl}_4] =$   
 б)  $\text{K}_2[\text{PtBr}_6] + \text{K}_2[\text{PdBr}_4] =$   
 в)  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + [\text{IrBr}_6]^{2-} =$   
 г)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_2[\text{IrCl}_6] =$   
 д)  $[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+} + [\text{PtCl}_4]^{2-} = \text{Pt} +$   
 е)  $[\text{P}(\text{enCl}_2)_2]^0 + [\text{PdCl}_4]^{2-} = \text{Pd} +$   
 ж)  $[\text{PtPy}_4]^{2+} + [\text{PtCl}_4]^{2-} = \text{Pt} +$

### **Закончив изучение главы 7, Вы должны ЗНАТЬ:**

- понятие "стандартный окислительно-восстановительный потенциал", что он характеризует;
- уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода;
- различные виды окислительно-восстановительных превращений координационных соединений: окислительное присоединение, взаимодействие между комплексами разных металлов, между комплексами одного и того же металла в разных степенях окисления и в одной степени окисления.

### **УМЕТЬ:**

- определять направление самопроизвольного протекания реакций;
- рассчитывать константы равновесия окислительно-восстановительных реакций;
- объяснять влияние процесса комплексообразования на окислительные свойства иона металла;
- составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций разных видов.

## Глава 8. Физико-химические исследования свойств координационных соединений

В главе 1 было описано применение метода *кондуктометрии* для определения строения координационных соединений. Этот метод, а также другие физико-химические методы (потенциометрия, спектрофотометрия, измерение растворимости, полярография и др) применяются для изучения различных свойств координационных соединений.

Остановимся только на примерах использования электрохимических методов.

### 8.1. Сущность потенциометрического метода

Потенциометрический метод исследования состоит в измерении э.д.с. гальванической цепи с помощью прибора, называемого *потенциометром*. Гальваническая цепь состоит из двух электродов *индикаторного и электрода сравнения*.

В качестве электрода сравнения обычно используется насыщенный хлорсеребряный электрод, потенциал которого  $\varphi_{Ag, AgCl, KCl}$  постоянен и равен 0,22В.

Выбор индикаторного электрода зависит от того, активность каких ионов в растворе нужно определить.

Измерив э.д.с. гальванической цепи и зная потенциал хлорсеребряного электрода, легко найти потенциал индикаторного электрода

$$\varphi_{инд} = E + 0,22В$$

Чтобы рассчитать активность (концентрацию) ионов в растворе необходимо знать зависимость потенциала соответствующего индикаторного электрода от активности (концентрации) ионов.

Рассмотрим типы применяемых электродов.

#### Электроды первого рода

Такой электрод представляет собой *металлическую пластинку, погруженную в раствор, где присутствуют ионы этого же металла, например, Cu/CuSO<sub>4</sub>; Ag/AgNO<sub>3</sub>. Эти электроды обратимы по отношению к катионам.* На границе между металлом и раствором устанавливается равновесие, например  $\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}$  и возникает электродный потенциал  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}$ , величина которого связана с активностью ионов металла  $a_{\text{Cu}^{2+}}$  уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}},$$

где  $\varphi^0$  – стандартный электродный потенциал, который берется из таблицы.

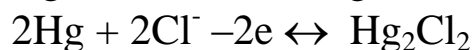
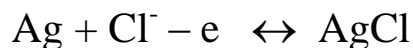
#### Электроды второго рода

Электрод этого типа состоит из трех фаз: *металл покрыт слоем труднорастворимой соли этого металла, а в растворе, куда он опущен, находятся те же анионы, которые входят в состав труднорастворимой соли.*

Например: хлорсеребряный электрод: Ag, AgCl, KCl  
каломельный электрод: Hg, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, KCl

*Эти электроды обратимы по отношению к анионам*

Между твердой фазой и раствором устанавливается равновесие:



Для электродов этого типа уравнение Нернста выглядит так:

$$\varphi_{\text{Ag}, \text{AgCl}, \text{KCl}} = \varphi_{\text{Ag}, \text{AgCl}, \text{KCl}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-},$$

где  $\varphi_{\text{Ag}, \text{AgCl}, \text{KCl}}^0$  – стандартный электродный потенциал,

$a_{\text{Cl}^-}$  – активность хлорид-ионов в растворе.

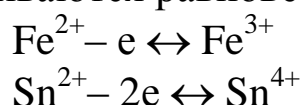


Как уже отмечалось выше хлорсеребряные электроды применяются в качестве электродов сравнения.

#### Окислительно-восстановительные электроды

Эти электроды представляют собой *пластинку или проволоку из благородного металла (чаще всего платины), погруженную в раствор, содержащий ионы одного элемента в разной степени окисления*, например: Pt|Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> или Pt|Sn<sup>4+</sup>, Sn<sup>2+</sup>.

На поверхности платины происходит обмен электронами между ионами и устанавливаются равновесия:



Платина в этих равновесиях не участвует и играет роль переносчика электронов.

Величина потенциала окислительно-восстановительного электрода может быть рассчитана по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}} = \varphi_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}$$

В этом уравнении  $\varphi_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}}^0$  - стандартный окислительно-восстановительный потенциал,  $z$  - число электронов, участвующих в электродной реакции (для данной системы  $z=2$ ); в числителе ставится активность (или концентрация) ионов в высшей степени окисления, а в знаменателе - ионов в низшей степени окисления. Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов приводятся в таблицах (см. приложение).

#### Ионообменные электроды

*Ионообменный электрод представляет собой мембрану, в которой находятся ионы, способные обмениваться с ионами, содержащимися в растворе.*

В результате ионообменного процесса на границе раздела фаз: мембрана - раствор образуется двойной электрический слой и возникает определенный скачок потенциала, величина которого зависит от активности соответствующих ионов в растворе.

Важнейшим среди ионообменных электродов является *стеклянный электрод*. Он представляет собой тонкостенную

колбочку из специального стекла с впаянной в нее серебряной проволокой, покрытой слоем хлорида серебра. Электрод заполнен насыщенным раствором хлорида серебра в хлороводородной кислоте ( $c=0,1$  моль/дм<sup>3+</sup>). На поверхности электрода возникает потенциал, величина которого пропорциональна рН раствора. Стекланный электрод используется в паре с хлорсеребряным электродом.

В настоящее время существует множество ионообменных электродов, каждый из которых избирательно реагирует на концентрацию в растворе определенного вида ионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др). Такие электроды называются *ионоселективными*.

## 8.2. Исследование термодинамической устойчивости координационных соединений

Как отмечалось в главе 6 количественными характеристиками термодинамической устойчивости являются величины *общих и ступенчатых констант нестойкости*.

Для определения общих констант нестойкости потенциометрическим методом могут быть использованы электроды I рода, с помощью которых определяют равновесную концентрацию ионов металла в растворе.

В качестве примера рассмотрим методику определения общей константы нестойкости комплекса меди  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ .

$$\text{Общая константа нестойкости } K = \frac{c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot c_{\text{Cl}^-}^4}{c_{\text{CuCl}_4^{2-}}}$$

Приготовили раствор, содержащий  $1 \cdot 10^{-3}$   $\text{CuCl}_2$  и  $1,0$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{HCl}$ .

В раствор опустили предварительно зачищенную медную пластинку и хлорсеребряный электрод сравнения. Измерили э.д.с полученной цепи:

—

+

Cu|Исследуемый раствор|| KCl, AgCl| Ag

Она оказалась равной 0,13 В.

$$E = 0,22 - \varphi_{Cu^{2+}, Cu} = 0,13 \text{ В}$$

$$\varphi_{Cu^{2+}, Cu} = 0,22 - 0,13 = 0,09 \text{ В}$$

По уравнению Нернста

$$\varphi_{Cu^{2+}, Cu} = \varphi_{Cu^{2+}, Cu}^0 + 0,059 \lg c_{Cu^{2+}} = 0,34 + 0,059 \lg c_{Cu^{2+}} = 0,09 \text{ В.}$$

$$\lg c_{Cu^{2+}} = -8,62; c_{Cu^{2+}} = 2,4 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3.$$

Поскольку хлороводородная кислота была взята в большом избытке можно считать, что концентрация образовавшегося комплекса равна  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, а концентрация свободных ионов Cl<sup>-</sup> равна концентрации HCl, т.е. 1,0 моль/дм<sup>3</sup>.

$$\text{Тогда } K = \frac{2,4 \cdot 10^{-9} \cdot 1}{1 \cdot 10^{-3}} = 2,4 \cdot 10^{-6}$$

Для определения ступенчатых констант нестойкости применяют электроды второго рода, обратимые по отношению к анионам, являющимся лигандами. Предположим, что нужно потенциометрически найти значение константы нестойкости, характеризующей отщепление одного иона Br<sup>-</sup> от комплекса цис-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>:



$$k_2 = \frac{c_{Br^-} \cdot c_{\text{цис-[Pt(NH}_3)_2\text{BrH}_2\text{O]}^+}}{c_{\text{Pt(NH}_3)_2\text{Br}_2}}$$

В соответствии с приведенным уравнением концентрации Br<sup>-</sup> и аквакомплекса [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BrH<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> равны. Тогда

$$k = \frac{c_{Br}^2}{c_K - c_{Br}}$$

где c<sub>к</sub> – исходная концентрация комплекса;

c<sub>к</sub>-c<sub>Br</sub> – концентрация Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> в момент равновесия.

Составили гальваническую цепь:



т.е. в исследуемый раствор, содержащий  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> цис-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, погрузили бромсеребряный электрод и с помощью солевого мостика соединили с хлорсеребряным электродом. Э.д.с цепи составила 0,03 В.

$$0,03 = \varphi_{Ag, AgBr, Br^-} - \varphi_{Ag, AgCl, Cl} = \varphi_{Ag, AgBr, Br^-} - 0,22$$

$$\varphi_{Ag, AgBr, Br} = 0,22 + 0,03 = 0,25 \text{ В}$$

Стандартный потенциал бромсеребряного электрода  $\varphi_{Ag, AgBr, Br}^0 = 0,075 \text{ В}$ . По уравнению Нернста

$$\varphi_{Ag, AgBr, Br} = 0,25 = 0,075 - 0,059 \lg c_{Br}$$

$$\lg c_{Br} = -\frac{0,175}{0,059} = -2,96; \quad c_{Br} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

$$k_{Br} = \frac{(1,1 \cdot 10^{-3})^2}{2 \cdot 10^{-3} - 1,1 \cdot 10^{-3}} 1,34 \cdot 10^{-3}$$

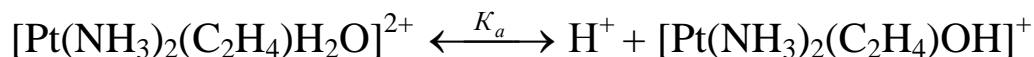
При расчете  $k_{Br}$  мы пренебрегли второй стадией диссоциации цис- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ , т.к. она протекает в значительно меньшей степени.

Следует отметить, что для определения общих и ступенчатых констант нестойкости вместо электродов первого и второго рода можно использовать подходящие ионселективные электроды, обратимые по отношению к катионам и анионам.

## 8.3. Исследование кислотно-основных свойств

Количественной характеристикой кислотно-основных свойств комплекса является константа диссоциации.

Так для комплекса  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}_2\text{O}]^{2+}$  константа диссоциации – это константа равновесия:



Для нахождения  $K_a$  обычно в качестве индикаторного используют стеклянный электрод. Составляют цепь



С помощью рН-метра измеряют рН исследуемого раствора и рассчитывают константу диссоциации.

Так, для определения  $K_a$  указанного выше комплекса приготовили водный раствор, в котором концентрация комплекса составила  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Измерили рН.

рН=3,4. Константа диссоциации

$$K_a = \frac{c_{H^+} \cdot c_{Pt(NH_3)_2C_2H_4OH^+}}{c_{Pt(NH_3)_2(C_2H_4)H_2O^{2+}}} = \frac{c_{H^+}^2}{c_k - c_{H^+}},$$

где  $c_k$  – исходная концентрация комплекса;

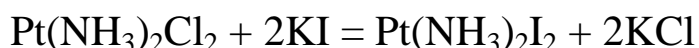
$c_{H^+}$  – равновесная концентрация  $H^+$ .

$$K_a = \frac{(4 \cdot 10^{-4})^2}{1 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-4}} = 2,7 \cdot 10^{-4}$$

## 8.4. Исследование кинетики реакций

Метод исследования кинетики выбирают в зависимости от природы реагирующих веществ и тех изменений, которые происходят в системе в ходе реакции.

Предположим, что требовалось изучить кинетику реакции



Исследование может быть выполнено потенциометрическим методом с использованием в качестве индикаторного ионселективного электрода, обратимого по отношению к ионам  $I^-$ .

С этой целью приготовили раствор комплекса  $Pt(NH_3)_2Cl_2$  с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Поместили стакан с раствором в термостат при температуре  $25^{\circ}C$  и выдержали в течение 30 минут. Опустили в раствор ионселективный электрод и с помощью солевого мостика соединили исследуемый раствор с электродом сравнения. Электроды присоединили к потенциометру.

В исследуемый раствор ввели иодид калия из расчета 2 моль на моль комплекса и через каждые 30 секунд измеряли величину э.д.с. Измерения продолжали до тех пор, пока в реакцию не вступило 90 % иодид-ионов.

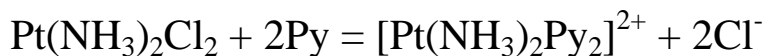
По результатам каждого измерения вычислили константу скорости реакции. Расчеты проводили по уравнению для реакции второго порядка:

$$k = \frac{x}{\tau \cdot c_0 \cdot c},$$

где  $c_0$  – начальная концентрация  $KI$ ,  $c$  – концентрация  $KI$  в момент времени  $t$ ,  $x$  – уменьшение концентрации  $KI$  к этому времени.

Тот факт, что в течение всего опыта константа скорости сохраняла практически постоянное значение свидетельствует о том, что данная реакция второго порядка.

Теперь предположим, что нужно исследовать кинетику реакции:



В этом случае исходные вещества – комплекс и пиридин являются неэлектролитами, а продукт реакции распадается на три иона. Для исследования кинетики этой реакции может быть использован кондуктометрический метод.

## **8.5. Исследование окислительно-восстановительных свойств**

В разделе 7.1. указывалось, что характеристикой окислительно-восстановительных свойств системы является величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала, т.е. потенциала в условиях, когда активности окисленной и восстановленной формы вещества в растворе одинаковы.

Для исследования окислительно-восстановительных свойств применяют потенциометрический метод, причем в качестве индикаторного электрода используют проволоку из металлической платины.

Например, для определения стандартного окислительно-восстановительного потенциала системы  $[\text{PtCl}_6]^{2-} + 2e \leftrightarrow [\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$  приготовили раствор, в котором концентрации  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  и  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  одинаковы и составляют  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.

В раствор опустили платиновую проволоку и хлорсеребряный электрод сравнения, электроды присоединили к потенциометру и измерили э.д.с. элемента:



$$E = \varphi_{[\text{PtCl}_6]^{2-}, [\text{PtCl}_4]^{2-}} - 0,22 = 0,538 \text{ В}$$

$$\varphi_{[\text{PtCl}_6]^{2-}, [\text{PtCl}_4]^{2-}} = 0,758 \text{ В}$$

Это и есть стандартный окислительно-восстановительный потенциал  $\varphi_{[PtCl_6]^{2-}, [PtCl_4]^{2-}}^0$ .

**Закончив изучение главы 8, Вы должны ЗНАТЬ:**

- сущность электрохимических методов исследования;
- возможности каждого метода.

**УМЕТЬ:**

- выбирать оптимальный метод исследования для решения конкретной задачи;
- производить обработку результатов исследования данным методом.

# Приложение 1

## Общие константы нестойкости при 25<sup>0</sup>С

хлориды	-lg K	бромиды	-lg K	йодиды	-lg K
[PtCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	16.6	[PtBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	20.4	[PtI <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	29.6
[PdCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	12.3	[PdBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	15.0	[PdI <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	24.9
[HgCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	16.6	[HgBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	21.6	[HgI <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	30.3

цианиды	-lg K	аммиакаты	-lg K
[Pt(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	41.0	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	35.3
[Hg(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	41.5	[Hg(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	19.3
[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	21.0	[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	9.6
[Cu(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	16.0	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	12.7
[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	38.3	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	17.1

# Приложение 2

## Произведения растворимости при 25<sup>0</sup>С

Соединение	ПР	Соединение	ПР
AgCl	1,8·10 <sup>-10</sup>	ZnS	1,6·10 <sup>-23</sup>
AgBr	5·10 <sup>-13</sup>	FeS	5·10 <sup>-18</sup>
AgI	8,1·10 <sup>-17</sup>	PbS	8·10 <sup>-30</sup>
Ag <sub>2</sub> S	1·10 <sup>-51</sup>	HgS	1·10 <sup>-54</sup>



## Приложение 3

### Окислительно-восстановительные потенциалы

Окисленная форма	Восстанов. форма	$\varphi^0$	Окисленная форма	Восстановленная форма	$\varphi^0$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$\text{Ag}_T$	-0.29	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.36
$\text{Ag}(\text{CNS})_2^-$	$\text{Ag}_T$	0.12	$\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$	-0.72
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Ag}_T$	0.38	$\text{W}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{W}(\text{CN})_6^{4-}$	0.51
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	$\text{Au}_T$	-0.60	$\text{Mo}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Mo}(\text{CN})_6^{4-}$	0.82
$\text{Au}(\text{CNS})_2^-$	$\text{Au}_T$	0.35	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	0.05
$\text{AuBr}_2^-$	$\text{Au}_T$	0.96	$\text{IrCl}_6^{3-}$	$\text{IrCl}_6^{2-}$	0.98
$\text{AuCl}_4^-$	$\text{Au}_T$	1.00	$\text{IrBr}_6^{3-}$	$\text{IrBr}_6^{2-}$	0.95
$\text{AuBr}_4^-$	$\text{Au}_T$	0.87	$\text{PtCl}_6^{2-}$	$\text{PtCl}_4^{2-}$	0.76
$\text{Hg}(\text{CN})_4^-$	$\text{Hg}_{\text{ж}}$	-0.37	$\text{PtBr}_6^{2-}$	$\text{PtBr}_4^{2-}$	0.64
$\text{HgI}_4^{2-}$	$\text{Hg}_{\text{ж}}$	-0.05	$\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2^{2-}$	$\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$	0.88
$\text{PtCl}_4^{2-}$	$\text{Pt}_T$	0.73	$\text{PtEt}_4\text{Cl}_2^{2+}$	$\text{PtEt}_4^{2+}$	0.69
$\text{PtBr}_4^{2-}$	$\text{Pt}_T$	0.59	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2^{2+}$	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	0.60
$\text{Pten}_2^{2+}$	$\text{Pt}_T$	0.16	$\text{PdCl}_6^{2-}$	$\text{PdCl}_4^{2-}$	1.29
$\text{PdCl}_4^{2-}$	$\text{Pd}_T$	0.53	$\text{PdBr}_6^{2-}$	$\text{PdBr}_4^{2-}$	0.99
$\text{PdBr}_4^{2-}$	$\text{Pd}_T$	0.44	$\text{PdI}_6^{2-}$	$\text{PdI}_4^{2-}$	0.48



## Библиографический список

1. Костромина Н.А. Химия координационных соединений/ Под ред. Н.А. Костроминой, В.Н. Кумок, Н.А. Скорик. – М.: Высш. шк., 1990.-432 с.
2. Басоло Ф. Химия координационных соединений / Ф. Басоло, Р. Джонсон. – М.: Мир, 1966.-208 с.
3. Дей К. Теоретическая неорганическая химия / К.Дей, Д. Селбин.-М.-Л.-Химия, 1976.-416 с.
4. Гарновский А.Д. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. -Изд-во Р/Д Ун-та, 1986.-245 с.
5. Кумок В.Н. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. -Томск:Изд-во Томск. Ун-та, 1983.-140 с.
6. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. - М.-Л.-Химия, 1966.-681 с.
7. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. - М.:Высш.шк., 1985.-455 с.
8. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. -Л.: Химия, 1987.-288 с.

# Оглавление

Глава 1. Координационная теория Вернера .....	5
1.1. Координационные соединения .....	5
1.2. Основные понятия координационной теории .....	5
1.3. Классификация координационных соединений .....	7
1.4. Номенклатура координационных соединений .....	9
1.5. Методы исследования строения координационных соединений .....	11
Вопросы и задачи для самоконтроля .....	14
Глава 2. Изомерия координационных соединений.....	16
2.1. Геометрическая изомерия .....	17
2.2. Координационная изомерия.....	21
2.3. Координационная полимерия .....	22
2.4. Ионизационная метамерия (изомерия).....	23
2.5. Гидратная изомерия .....	24
2.6. Связевая изомерия.....	25
2.7. Оптическая изомерия.....	26
Вопросы и задачи для самоконтроля .....	28
Глава 3. Природа химической связи в координационных соединениях .....	29
3.1. Электростатические представления.....	29
3.2. Метод валентных связей .....	32
3.3. Теория кристаллического поля.....	43
3.4. Теория поля лигандов .....	52
Вопросы и упражнения для самоконтроля.....	56
Глава 4. Взаимное влияние лигандов.....	58
4.1. Закономерность трансвлияния .....	59
4.2. Теоретическое объяснение трансвлияния .....	67
Вопросы и упражнения для самоконтроля.....	71
Глава 5. Кислотно-основные свойства координационных соединений .....	73
5.1. Акви-гидроксопревращения. Амидо-реакции .....	73
5.2. Факторы, от которых зависят кислотные свойства комплекса	74
Вопросы и упражнения для самоконтроля.....	79

Глава 6. Термодинамическая устойчивость координационных соединений в растворах .....	81
6.1. Первичная и вторичная диссоциация .....	81
6.2. Положение элементов в периодической системе и их способность к комплексообразованию .....	84
6.3. Хелатный эффект .....	86
6.4. Равновесия в растворах комплексных соединений .....	87
6.5. Термодинамическая устойчивость комплексов и трансвлияние .....	90
Вопросы и упражнения для самоконтроля .....	91
Глава 7. Окислительно-восстановительные свойства координационных соединений .....	93
7.1. Основные понятия .....	93
7.2. Влияние комплексообразования на окислительно-восстановительные свойства .....	96
7.3. Виды окислительно-восстановительных превращений координационных соединений .....	98
Вопросы и упражнения для самоконтроля .....	101
Глава 8. Физико-химические исследования свойств координационных соединений .....	103
8.1. Сущность потенциометрического метода .....	103
8.2. Исследование термодинамической устойчивости координационных соединений .....	106
8.3. Исследование кислотно-основных свойств .....	108
8.4. Исследование кинетики реакций .....	109
8.5. Исследование окислительно-восстановительных свойств .....	110
Приложение 1 .....	112
Приложение 2 .....	112
Приложение 3 .....	113
Библиографический список .....	115

Марк Иосифович Гельфман

Владимир Петрович Юстратов

Неорганическая химия

Комплексные соединения

Учебное пособие

Редактор Л.М. Борискина

Подписано к печати 9.06.2004

Формат 60×84 1/16. Уч. – изд..л.7,0.

Тираж 200 экз. Заказ № 141. Цена

Кемеровский технологический институт пищевой

промышленности, 650056, Кемерово, б-р Строителей, 47.

Отпечатано в издательстве "Кузбассвузиздат".

650043, г. Кемерово, ул Ермака, 7. Тел. 58-34-48