

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук
Кафедра неорганической химии

М. Н. Соколов, А. Л. Гушин, Д. Г. Самсоненко

Координационная химия

**Часть I: Электронное строение, устойчивость, механизмы реакций,
неводные растворители**

Учебное пособие

Новосибирск
2013

Пособие содержит теоретический материал и вопросы для самостоятельной подготовки по первой части курса «Координационная химия», читаемого студентам-химикам 3-го курса ФЕН НГУ. Пособие также будет использоваться в рамках спецкурса «Реакционная способность координационных соединений», читаемого на кафедре неорганической химии НГУ, а также аспирантами при подготовке к экзаменам по специальности. Пособие состоит из четырёх частей. Первая часть посвящена электронному строению координационных соединений на основе теории поля лигандов и теории МО, с многочисленными примерами. Эта часть закладывает теоретические основы всего курса. Во второй части рассматриваются факторы, влияющие на устойчивость координационных соединений. Третья часть посвящена механизмам реакций комплексных соединений в реакциях обмена лигандов и в окислительно-восстановительных процессах. В четвёртой части рассматриваются аспекты химии координационных соединений в неводных растворителях. Пособие содержит обширный иллюстративный материал. Особое внимание уделено практически важным соединениям, в том числе биологически активным. Пособие преимущественно иллюстрируется примерами из современной научной литературы.

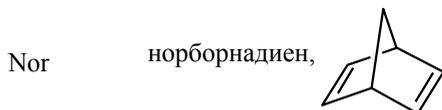
Учебное пособие подготовлено в рамках реализации Программы развития
НИУ-НГУ

Оглавление

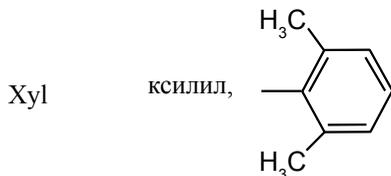
Список сокращений и условных обозначений.....	4
Предисловие.....	5
Глава 1. Электронное строение координационных соединений.....	6
1.1. Теория кристаллического поля.....	6
1.2. Теория молекулярных орбиталей.....	29
1.3. Электронные спектры октаэдрических и тетраэдрических комплексов	70
Глава 2. Факторы, влияющие на устойчивость комплексов.....	82
2.1. Принцип жёстких и мягких кислот и оснований.....	82
2.2. Факторы, определяющие на устойчивость комплексов в зависимости от природы катиона.....	85
2.3. Хелатный эффект.....	86
2.4. Макроциклический эффект.....	91
Глава 3. Механизмы реакций с участием координационных соединений.....	96
3.1. Замещение лигандов: основные понятия.....	96
3.2. Замещение в квадратных комплексах.....	102
3.3. Замещение и рацемизация октаэдрических комплексов.....	112
3.4. Процессы электронного переноса.....	125
Глава 4. Неводные растворители в координационной химии.....	136
Рекомендуемая литература.....	161

Список сокращений и условных обозначений

к. ч.	координационное число
асас	ацетилацетонат
bpy	2,2'-бипиридил
Bu	бутил, $-\text{C}_4\text{H}_9$
^t Bu	третбутил
Ср	циклопентадиенил, C_5H_5^-
Ср*	пентаметилциклопентадиенил, C_5Me_5^-
Сy	циклогексил
dcpe	1,2-бис(циклогексилфосфино)этан, $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$
DME	1,2-диметоксиэтан, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
dmpe	1,2-бис(диметилфосфино)этан, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$
dppe	1,2-бис(дифенилфосфино)этан, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$
en	этилендиамин, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$
Et	этил, $-\text{C}_2\text{H}_5$
HMPA	$\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$
Me	метил, $-\text{CH}_3$



Ph	фенил, $-\text{C}_6\text{H}_5$
phen	1,10-фенантролин
Pr	пропил, $-\text{C}_3\text{H}_7$
ⁱ Pr	изопропил
Pу, py	пиридин, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
THF	тетрагидрофуран
Tol	толил, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$



Предисловие

Предлагаемое пособие является первым пособием, посвященным введению в современную координационную химию, подготовленным в НГУ, которое охватывает наиболее трудно воспринимаемые студентами части курса «Координационная химия». Следует отметить, что в русскоязычной учебной литературе данные темы в применении к координационным соединениям представлены слабо или вообще не представлены. Основной проблемой является то, что, как правило, представления об электронном строении даются скорее в качестве красивой иллюстрации, к курсу, а изложение фактического материала ведется дальше без опоры на них. В особенности это относится к теории МО. Вместе с тем, анализ современных публикаций позволяет утверждать, что систематическое привлечение теории МО даже на качественном уровне позволяет понять и упорядочить многие аспекты координационной химии, которые кажутся разрозненными фактами. Несмотря на активное использование таких понятий, как релятивистские эффекты, эффект Яна-Теллера второго порядка и ряда других, в современной научной литературе, в учебной литературе они не нашли должного отражения. Аналогичное положение сложилось с изложением материала об устойчивости координационных соединений. Как правило, хорошо и подробно излагается математический аппарат, а представления о лигандном дизайне (один из «китов» координационной химии) даются весьма рудиментарно. В связи с этим, данное пособие имеет потенциал перерасти со временем в полноценный современный учебник в комбинации с уже выпущенным НГУ пособием, посвященным более специфическим аспектам координационной химии (Соколов М.Н., Самсоненко Д.Г. Координационная химия: учебное пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2011. Ч. II: Металлоорганические соединения, катализ с участием комплексов переходных металлов, кластерные соединения. 194 с.). Пособие имеет непосредственное отношение к ПНР-4 (Новые материалы). В пособии содержится актуальный материал об использовании комплексных соединений металлов для создания функциональных материалов, современные представления о роли ионов металлов в каталитических процессах.

ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1. Теория кристаллического поля

Октаэдрические комплексы

Первые попытки количественно объяснить такие характеристики координационных соединений, как координационное число, геометрию вокруг центрального атома и даже энергию образования, были предприняты в 30-е гг. XX в. на основе чисто электростатических представлений. В этих моделях рассматривалось исключительно кулоновское взаимодействие между центральным атомом определенного радиуса, который несет определенный положительный заряд, и лигандами, которые также характеризуются определенными размерами, зарядом и (или) дипольным моментом. В рамках этой модели качественно понятно, почему, например, возможными галогенидными комплексами для Cu(I) оказывается линейный $[\text{CuCl}_2]^-$, для Cu(II) — тетраэдрический $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, а для Cu(III) во фторидном окружении становится возможной реализация октаэдрического $[\text{CuF}_6]^{3-}$ — рост координационного числа вызван ростом положительного заряда центрального иона. Аналогично можно объяснить существование $[\text{AlF}_6]^{3-}$ и $[\text{AlCl}_4]^-$ как высшего фторидного и хлоридного комплекса Al(III) соответственно. С помощью этой модели были рассчитаны даже энергии связей в некоторых сравнительно простых комплексах, таких как $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Расчеты дали величину энергии связи Zn–N 86 ккал/моль, а Co–N — 117 ккал/моль, что сопоставимо с экспериментальными данными (89 и 134 ккал/моль соответственно). Определение констант устойчивости фторидных комплексов большого числа элементов также показывает, что величины $\lg K(\text{MF}_n^+)$ линейно зависят от плотности заряда на ионе металла, что говорит о том, что связь во фторидных комплексах действительно ионная. Тем не менее, возникают вопросы, на которые простейший электростатический подход не в состоянии дать удовлетворительные ответы. Почему тетраэдр $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ сильно искажен? Почему Cu(III) образует октаэдрический *парамагнитный* анион $[\text{CuF}_6]^{3-}$, а Ag(III), для которого можно ожидать *a priori* большего радиуса — квадратный *диамагнитный* $[\text{AgF}_4]^-$? Почему вообще существуют квадратные комплексы? Почему комплексы металлов второго и третьего переходного рядов (4d- и 5d-элементы) часто устойчивее, чем комплексы первого переходного ряда (3d-элементы), хотя первые обладают большими размерами и электростатическое притяжение лиганда должно быть слабее? Почему комплексы Co(III) намного устойчивее комплексов Fe(III), несмотря на одинаковый заряд и близкие ионные

радиусы? Достаточно успешной попыткой ответить на эти вопросы оказалась теория кристаллического поля, в которой важное значение придается степени и порядку заполнения d-оболочки электронами, в зависимости от типа расщепления d-орбиталей в электростатическом поле, создаваемом лигандами — носителями отрицательного заряда, образующими вокруг центрального атома электростатическое поле разной симметрии. Эта теория была первоначально предложена в 1929 г. и использовалась для объяснения спектральных и магнитных свойств ионов переходных металлов в кристаллах солей (отсюда её название), а с начала 50-х гг. (работы Оргела) была плодотворно применена для объяснения устойчивости координационных соединений.

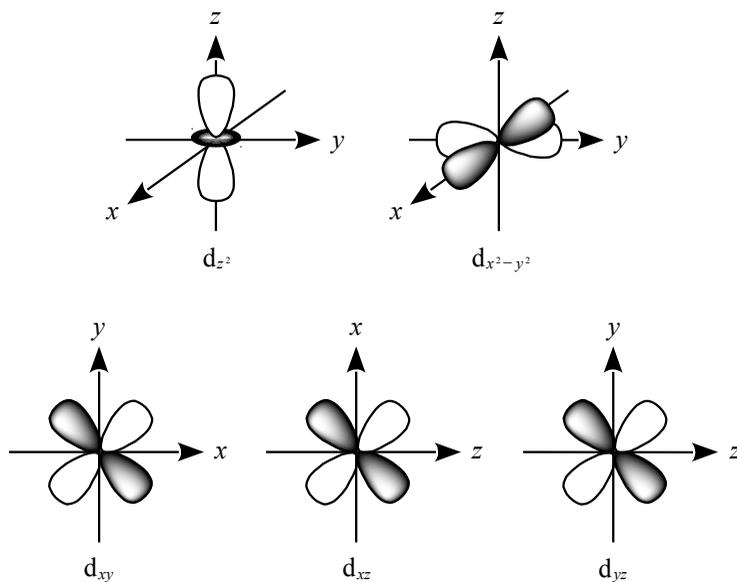


Рис. 1.

Рассмотрим простейший случай: что произойдет, если пять d-орбиталей, ориентированных в системе координат так, как показано на рис. 1, окажутся в поле, создаваемом шестью точечными отрицательными зарядами (которыми мы будем аппроксимировать лиганды), расположенными в вершинах октаэдра? Очевидно, электроны на орбиталях $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} будут отталкиваться от одноименно заряженных лигандов гораздо сильнее, чем электроны на орбиталях d_{xz} , d_{xy} и d_{yz} . В результате произойдет расщепление

пяти вырожденных орбиталей на дублет и триплет. С последним ясно — формы трех орбиталей d_{xz} , d_{xy} и d_{yz} и их ориентация относительно лигандов идентичны. Менее очевидно, почему электроны на орбитали d_z^2 будут испытывать такое же отталкивание, как на орбитали $d_{x^2-y^2}$, учитывая их столь разную угловую часть. Дело в том, что орбиталь d_z^2 является линейной комбинацией орбиталей $d_{z^2-x^2}$ и $d_{z^2-y^2}$, которые взаимодействуют с точечными зарядами лигандов совершенно также, как орбиталь d_z^2 . Вообще говоря, само по себе присутствие зарядов вокруг иона еще не создает расщепления d-орбиталей: если заряд распределен сферически симметрично, то все d-орбитали в равной степени окажутся выше по энергии. Простая перестройка симметрии лигандного кружения из сферической в октаэдрическую не должна изменить общую энергию орбиталей (поскольку суммарный заряд не меняется), поэтому повышению энергии орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_z^2 (их *дестабилизация*) будет отвечать такое понижение энергии (*стабилизация*) орбиталей d_{xz} , d_{xy} и d_{yz} , что суммарная энергия останется прежней («сохранение центра тяжести») (рис. 2).

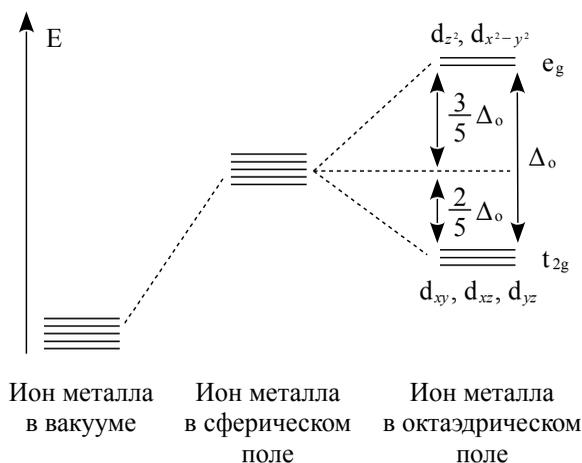


Рис. 2.

Символизм, принятый в теории кристаллического поля, сложился исторически в результате точного решения уравнения Шредингера для электрона в октаэдрическом кристаллическом поле. Величина $\Delta_{\text{окт}}$ (или Δ_o) называется энергией расщепления d-орбиталей в октаэдрическом поле. Эта величина выражалась как $10Dq$, где q соответствует заряду или дипольному моменту 6 лигандов, а величина D связана с такими геометрическими

параметрами, как расстояние металл-лиганд и расстояние между электроном (на d-орбиталях) и ядром ($10Dq \approx qa^4/r^5$, q — заряд лиганда, r — расстояние металл-лиганд, a — расстояние между электроном и ядром, принимается примерно равным 1 \AA). В дальнейшем мы будем использовать Δ_o и $10Dq$ как взаимозаменяемые обозначения. В соответствии с симметрией набор верхних, дестабилизированных, орбиталей, обозначается символом e_g , а нижних, стабилизированных, — символом t_{2g} . Символ e относится к дважды вырожденному состоянию, символ t — к трижды вырожденному, а индекс g означает то, что все d-орбитали являются центросимметричными в октаэдрическом поле. Между прочим, сразу очевидно, почему теория кристаллического поля в классическом виде не применима к непереходным элементам: орбитали s и p не претерпевают никакого расщепления в поле этой симметрии. Величина Δ_o может быть сравнительно легко измерена для комплексов с электронной конфигурацией d^1 (комплексы Ti^{3+}) и d^9 (Cu^{2+}). Для этого достаточно определить длину волны (или частоту) d-d перехода, отвечающего переходу $t_{2g} \rightarrow e_g$. Исторически эта величина измерялась в cm^{-1} , и типичные величины составляют $10\,000\text{--}20\,000 \text{ cm}^{-1}$. Поскольку параметр $10Dq$ зависит как от заряда лиганда и расстояния металл-лиганд (параметры q и r), так и от заряда и размеров центрального иона (параметр a), можно построить два ряда в направлении возрастания Δ_o . Первый — ряд лигандов, исторически называемый спектрохимическим рядом, или рядом Фаянса – Цутида, установленный путём измерения электронных спектров поглощения (если принять, в простейшем случае d^1 конфигурации, что наблюдаемая энергия d-d переходов $h\nu = 10Dq = \Delta_o$): $I^- < Br^- < Cl^- \approx SCN^- \approx N_3^- < (C_2H_5O)_2PS_2^- < F^- < (NH_2)_2CO < OH^- < C_2O_4^{2-} \approx H_2O < NCS^- < CH_3CN < NH_2CH_2COO^- < C_5H_5N \approx NH_3 < en \approx SO_3^{2-} < NH_2OH < NO_2^- < phen < H^- < CH_3^- < CN^- < CO$. В первоначальном виде ряд был установлен японским химиком Рютаро Цутида в 1938 г. Лиганды в левой части ряда, создающие минимальные значения $10Dq$, принято называть лигандами слабого поля, лиганды, следующие за фенантролином — лигандами сильного поля, а азотсодержащие лиганды в середине ряда — лигандами среднего поля. К последним относится и вода в аквакомплексах. В целом сила поля увеличивается при изменении типа донорного атома в ряду $Cl-S-O-N-C$. Для смешаннолигандных комплексов справедливо правило среднего окружения: расщепление будет отвечать средневзвешенному значению вклада лигандов каждого типа. Например, если $10Dq$ для $[NiF_6]^{4-}$ составляет 8010 cm^{-1} , а для $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ — 8900 cm^{-1} , тогда для комплекса $[NiF_4(H_2O)_2]^{2-}$ эта величина составит $8010 (4 / 6) + 8900 (2 / 6) = 8306 \text{ cm}^{-1}$.

Зависимость расщепления от металла можно выразить следующим рядом: $Mn(II) < Ni(II) < Co(II) < Fe(III) < Cr(III) < Co(III) < Ru(III) < Mo(III) < Rh(III) < Pd(II) < Ir(III) < Pt(IV)$. Хотя трудно обнаружить определенные

закономерности среди элементов одного ряда в одинаковой степени окисления, можно видеть, что расщепление растет: а) с ростом степени окисления металла (теория предсказывает увеличение Dq на 50% при увеличении заряда металла на единицу); б) в ряду $3d < 4d < 5d$ (рост расщепления на 50 % при переходе от $3d$ к $4d$, и на 25 % — при переходе от $4d$ к $5d$). Можно представить себе величину расщепления в данном конкретном комплексе как произведение двух вкладов — от лигандов и от металла (f и g соответственно): $Dq \approx fg$. (таблица 1)

Таблица 1.

Значения фактора поля f для различных лигандов

Лиганд	f	Лиганд	F
Br^-	0,72	NCS^-	1,02
SCN^-	0,73	$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	1,15
Cl^-	0,78	NC^-	1,15
dsep^-	0,8	CH_3NH_2	1,17
N_3^-	0,83	gly^-	1,18
dtp^-	0,83	CH_3CN	1,22
F^-	0,9	py	1,23
dte^-	0,9	NH_3	1,25
dmso	0,91	en	1,28
ur	0,92	dien	1,29
CH_3COOH	0,94	NH_2OH	1,30
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,97	bipy	1,33
dmf	0,98	phen	1,34
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,99	CN^-	~1,7
H_2O	1,00		

Посмотрим теперь, как влияет *число* d-электронов на энергетический вклад от расщепления d-орбиталей в октаэдрическом поле. Эту энергию легко рассчитать в терминах Δ_o или Dq (Таблица 2). Используя правило Хунда для заполнения t_{2g} и e_g уровней, мы получим, что наибольшая стабилизация ($-1,2 \Delta_o$, или $-12Dq$), наблюдается для ионов с конфигурациями d^3 и d^8 . В ряду 3d-элементов такие конфигурации встречаются чаще всего у ионов V^{2+} , Cr^{3+} и Ni^{2+} . Насколько значим этот вклад, можно судить по имеющимся данным для иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Для этого фиолетового аквакомплекса из спектроскопических данных значение $\Delta_o = 17\,400 \text{ см}^{-1}$. Из соотношения $1 \text{ см}^{-1} = 11,96 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/моль}$, получаем энергию стабилизации 208 кДж/моль .

Таблица 2.

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

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

Это сопоставимо с тепловым эффектом типичной химической реакции, поэтому неудивительно, что энергия стабилизации полем лиганда может играть и играет важную роль в определении относительной устойчивости (термодинамической и кинетической) координационных соединений. Однако её абсолютный вклад в общую устойчивость комплекса не так уж и велик. Экспериментальное значение энергии связи Cr–O в $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ составляет 464 кДж/моль, что составляет для энергии образования комплекса в газовой фазе (из Cr^{3+} и H_2O) величину $464 \cdot 6 = 2784$ кДж/моль. Таким образом, вклад энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) составляет всего-то чуть больше 7%! Энергия образования других комплексов того же порядка. Таким образом, только относительно малая разница между двумя большими величинами (если речь идёт о взаимодействии двух комплексов или о замене лигандов в координационной сфере) делает химию комплексных соединений d-элементов чувствительной к эффектам кристаллического поля. В химии лантаноидов (4f-элементов) энергии связи Ln–O такого же порядка, но из-за особенностей 4f-орбиталей, практически полностью экранированных от лигандов, ЭСКП не превышает нескольких кДж/моль, и поэтому практически не играет никакой роли в определении химических свойств комплексов лантаноидов.

При увеличении числа электронов на d-орбиталях до четырёх (электронная конфигурация d^4 , типичными представителями которой являются комплексы Cr^{2+} и Mn^{3+}) может возникнуть ситуация, когда величина поля лигандов будет достаточно велика, чтобы заставить четвертый электрон снова занять t_{2g} уровень. При этом стабилизация полем лигандов составит

величину $-1,6\Delta_0$, за вычетом энергии спаривания (P), то есть, проигрыша энергии за счет двух эффектов — потери в обменной энергии (чисто квантовый эффект), и увеличению кулоновского отталкивания при помещении двух электронов на одну орбиталь. Обменная энергия пропорциональна числу электронных пар с параллельными спинами. Например, для альтернативных электронных состояний конфигурации d^4 ($t_{2g}^4 e_g^0$ и $t_{2g}^3 e_g^1$) в первом случае реализуется 3 таких пары, а во втором — 6. Тогда для этой конфигурации потеря обменной энергии при спаривании составит $6K - 3K = 3K$ (K — обменный интеграл, одинаковый для всех пар; величину кулоновского интеграла J полагаем также одинаковой для всех состояний d-электронов). Применяя такой подход к другим электронным конфигурациям, получаем, что энергия спаривания максимальна для электронной конфигурации d^5 . Показано, что энергия спаривания возрастает для ионов металлов одного и того же ряда Периодической системы и в одной и той же степени окисления с ростом атомного номера; в пределах одной и той же группы она падает при переходе сверху вниз; и для одного и того же металла она растет с увеличением степени окисления. Хотя в целом Δ_0 и P сопоставимы, для случая $\Delta_0 \gg P$ (лиганды сильного поля, металлы в высокой степени окисления, переходные металлы второго и третьего переходного рядов) можно предсказать следующий порядок заполнения и результирующую энергию стабилизации полем лигандов:

$$\begin{array}{ll} d^4 & t_{2g}^4 e_g^0 \quad -1.6\Delta_0 + P; \\ d^5 & t_{2g}^5 e_g^0 \quad -2.0\Delta_0 + 2P; \\ d^6 & t_{2g}^6 e_g^0 \quad -2.4\Delta_0 + 2P; \\ d^7 & t_{2g}^6 e_g^1 \quad -1.8\Delta_0 + P. \end{array}$$

Такие комплексы называются низкоспиновыми, в противоположность высокоспиновым комплексам, в которых порядок заполнения определяется соотношением $\Delta_0 \ll P$. Очевидно, название связано с разным количеством неспаренных электронов в обоих случаях. Относительная тенденция для конфигураций d^4 – d^7 принимать низкоспиновое состояние определяется, следовательно, разницей между *выигрышем* в ЭСКП при переходе к низкоспиновому состоянию (Δ_0 для d^7 и d^4 и $2\Delta_0$ для d^5 и d^6) и *потерей* обменной энергии (d^4 : $3K$; d^5 : $6K$; d^6 : $4K$; d^7 : $2K$). Из баланса этих величин получаем относительную тенденцию различных электронных конфигураций переходить в низкоспиновое состояние: $d^6, d^7 \gg d^4, d^5$. Более корректный учет вариации J и K в зависимости от того, на какой орбитали находится пара (t_{2g} или e_g) дают более дифференцированную картину: $d^6 > d^7 > d^4 > d^5$. Знать спиновое состояние центрального атома в комплексе очень важно, поскольку с ним связаны не только магнитные свойства, но и геометрия комплекса и его химическое поведение.

Для конфигурации d^6 (Co^{3+}, Fe^{2+}) стабилизация максимальна, особенно в

случае кобальта. Это приводит к тому, что все известные комплексы Co(III), включая $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, — диамагнитные (низкоспиновые), за единственным исключением фторокобальтата $[\text{CoF}_6]^{3-}$, поскольку из всего спектрохимического ряда только фторид создает достаточно слабое поле, чтобы Δ_o оказалась меньше P (выраженные окислительные свойства Co(III) препятствуют получению других галогенидных комплексов). Такая стабилизация накладывает свой отпечаток на всю химию Co(III). Можно показать, что различия в константах устойчивости $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (10^{13}) и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (10^{36}) в основном определяются более сильной стабилизацией электронной конфигурации $t_{2g}^6 e_g^0$ в сильном поле лигандов, и эти различия должны нарастать по мере роста Δ_o при движении вправо по спектрохимическому ряду. На противоположном полюсе находится ион Mn^{2+} (d^5): он образует почти исключительно высокоспиновые комплексы, и лишь такой лиганд сильного поля, как цианид, приводит к реализации низкоспинового состояния в анионе $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$. Гораздо интереснее случай Fe^{2+} (d^6): во-первых, отсутствие окислительных свойств позволяет получить комплексы с широкой гаммой лигандов; во-вторых, более низкий, чем у Co^{3+} , заряд, понижает величину Δ_o и для большинства лигандов делает её очень близкой P . Таким образом, в принципе возможна реализация как высоко-, так и низкоспиновых состояний. Ситуацию можно выразить графически (рис. 3).

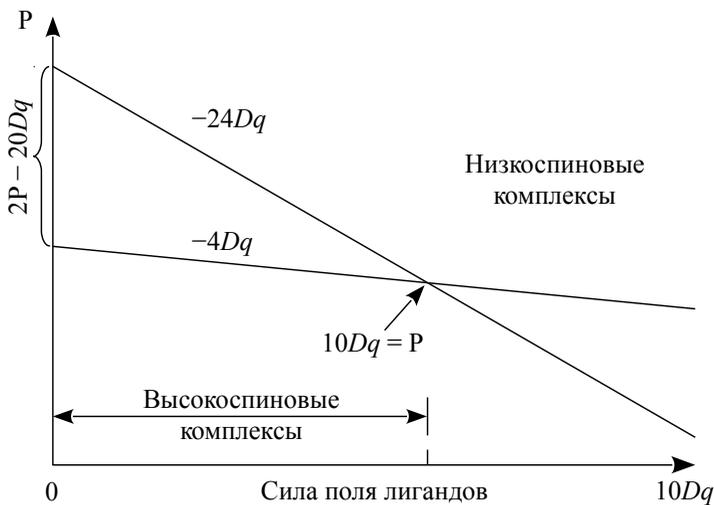


Рис. 3.

Из рисунка видно, что можно подобрать лиганды, для которых разность в энергиях высоко- и низкоспиновых состояний будет находиться на уровне kT (при комнатной температуре $kT \approx 200 \text{ см}^{-1}$), то есть оба комплекса могут сосуществовать в условиях, определяемых законом распределения Больцмана. Изменение числа неспаренных электронов в зависимости от температуры и связанное с этим изменение магнитного момента называется *спин-кроссовером* (или *спиновым переходом*). Примером может служить комплекс $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, для которого спиновый переход из низкоспинового в высокоспиновое состояние наблюдается при 391 К. По крайней мере гипотетически можно представить себе ситуацию с промежуточным спином ($S = 3/2$, $t_{2g}^5 e_g^1$), однако эта ситуация является запрещенной для неискаженных октаэдрических комплексов, поскольку, в зависимости от соотношения Δ_0 и P , энергетический выигрыш (или проигрыш) от спаривания должен затрагивать в равной степени *обе* возможные электронные пары.

Для электронной конфигурации d^5 спиновые переходы наблюдаются, например, в дитиокарбаматных комплексах Fe(III) — $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3]$, для которых спиновый переход из низкоспинового состояния ($S = 1/2$) в высокоспиновое ($S = 5/2$) завершается около 350 К. Примером спиновых переходов в случае конфигурации d^7 служат комплексы Co(II) с азотсодержащими гетероциклическими лигандами — производными пиридина (лиганды умеренно сильного поля), например, $[\text{Co}(\text{terpy})_2]\text{I}_2$ ($\text{terpy} = 2,2',2''\text{-терпиридин}$).

Спиновый переход из низкоспинового состояния (как правило, предпочтительного при более низкой температуре) в высокоспиновое (более стабильное при высокой температуре) связан с увеличением заселенности e_g уровня, орбитали которого направлены в сторону лигандов и, следовательно, появление электронной плотности на них будет приводить к ослаблению связывания металл-лиганд, которое проявится в увеличении соответствующей длины связи. Так, например, для высокоспиновых состояний комплексов $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3]$ длина связи Fe–S равна 2,40 Å, а при переходе в низкоспиновое состояние происходит её укорочение до 2,20 Å.

Комплексы 4d- и 5d-элементов являются практически исключительно низкоспиновыми из-за совместного вклада двух факторов — роста величины Δ_0 и уменьшения (более чем на 30%) энергии спаривания из-за большей диффузности 4d- и 5d-орбиталей.

Тетраэдрические комплексы

Рассмотрим теперь ситуацию в тетраэдрических комплексах. Рис. 4 показывает расщепление орбиталей в тетраэдрическом поле четырех

лигандов. Ориентация лигандов относительно координатных осей совсем иная, чем у октаэдра. Хотя ни одна орбиталь не ориентирована прямо в направлении лигандов, орбитали набора d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} находятся к ним ближе и испытывают большее отталкивание, чем орбитали набора $d_{x^2-y^2}$ и d_z^2 . Ситуация, таким образом, обратна той, что мы имеем для октаэдрического поля.

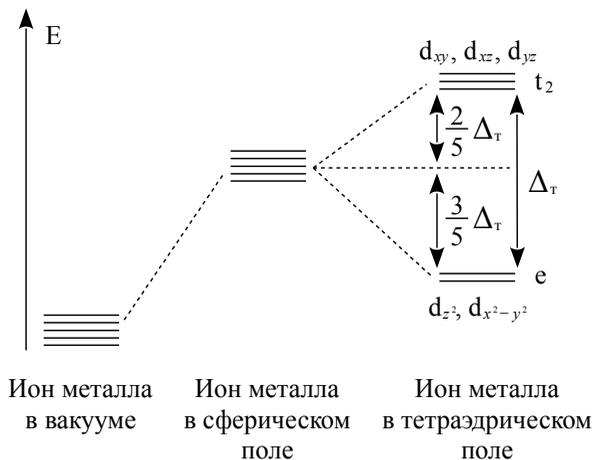


Рис. 4.

Стабилизированными в тетраэдрическом комплексе оказываются орбитали набора e (прежний e_g , символ «g» отсутствует, так как у тетраэдра нет центра инверсии). Можно ожидать, что сила тетраэдрического поля будет меньше, чем октаэдрического: простые геометрические выкладки показывают, что при условии равенства длин связей для одинакового набора лигандов в октаэдрическом и тетраэдрическом комплексе $\Delta_T = 4/9\Delta_o$. Реальная ситуация несколько сложнее, поскольку можно ожидать, что из-за уменьшения межлигандного отталкивания расстояния $M-L$ в тетраэдрическом комплексе будут короче, поэтому $\Delta_T \approx 1/2\Delta_o$. Поскольку величина тетраэдрического поля меньше, чем октаэдрического, подавляющее большинство тетраэдрических комплексов являются высокоспиновыми. Даже такой лиганд сильного поля, как цианид, не в состоянии перевести Mn^{2+} в тетраэдрическом комплексе $[Mn(CN)_4]^{2-}$ в спин-спаренное состояние. Лишь сравнительно недавно, используя объемные алкильные и арильные лиганды (аналоги CH_3 , который является лигандом сильного поля) удалось получить низкоспиновые тетраэдрические комплексы, например, $[Re(o-tolyl)_4]$ (d^3), $[Co(1-nor)_4]^+$ и $[Fe(1-nor)_4]$ (d^4), $[Co(1-nor)_4]$ (d^5). Последний

комплекс можно восстановить в анион $[\text{Co}(\text{1-nor})_4]^-$ (d^6) — уникальный случай низкоспинового тетраэдрического комплекса $\text{Co}(\text{III})$. Низкоспиновым оказался и изоэлектронный комплекс $\text{Ni}(\text{IV})$ — $[\text{NiBr}(\text{1-nor})_3]$ (d^6).

На предпочтительность тетраэдрической или октаэдрической координации влияет много факторов. Октаэдр предпочтительнее, если связи металл-лиганд отличаются высокой прочностью, если имеется большой выигрыш в энергии стабилизации полем лиганда, и если сами лиганды сравнительно невелики по размерам и могут разместиться по вершинам октаэдра без аномально коротких несвязывающих контактов (следует вспомнить потенциал Леннарда – Джонса, в котором энергия притяжения молекул пропорциональна r^{-6} , а энергия отталкивания — r^{-12}). Это означает, что даже небольшое сближение двух атомов из соседних лигандов на расстояния, меньшие, чем сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов, вызывает резкое увеличение энергии отталкивания. Поэтому тетраэдрические комплексы образуются предпочтительно *небольшими* по размеру ионами металлов, координированных *объемными лигандами слабого поля*. Типичный пример — образование железом(III) октаэдрического фторидного комплекса $[\text{FeF}_6]^{3-}$ и тетраэдрического хлоридного комплекса $[\text{FeCl}_4]^-$. Для простых одноатомных лигандов и определенного катиона металла можно с достаточно хорошей точностью предсказать координационное число, исходя из отношений их ионных радиусов — подход, который впервые был применен в кристаллохимии. Для ионов в ряду V^{2+} – Zn^{2+} эти радиусы меняются в очень небольших пределах (0,8–0,9 Å для высокоспиновых октаэдрических комплексов). Поэтому основным фактором, определяющим относительную устойчивость тетраэдрической геометрии при данном наборе лигандов, будет разность ЭСКП между октаэдрическим и тетраэдрическим комплексами — величина, определяемая как энергия стабилизации октаэдрического окружения (ЭСОО) (Таблица 3). При этом для электронных конфигураций d^4 – d^7 следует отдельно вычислять ЭСОО для высоко- и низкоспинового состояния. Из таблицы видно, что ЭСОО равна 0 для высокоспиновой конфигурации d^5 (и очевидно, для d^0 и d^{10}), поэтому при прочих равных условиях ионы Mn^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} будут чаще образовывать тетраэдрические комплексы, чем комплексообразователи с иной электронной конфигурацией. Напротив, низкоспиновые октаэдрические комплексы с лигандами сильного поля будут обладать повышенной устойчивостью для конфигурации d^6 (Co^{3+}). В качестве очень редкого примера соединения с Co^{3+} в тетраэдрической координации можно упомянуть кобальтат Na_5CoO_4 .

Еще одним примером влияния ЭСОО на относительную устойчивость тетраэдрического и октаэдрического комплекса является поведение ионов 3d-элементов в хлоридных расплавах. При этом Cr^{3+} (d^3 с наибольшим значением ЭСОО) образует исключительно комплекс $[\text{CrCl}_6]^{3-}$, в то время как

для V^{3+} (d^2) и Ti^{3+} (d^1) в равновесии присутствуют как тетраэдрический, так и октаэдрический хлорокомплексы. У двухзарядных ионов (для которых ЭСОО ниже, чем у трёхзарядных) только V^{2+} (d^3) образует октаэдрический $[VCl_6]^{3-}$ наряду с $[VCl_4]^-$, в то время как ионы следующих за ванадием переходных металлов (от Cr^{2+} до Ni^{2+}) существуют только в виде $[MCl_4]^{2-}$.

Таблица 3.

Энергия стабилизации кристаллическим полем и стабилизации октаэдрическим окружением для различных конфигураций центрального атома

d^n	Тетраэдрическое поле	Октаэдрическое поле, высокоспиновое состояние		Октаэдрическое поле, низкоспиновое состояние	
	ЭСКП, $Dq(\text{тетр.}) / Dq(\text{окт.})$	ЭСКП, $Dq(\text{окт.})$	ЭСОО, $Dq(\text{окт.})$	ЭСКП, $Dq(\text{окт.})$	ЭСОО, $Dq(\text{окт.})$
d^1	-6 / -2,67	-4	-1,33	-4	-1,33
d^2	-12 / -5,33	-8	-2,67	-8	-2,67
d^3	-8 / -3,56	-12	-8,44	-12	-8,44
d^4	-4 / -1,78	-6	-4,22	-16 + P	-14,22 + P
d^5	0 / 0	0	0	-20 + 2P	-20 + 2P
d^6	-6 / -2,67	-4	-1,33	-24 + 2P	-21,33 + 2P
d^7	-12 / -5,33	-8	-2,67	-18 + P	-12,67 + P
d^8	-8 / -3,56	-12	-8,44	-12	-8,44
d^9	-4 / -1,78	-6	-4,22	-6	-4,22
d^{10}	0 / 0	0	0	0	0

Эффект Яна – Теллера

Выше отмечалось, что расстояния металл-лиганд для низкоспиновых комплексов короче, чем для высокоспиновых. В известном смысле можно говорить о том, что ионные (ковалентные) радиусы для низкоспинового состояния меньше, и в соответствующих таблицах помечается, какому состоянию отвечает приведённая величина. Представим теперь ситуацию высокоспинового комплекса с конфигурацией d^4 (Cr^{2+} , Mn^{3+}) — при этом один электрон может располагаться либо на орбитали $d_{x^2-y^2}$, либо на орбитали d_z^2 . В первом случае электронная плотность окажется сконцентрированной в направлении четырех лигандов в плоскости xy , во втором — в направлении двух лигандов по оси z . Соответственно, в первом случае два лиганда в направлении оси z будут связаны прочнее, чем четыре лиганда в

плоскости xy (координация типа $2 + 4$), во втором — будет иметь место обратная ситуация (координация типа $4 + 2$). Произойдет *тетрагональное* искажение октаэдра (сжатие или удлинение по одной из осей 4-го порядка). Аналогичные аргументы можно применить к конфигурации d^9 (Cu^{2+}) и низкоспиновой d^7 (например, комплекс $[\text{Co}(\text{CNPh})_6]^{2+}$). Для этих конфигураций тетрагональное искажение октаэдра является общим правилом. Чаще всего наблюдается координация типа $4 + 2$ с двумя более удаленными лигандами (квазиплоскостная), но есть и примеры (гораздо более редкие) реализации квазилинейной ($2 + 4$) координации, например, в солях $\text{Ba}_2[\text{CuF}_6]$ (d^9) и $\text{K}_3[\text{NiF}_6]$ (d^7). Возможное объяснение предпочтительности квазиплоскостной координации над квазилинейной заключается в том, что только при растяжении октаэдра орбиталь d_{z^2} относится к тому же самому типу симметрии (a_{1g}), что и выше лежащая (сразу после уровня d) s -орбиталь. Они могут смешиваться (конфигурационное взаимодействие), в результате чего происходит дополнительная стабилизация (понижение по энергии) орбитали d_{z^2} .

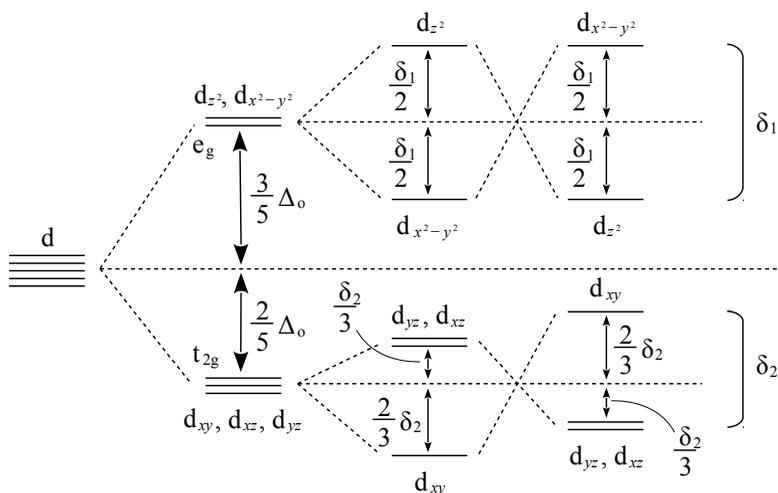


Рис. 5.

Рассмотренную ситуацию можно описать и иным образом — появляющееся искажение октаэдра снимает вырождение орбиталей, при этом происходит дополнительная стабилизация одних и дестабилизация других. Например, растягивание октаэдра по оси z приводит к тому, что все орбитали, имеющие в своем составе z -компоненту, дополнительно стабилизируются.

ются. Деформация в плоскости xy оказывает противоположное действие. В результате искажения снимается вырождение орбиталей набора e_g , также и набор t_{2g} расщепляется на два подуровня (рис. 5).

Степень этого дополнительного расщепления трудно точно рассчитать, но в любом случае расщепление уровня e_g превышает такое для t_{2g} , и оба параметра значительно меньше величины $10Dq$. Рассмотренная простая физическая картина является частным случаем проявления эффекта Яна – Теллера первого порядка. В самом общем виде теорема Яна – Теллера утверждает, что нелинейная молекула в вырожденном состоянии подвергается искажению, которое приводит к понижению симметрии, снятию вырождения и понижению энергии. При этом тип искажения определяется симметрией определенных нормальных колебаний (детальное рассмотрение приводится в курсе «Строение вещества»). Используя теорию возмущений первого порядка, можно предсказать, что в октаэдрических комплексах искажение октаэдра будет происходить в соответствии с нормальными колебаниями симметрии E_g (это и есть тетрагональное искажение), а в тетраэдрических — в соответствии с нормальными колебаниями симметрии E (в результате чего получается сплюснутый тетраэдр симметрии D_{2d} , например, в анионе $[CuCl_4]^{2-}$). Ионы $Ag(II)$ и $Au(II)$ в октаэдрическом окружении (представленные почти исключительно фторидными производными, такими как $Ag^{II}[Au^{III}F_4]_2$ и $Au^{II}[Au^{III}F_4]_2$) также претерпевают сильное тетрагональное искажение.

Для конфигурации d^1 (например, Ti^{3+}) тоже можно ожидать искажения вследствие эффекта Яна – Теллера первого порядка, поскольку единственный электрон может находиться на любой из трех орбиталей вырожденного уровня t_{2g} . Однако, поскольку эти орбитали ориентированы вне лигандов, эффект такого искажения очень мал и не приводит к структурно значимому отклонению от правильной октаэдрической геометрии. То же самое справедливо для конфигураций d^2 , d^5 (низкоспиновый), d^6 (высокоспиновый) и d^7 (высокоспиновый). Никакого искажения не следует ожидать для комплексов d^0 , d^3 , d^5 (высокоспиновые), d^6 (низкоспиновые), d^8 , d^{10} . Таким образом, среди октаэдрических комплексов сильному искажению будут подвергаться комплексы с электронной конфигурацией d^9 (Cu^{2+} , Ag^{2+} , Au^{2+}), высокоспиновой d^4 (Cr^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{4+} в $CaFeO_3$), низкоспиновой d^7 (Co^{2+} , Ni^{3+} в $LaNiO_3$). Для тетраэдрических комплексов в этом плане важны конфигурации d^9 , d^8 , d^4 , d^3 .

Выше отмечалось, что для конфигурации d^6 принципиально возможно еще одно, промежуточное, спиновое состояние ($S = 3/2$, $t_{2g}^5 e_g^1$). В этом случае можно ожидать сильного Ян – Теллеровского искажения правильного октаэдра, которое приведёт к эффективному снятию вырождения уровня e_g и может тем стабилизировать такое спиновое состояние. Эту ситуацию

удалось реализовать в соединении $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$.

Аналогичная картина дополнительного расщепления d-орбиталей наблюдается в случае разнолигандных октаэдрических комплексов, если аксиальные лиганды создают гораздо более слабое поле, чем экваториальные. На рис. 6 показано расщепление орбиталей в комплексе $[\text{Ni}(\text{thio})_4\text{Cl}_2]$ (thio = тиомочевина).

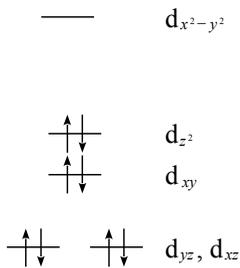


Рис. 6.

Интересная ситуация наблюдается в так называемом коэнзиме F_{430} . Этот коэнзим с химической точки зрения представляет собой комплекс Ni с тетраденатным порфириноподобным макроциклическим лигандом (гидрокоррином), который при координации теряет единственный протон при атоме азота. Он отвечает за функционирование фермента метил-коэнзим-M-редуктазы, которая обеспечивает выделение метана метаногенными бактериями путем восстановительного расщепления связи $\text{H}_3\text{C-S}$ (рис. 7). Оказывается, что корриновый лиганд создает столь сильное поле, что оно вынуждает Ni(II) находиться в низкоспиновом состоянии: пара электронов занимает орбиталь d_{z^2} , а орбиталь $d_{x^2-y^2}$ оказывается вакантной. Это приводит к тому, что образуется нуклеофильная неподеленная пара вдоль оси z , и одновременно облегчается восстановление Ni(II) до Ni(I) в результате переноса электрона на вакантную орбиталь $d_{x^2-y^2}$. Оба фактора играют ключевую роль в функционировании фермента.

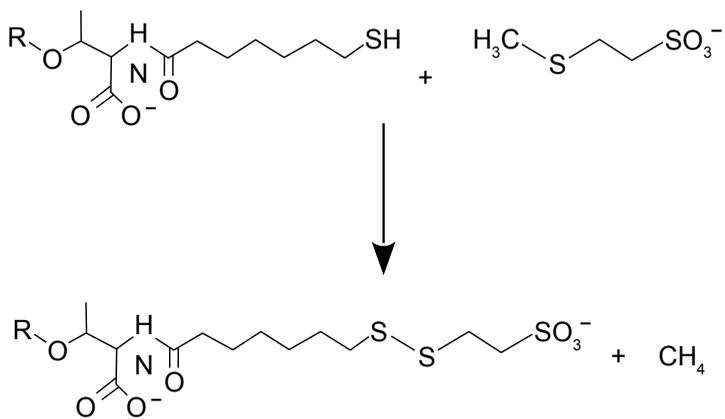
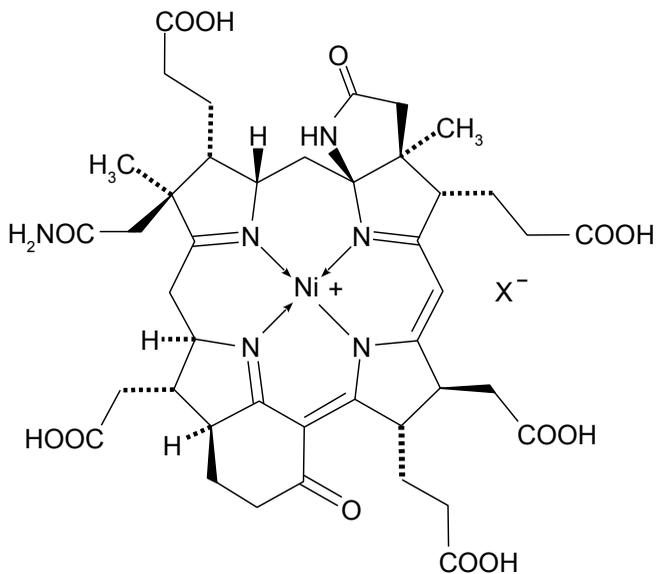


Рис. 7.

Плоскоквдратные комплексы

При удалении лигандов на бесконечное расстояние от центрального атома вдоль оси z тетрагонально искаженные октаэдрические комплексы превращаются в плоскоквдратные. В результате этого получается схема расщепления орбиталей, показанная на рис. 8.

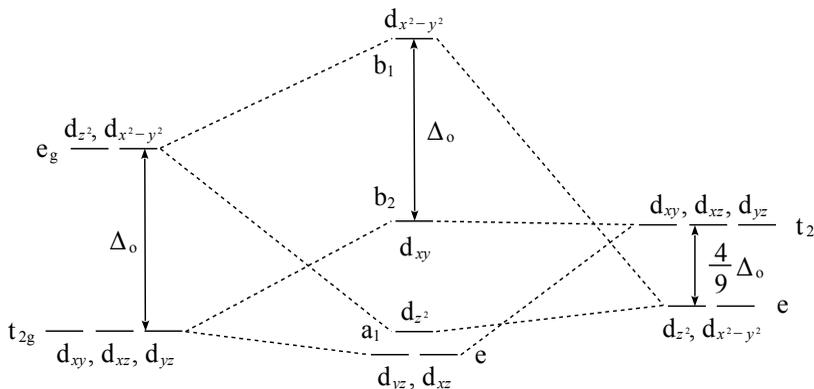


Рис. 8.

Интересно, что уровень d_{z^2} может лежать как выше, так и ниже уровня d_{xy} . А поскольку удаление лигандов, находящихся вдоль оси z , не оказывает влияние на относительные энергии орбиталей d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$, энергетический зазор между ними остается равным $10Dq$. Таким образом, в случае плоскоквдратного поля стабилизированными оказываются не *три*, а *четыре* d-орбитали, а одна орбиталь становится сильно дестабилизированной. Поэтому плоскоквдратные комплексы наиболее характерны для электронной конфигурации d^8 в случае лигандов сильного поля для 3d-элементов (Ni^{2+} в $Ni(CN)_4^{2-}$) и для почти всех без исключения комплексов 4d- и 5d-элементов с этой электронной конфигурацией. Сюда относятся прежде всего комплексы Pd(II), Pt(II), Rh(I), Ir(I), Au(III), а также некоторые немногочисленные комплексы Cu(III) и Ag(III). Все эти комплексы должны быть диамагнитными. В случае 3d-элементов для лигандов слабого поля более предпочтительной оказывается, при том же числе лигандов, тетраэдрическая координация, или происходит увеличение координационного числа. Один из самых интересных случаев — поведение иона Ni^{2+} , для которого характерна особая легкость перехода между октаэдрической, тетраэдрической и плоскоквдратной координациями. Подавляющее большинство комплексов Pd(II), как и следовало ожидать, — плоскоквдратные диамагнитные

комплексы, включая соли $[\text{PdF}_4]^{2-}$. Тем не менее во фторидном и оксидном окружении для Pd(II) возможна октаэдрическая координация в парамагнитных фиолетовых Ca_2PdWO_6 и PdAs_2O_6 , $\text{Pd}(\text{AsF}_6)_2$ и $\text{Pd}(\text{SbF}_6)_2$. Очевидно, влияние энергии решетки в этих, без сомнения, ионных структурах, уравновешивает или полностью компенсирует энергетический эффект поля лигандов. Единственный известный пример октаэдрической координации Pt(II) обнаружен во фториде с обманчиво простой формулой PtF_3 , который на самом деле представляет собой смешанный фторид Pt(II)Pt(IV) F_6 . В этом фториде оба центра, Pt(II) и Pt(IV), находятся в октаэдрическом окружении — и низкоспиновый Pt(IV) (d^6), и высокоспиновый Pt(II) (d^8). PdF_3 имеет такое же строение. При переходе вниз по 11-й группе наблюдается та же тенденция: для Ag(III) единственный пример октаэдрической координации найден в тёмно-красном парамагнитном $\text{Cs}_2\text{K}[\text{AgF}_6]$, в то время как Au(III) во всех без исключения комплексах находится в плоскоквадратной координации. Как и ожидалось, в недавно полученной молекуле HgF_4 (получена методом матричной изоляции) атом ртути также имеет плоскоквадратное окружение.

Орбиталь $d_{x^2-y^2}$ лежит высоко по энергии, и если $10Dq$ не слишком велико, возможно её заполнение по крайней мере одним электроном (в некоторых плоскоквадратных комплексах Cu^{2+} , например, $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$). В случае Au(II) это расщепление уже настолько велико, что пребывание единственного неспаренного электрона на орбитали $d_{x^2-y^2}$ становится невыгодным и Au(II) диспропорционирует на Au(I) (d^{10} , образует линейные, тригональные или тетраэдрические комплексы) и Au(III) (d^8). Тем не менее, в 2000 г. удалось получить стабильный плоскоквадратный комплекс Au(II) с новым, «экзотическим» лигандом — ксеноном (Xe(0) изоэлектронен $\Gamma^!$): $[\text{AuXe}_4]^{2+}$. Конфигурация d^7 (Co(II), Ni(III), Rh(II), Pt(III)) также представлена рядом комплексов ($S = 1/2$). В качестве примеров можно привести $[\text{Co}(\text{py})_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$, а также комплексы с бидентатными серусодержащими лигандами — дитиоацетилацетонатом (dt-acac) и малеонитрилдитиолатом ($\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2^{2-}$, mnt): $[\text{Co}(\text{dt-acac})_2]$ и $[\text{Co}(\text{mnt})_2]^{2-}$. Для других элементов можно привести в качестве примеров комплексы $[\text{Ni}(\text{diars})_2]^{3+}$, $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]^-$, $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]^{2-}$.

Что можно сказать о возможности образования квадратных комплексов ионами металлов в других электронных конфигурациях? Можно рассчитывать, что определённой стабилизации можно добиться в высокоспиновых комплексах d^4 (Cr^{2+} в $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cr}(\text{NCS})_4]$), поскольку заполняются только 4 стабилизированные орбитали и отсутствует энергия спаривания. По всей видимости, для Cr^{2+} тетраэдрические комплексы вообще неизвестны. Плоскоквадратным является также комплекс $[\text{Mn}(\text{CH}_3)_4]^-$ (напомним, что CH_3 — лиганд сильного поля). Для конфигурации d^3 единственным примером

является фенолятный комплекс V в соли $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{V}(\text{OAr})_4]$, где Ar — очень объемный заместитель *dipp* (2,6-бис-(изопропил)фенил). Наконец, высокоспиновая плоскоквадратная конфигурация d^6 стабилизирована в анионе $[\text{FeO}_4]^{6-}$, который присутствует в минерале *гиллеспите* ($\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$). Конфигурация d^5 представлена оксоидатом $[\text{IrO}_4]^{4-}$ ($S = 3/2$). В принципе, поскольку только орбиталь $d_{x^2-y^2}$ является дестабилизированной, а энергетический зазор между остальными четырьмя d-орбиталями гораздо меньше, все плоскоквадратные комплексы d^2-d^6 должны быть высокоспиновыми.

Другой способ фиксации катиона металла в плоскоквадратном окружении заключается в координации с жёстким тетраденатным макроциклическим лигандом, донорные атомы которого расположены в углах квадрата. Одним из таких лигандов является фталоцианин (H_2pc), депротонирующийся при координации и образующий чрезвычайно прочные комплексы состава $[\text{M}(\text{pc})]$ со всеми двухвалентными 3d-переходными металлами от V до Cu включительно, а также с $\text{Ag}(\text{II})$. Последовательность d-орбиталей по энергии в этих комплексах (в порядке возрастания энергии): $d_{xy} < d_{xz}, d_{yz} < d_z^2 \ll d_{x^2-y^2}$. Магнитные измерения подтверждают отсутствие заселенности орбитали $d_{x^2-y^2}$.

В порфириновых комплексах Fe(II) и Fe(III), содержащих, помимо тетраденатного дианионного порфиринового лиганда (сильное поле) один или два слабокоординированных аксиальных лиганда слабого поля (тетрагидрофуран, этанол, вода), центральный атом ведет себя как находящийся в *квазиплоскостной* координации. При этом, в случае Fe(II), реализация как полностью спин-спаренного ($S = 0$) состояния, так и состояния с максимальным спином ($S = 2$) становится невыгодной, и реализуется состояние с $S = 1$, невозможное для неискаженного октаэдрического комплекса d^6 . Аналогично, промежуточное состояние ($S = 3/2$) реализуется в порфириновых комплексах Fe(III). Среди последних известны комплексы состава $[\text{Fe}(\text{por})\text{X}]$, например, $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{OClO}_3]$, имеющие геометрию квадратной пирамиды (к. ч. 5). Чем слабее связан аксиальный лиганд X, тем меньше «чувствует» его центральный атом Fe(III). Соответственно, при этом возрастает вклад спинового состояния $S = 3/2$ (ожидаемого для плоскоквадратного окружения Fe^{3+} с конфигурацией d^5) в суммарное состояние, которое, по квантовомеханическим правилам отбора, представляет собой смешанное состояние $S = 3/2$ и $S = 5/2$ (для высокоспиновых комплексов Fe^{3+} с к. ч. 5 и 6). Меняя лиганды X и измеряя магнитные свойства, можно построить *магнетохимический ряд лигандов*, который лучше, чем спектрохимический ряд, позволяет дифференцировать эффект от координации с очень слабосвязанными лигандами: $[\text{Ag}(\text{Br}_6\text{CB}_{11}\text{H}_6)_2]^- < [\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^- < [\text{SbF}_6]^- < [\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^- < [\text{AsF}_6]^- < \text{ClO}_4^- < \text{C}(\text{CN})_3^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- < \text{BF}_4^- < \text{ONC}(\text{CN})_2^-$

$\langle \text{ReO}_4^- \rangle$. При этом полностью избавиться от взаимодействия с аксиальным лигандом и получить «настоящий» плоскоквадратный порфириновый комплекс Fe(III) не удаётся. Лиганды более сильного поля, такие как галогениды, нитрат, тиоцианат, алкоксиды, OTeF_5^- образуют «истинные» высокоспиновые комплексы с $S = 5/2$ без примеси состояния $S = 3/2$, поэтому «встроить» их в магнетохимический ряд нельзя.

Другие координационные числа

Анализ расщепления орбиталей можно распространить на случаи с к. ч. 2, 3, 5, 7, 8 и выше. Результаты показаны на рис. 9. Видно, что в большинстве случаев набор d-орбиталей разбивается на два блока — один, включающий как слабо возбужденные, так и стабилизированные орбитали, и другой, включающий в себя сильно дестабилизированные орбитали. В общем, стабилизация достигается разными путями: классическим, путём взаимодействия с полем лигандов, за счёт конфигурационного взаимодействия, а также за счёт смешения с более высоколежащими, подходящими по симметрии s- и p-орбиталями. Например, орбиталь d_{z^2} в комплексах с к. ч. 2 (линейные) и к. ч. 4 (квадратные) стабилизируется за счёт взаимодействия с s-орбиталью, орбитали набора t_2 в тетраэдрических комплексах — за счёт смешения с p-орбиталями, образующими в тетраэдрическом поле набор такой же симметрии. Легко понять, что при такой схеме, и при наличии столь малого числа лигандов (2 или 3, создающих слабое поле) линейные и треугольные комплексы должны быть высокоспиновыми. Этот вывод долгое время не удавалось проверить, поскольку все известные комплексы такого типа образовывались ионами металлов с конфигурацией d^{10} (Pt(0), Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+}). Однако в последнее время были получены линейные и треугольные комплексы для центральных атомов с конфигурациями d^4 – d^8 , все оказавшиеся высокоспиновыми: $[\text{MO}_3]^{4+}$ (M = Co, Fe, Ni) — т. н. анионы Хоппе. Нитридные анионы $[\text{MN}_3]^{6-}$ (M = V, Cr, Fe, Co) оказались низкоспиновыми. Это означает большую силу поля N^{3-} по сравнению с O^{2-} .

Для к. ч. 5 возможны две геометрии с близкой энергией: квадратная пирамида (КП) и тригональная бипирамида (ТБП). В первом случае значительная дестабилизация наблюдается для орбитали $d_{x^2-y^2}$, во втором — для d_{z^2} . Меньшей дестабилизации подвержены орбитали d_{z^2} в КП и d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ — в ТБП. При этом в обоих случаях не все лиганды являются эквивалентными — для КП различают четыре базальных и один апикальный лиганд, а для ТБП — три экваториальных и два аксиальных лиганда. Лиганды разных наборов испытывают и оказывают разное по силе отталкивающее действие на другие лиганды, так что для КП длина связи M–базальный

лиганд больше, чем М–апикальный лиганд, в то время как для ТБП *аксиальные* лиганды находятся на более длинных расстояниях. Однако в комплексах с низкоспиновыми конфигурациями d^7 и особенно d^8 заполнение электронами соответствующих орбиталей приводит к удлинению длин связей М–апикальный лиганд (КП) и металл–экваториальный лиганд (ТБП), что приводит к инверсии описанного выше отношения длин связей для лигандов в разных позициях. Как и следовало ожидать, «нормальная» ситуация восстанавливается при переходе к комплексам d^9 и d^{10} .

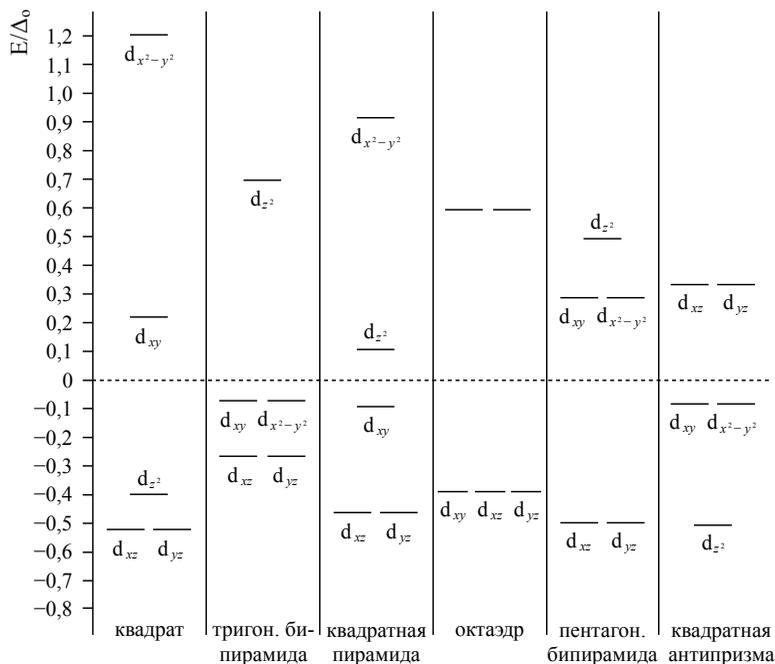


Рис. 9.

Нефелоуксетический эффект

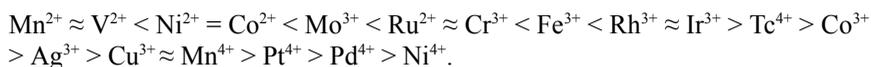
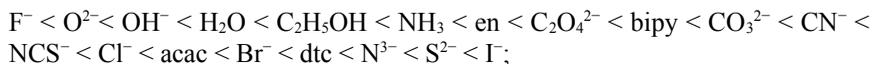
Из спектроскопических данных (электронные спектры поглощения) можно определить параметр Δ , отвечающий расщеплению d -орбиталей в поле лигандов заданной симметрии. Следует напомнить, что рассматриваемая до сих схема являлась очень упрощенной, так как не принималась во внимание возможность существования различных электронных состояний

для многоэлектронных атомов, каждому из которых отвечает своя энергия (терм). Для любой произвольной d^n -конфигурации, как известно, возможен набор состояний (термов) $^{2S+1}L_J$, отвечающих разным значениям полного орбитального и спинового моментов (для случая так называемой Рассел–Саундерсово́й связи, когда межэлектронное отталкивание много больше спин-орбитального взаимодействия; такой подход вполне применим к ионам 3d-элементов). Энергия терма, таким образом, является функцией квантовых чисел L и S . Эта энергия может быть параметризована двумя разными способами:

- 1) приближение Кондона-Шортли, $E_{LS} = \sum_{k=0}^m a_k F_k$ (k — целое число, a_k — коэффициент, $m = 4$ и 6 для d- и f-электронов соответственно, F_k — параметры Слейтера);
- 2) приближение Рака́, $E_{LS} = a_A A + a_B B + a_C C + \dots$ (A, B, C — параметры Рака́, a_A, a_B, a_C — коэффициенты).

Комбинируя эти два выражения, можно получить: $B = F_2 - 5F_4 C = 35F_4$. Таким образом, параметр B может служить мерой межэлектронного отталкивания, он может быть определен экспериментально, из электронных спектров поглощения. Значения параметра B растут с увеличением степени окисления и увеличения числа n в d^n , и уменьшаются с ростом радиуса атома (иона). Энергия спаривания P также зависит от B (и C). Последовательность расположения термов по энергии, как известно, определяется эмпирическими правилами Хунда (терм основного состояния имеет наибольшее значение спиновой мультиплетности; при одинаковой мультиплетности более низким является терм с максимальным L ; для оболочек, заполненных менее чем наполовину, низшим по энергии является терм с минимальным значением J , а для оболочек, заполненных более чем наполовину, низшим по энергии является терм с максимальным значением J). В лигандном поле термы могут дополнительно расщепляться в зависимости от симметрии поля. Энергии вновь возникающих состояний (основного и возбужденных) выражаются через величины Δ , B и C , определяемые спектроскопически. Таким образом, определяется как сила поля лиганда, так и его влияние на межэлектронное отталкивание. При этом параметр Рака́ B при координации оказывается всегда меньше, чем для свободного иона. Например, в Cr^{3+} $B = 930 \text{ см}^{-1}$, а в $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ $B = 530 \text{ см}^{-1}$. Это явление объясняется, во-первых, тем, что неподелённые электронные пары лигандов при координации «пронизывают» d-оболочку, уменьшают эффективный заряд ядра, действующий на d-электроны, и увеличивают эффективный размер d-оболочки. Помимо этого, возможна делокализация электронной плотности с металла на лиганд по разным механизмам. В обоих случаях этот эффект является отражением значительной степени ковалентности в связывании металл-лиганд. Он получил название *нефелоаксетического эффекта*, что

в переводе с греческого означает «эффект расширяющегося облака» (имеется в виду увеличение размера d-орбитали, уменьшающее межэлектронное отталкивание). Увеличение склонности к нефелоаксетическому эффекту приблизительно соответствует росту ковалентности связи металл-лиганд:



Количественно нефелоаксетический эффект характеризуется параметром $\beta = V_0 / V$, где V_0 — параметр Рака свободного иона, V — параметр Рака координированного иона. Чем *меньше* эта величина, тем больше вклад ковалентного связывания. Величину β можно представить в виде произведения параметров, отражающих вклады иона металла и лиганда в величину нефелоаксетического эффекта: $1 - \beta = h_L k_M$.

Можно предположить, что в октаэдрическом поле орбитали наборов e_g и t_{2g} , отличающиеся своей ориентацией относительно лигандов, будут по-разному проявлять нефелоаксетический эффект. Орбитали набора e_g , ориентированные в направлении лигандов, принимают участие в ковалентном σ -связывании и носят преимущественно σ^* -характер, в то время как орбитали набора t_{2g} из-за своей ориентации не могут принимать участия в σ -связывании, но могут участвовать в π -связывании (см. ниже). Таким образом, величина β , полученная при анализе электронных переходов (разрешенных по спину), связанных с изменением заселенности уровня e_g (например, $t_{2g}^3 \rightarrow t_{2g}^2 e_g^1$ для Cr^{3+}), отражает вклад σ -связывания (обозначается как β_{35}), в то время как запрещенному по спину внутриконтинуальному электронному переходу внутри уровня t_{2g} (для Cr^{3+} это изменение с $S = 3/2$ на $S = 1/2$) отвечает величина β_{55} , являющаяся мерой π -связывания. Например, для комплекса $[CrF_6]^{3-}$ $\beta_{35} = 0,83$, $\beta_{55} = 0,93$, а для $[MnF_6]^{3-}$ $\beta_{35} = 0,86$, $\beta_{55} = 0,77$. В IrF_6 β_{55} достигает значения 0,43, что говорит о важной роли π -связывания для стабилизации высоких степеней окисления во фторах переходных металлов.

1.2. Теория молекулярных орбиталей

Октаэдрические комплексы, σ -связывание

Хотя теория кристаллического поля (ТКП) успешно объясняет многие экспериментальные данные (электронные спектры поглощения, магнетизм, относительную устойчивость различного координационного окружения, устойчивость и реакционную способность комплексов в зависимости от числа d-электронов), лежащая в её основе электростатическая модель взаимодействия точечных зарядов является серьезным упрощением. Рассмотренный выше нефелоауксетический эффект как раз является свидетельством в пользу вклада ковалентной составляющей в образование комплексов. Даже спектрохимический ряд лигандов вызывает вопросы: каким образом ТКП может объяснить тот факт, что CO, нейтральный лиганд с очень небольшим дипольным моментом (0,12 Д), является лигандом очень сильного поля? Более адекватное описание химической связи в координационных соединениях даёт теория молекулярных орбиталей (МО). Первая задача, которую должна решить теория МО — определить, для каких орбиталей перекрывание возможно, а для каких — невозможно по свойствам симметрии системы. Теория МО решает этот вопрос при помощи изящной и строгой процедуры, основанной на применении теории групп. Используемые МО представляют собой линейные комбинации атомных орбиталей (метод МО ЛКАО). В случае октаэдрических комплексов такие орбитали определяют следующим образом:

- 1) у металла в валентной оболочке имеется 9 орбиталей, только 6 из которых (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, s, p_x , p_y , p_z) пригодны для образования σ -связей, поскольку они ориентированы вдоль связей металл-лиганд;
- 2) у каждого из 6 лигандов есть по крайней мере по одной орбитали, пригодной для образования σ -связей (это могут быть s, p или гибридные sp^n -орбитали).

В октаэдрическом поле симметрии O_h s-орбиталь имеет симметрию a_{1g} , p-орбитали образуют трижды вырожденный набор симметрии t_{1u} , и d-орбитали дают уже знакомые нам наборы e_g и t_{2g} . Применяя теорию групп к орбиталям лигандов (можно в качестве простейшего варианта рассмотреть гибридные лиганды, например, в комплексе $[\text{FeH}_6]^{4-}$), получим расщепление 6 лигандных орбиталей σ -типа на три набора: a_{1g} , t_{1u} и e_g . Диаграмма МО строится путем комбинации подходящих по симметрии наборов орбиталей металла и лигандов. Очевидным результатом является образование 6 σ -связывающих МО (требующих для заполнения 12 электронов) и 6 высоколежащих разрыхляющих орбиталей. Орбитали металла набора t_{2g} в этой модели являются несвязывающими и могут быть как вакантными, так и принимать от 1 до 6 электронов (рис. 10).

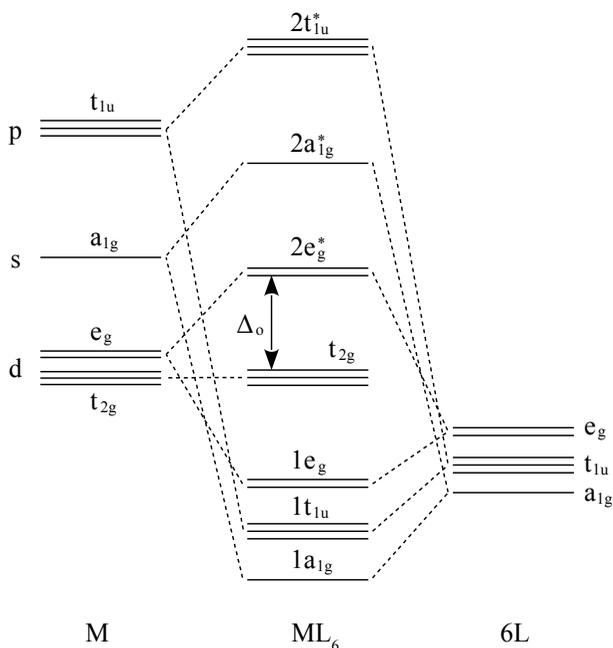


Рис. 10.

Порядок расположения по энергии связующих МО в октаэдрическом комплексе таков: $1a_{1g} < 1t_{1u} < 1e_g$, разрыхляющих — $2e_g < 2a_{1g} < 2t_{1u}$, хотя возможны также варианты $1a_{1g} < 1e_g < 1t_{1u}$ и $2e_g < 2t_{1u} < 2a_{1g}$ соответственно. Заметим, что в связывании принимают участие орбитали s, все p и только две d-орбитали металла (d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$). Это соответствует старому представлению об образовании октаэдрических комплексов путём перекрывания 6 гибридных sp^3d^2 -орбиталей с орбиталями лигандов. Но, как видно из диаграммы МО, такой вырожденный по энергии секстет не существует в октаэдрическом поле. Электроотрицательность (ЭО) металла всегда меньше, чем у донорных атомов лигандов (для всех переходных металлов ЭО попадает в интервал 1,1–1,7 по шкале Олреда –Рохова), причём она возрастает более или менее монотонно в одном периоде при движении слева направо (по мере заполнения d-оболочки) и немонотонно — в пределах одной группы ($3d > 5d > 4d$). У типичных донорных атомов неметаллов она попадает в интервал 2,2 (Н) – 4,1 (F). По своей энергии атомные орбитали (АО) лигандов (доноры неподеленных пар) лежат, как правило, ниже,

чем АО металла (у которых энергия монотонно понижается при движении слева направо по периоду). Согласно принципам теории МО, в связующие орбитали преобладает вклад АО лигандов, а в разрыхляющие — АО металла.

Теория МО качественно предсказывает то же самое расщепление d-орбиталей, что и ТКП. Орбитали t_{2g} остаются несвязывающими и заполнение их электронами не сказывается на устойчивости связи M–L, а разрыхляющие орбитали $2e_g$ отвечают дестабилизированному набору e_g ТКП. Из теории МО видно, что главный выигрыш при образовании комплекса происходит, по сути, за счет понижения энергии АО лиганда путем образования и заселения шести σ -связывающих орбиталей. Этот вклад аналогичен общему понижению энергии при помещении иона металла в поле шести лигандов в классической теории ТКП. Из теории МО также видно, что величина Δ_o также может быть косвенной мерой силы взаимодействия M–L, так как повышение энергии разрыхляющих орбиталей (и понижение связывающих) пропорционально энергии связи. Поскольку энергия d-орбиталей относительно близка к энергии АО лигандов, их перекрывание с АО лигандов менее эффективно, чем у s и p орбиталей металла, орбиталь $1e_g$ является слабо связывающей, а орбиталь $2e_g$ — слабо разрыхляющей и может принимать от 1 до 4 электронов. Орбиталь $2t_{1u}$ лежит гораздо выше по энергии и *никогда* не заполняется электронами. Таким образом, из применения теории МО к октаэдрическим комплексам переходных металлов можно сделать следующие выводы.

- 1) Минимальное число валентных электронов в комплексе — 12 (например, в комплексах с электронной конфигурацией d^0 ($[\text{ScF}_6]^{3-}$, $[\text{TiCl}_6]^{2-}$, $[\text{Nb}(\text{NCS})_6]^-$, $[\text{WF}_6]$).
- 2) Комплексы с числом электронов от 12 до 18 должны также легко образовываться — это, по сути, основные, репрезентативные объекты классической координационной химии, такие как комплексы Cr(III), Co(III), Pt(IV).
- 3) Комплексы с числом электронов больше 18 должны образовываться для лигандов слабого поля. Особым случаем является ситуация для ионов металлов с электронной конфигурацией d^{10} (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}). У них d-подуровень лежит настолько глубоко, что практически не перекрывается с АО лиганда и носит несвязывающий характер. Поэтому возможно образование таких 22-электронных комплексов как $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{CdCl}_6]^{4-}$, $\text{Ba}_2[\text{Cd}(\text{OH})_6]$ и др. без особых проблем.
- 4) Существование комплексов с 23 и более валентными электронами является проблематичным. Единственным примером является комплекс $\text{Hg}(0)$ с 1,4,7-триацклононаном ([9]-S3, рис. 11) и аналогичными лигандами. В комплексе $[\text{Hg}([9]\text{-S3})_2]$ аномально большие расстояния

Hg-S могут быть прямым следствием заполнения электронами разрыхляющей орбитали $2t_{1u}$.

- 5) В комплексах всех лантаноидов и актиноидов, следующий за $5f$ -орбитали лежат слишком глубоко, их перекрывание с лигандами пренебрежимо мало, поэтому заполнение f -уровня вплоть до максимального предела f^{14} практически не сказывается на стабильности координационных соединений.

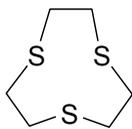


Рис. 11.

Что произойдет, если из вышеприведенной схемы вообще исключить d -орбитали? Очевидно, исчезнет уровень $1t_{2g}$. Вместо связывающего уровня $1e_g$ и разрыхляющего уровня $2e_g$ над связывающим уровнем $1t_{1u}$ будет находиться несвязывающий уровень e_g , центрированный на лигандах. Таким образом, образование октаэдрических комплексов непереключаемыми металлами не требует участия d -орбиталей. Формальная кратность связей равна $\frac{2}{3}$. Как правило, на четырех связывающих и двух несвязывающих орбиталях располагаются 12 электронов. Такие комплексы образуют, в первую очередь с галогенами и псевдогалогенами (NCS^- , N_3^-), непереключаемые элементы в высшей степени окисления: $[AlF_6]^{3-}$, $[SiF_6]^{2-}$, $[PF_6]^-$, SF_6 , $[ClF_6]^+$, $[PbCl_6]^{2-}$, $[SbCl_6]^-$ и др. Поскольку уровень e_g почти тождественен АО лигандов, удаление электронов с него требует больших затрат энергии и практически нереализуемо. Зато возможно принятие двух электронов на низколежащий уровень (для непереключаемых металлов это $2a_{1g}$) и образование 14-электронных комплексов ($[SbCl_6]^{3-}$, $[SeCl_6]^{2-}$, $[TeCl_6]^{2-}$). Кратность связи металл-лиганд в 14-электронных комплексах равна $\frac{1}{2}$. Поэтому такие комплексы менее устойчивы, чем 12-электронные, длина связи металл-лиганд также больше, чем в соответствующих 12-электронных комплексах (можно для сравнения привести пару $[SbCl_6]^{3-} / [SbCl_6]^-$). Поэтому неудивительно, что по термодинамическим данным бинарные галогениды, в которых центральный атом несет неподеленную пару (которая пойдет на уровень $2a_{1g}$), являются более слабыми кислотами Льюиса, чем высшие галогениды (например, $SbCl_3$ образует менее прочные комплексы, чем $SbCl_5$). В некоторых случаях образование гексагалогенидного комплекса вообще не происходит: TeF_4 легко переходит в $[TeF_5]^-$, но попытки получить $[TeF_6]^{2-}$ до сих пор не привели к успеху.

◆ Какое строение должен иметь анион $[\text{TeF}_5]^-$?

Учёт π -связывания, правило восемнадцати электронов

Вернёмся к переходным металлам. За исключением таких лигандов, как алифатические амины, гидрид-ион или алкилы (CH_3 и его аналоги), большинство лигандов располагают либо дополнительными неподелёнными парами, либо низколежащими молекулярными орбиталями, способными перекрываться с орбиталями набора t_{2g} (в меньшей степени — с набором t_{1u}). При этом образуются нижняя связывающая и верхняя разрыхляющая орбитали симметрии t_{2g} . В зависимости от того, заполнены или вакантны валентные орбитали лигандов, участвующие в образовании π -связей, возможно как повышение, так и понижение энергии d-орбиталей металла, входящих в набор t_{2g} . В случае, когда лиганд донирует дополнительные неподелённые пары (лежащие по энергии ниже, чем d-орбитали металла) для образования π -связей, ситуация с энергией образующихся МО π -типа полностью аналогична таковой для орбиталей σ -типа: связывающая орбиталь сохраняет преимущественно лигандный характер, а разрыхляющая — характер d-орбиталей металла. Можно сказать, что π -связывание (такое взаимодействие называется *дативным*) дестабилизирует уровень t_{2g} . Спектроскопически это выражается в уменьшении Δ_o (рис. 12). Поэтому такие π -донорные лиганды как галогениды, O^{2-} , N^{3-} , NR_2^- , NR_2^- , S^{2-} , SR^- , OR^- и их аналоги, относятся к лигандам слабого поля. π -Донорный эффект обычно пропорционален Бренстедовской основности лиганда. Например, для ряда производных титана CH_3TiX_3 ($X = \text{Cl}, \text{OR}, \text{NR}_2$) π -донорная способность лиганда растёт в ряду $\text{Cl} < \text{OR} < \text{NR}_2$. В пределах одной группы она меняется немонотонно: $\text{F}^- < \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ и $\text{O}^{2-} < \text{S}^{2-} \approx \text{Se}^{2-} > \text{Te}^{2-}$.

Прямо противоположная ситуация реализуется, когда лиганд имеет низколежащие вакантные орбитали, как правило, π^* или σ^* -типа, которые лежат выше по энергии, чем d-орбитали металла. В этом случае при образовании π -связи происходит обратный перенос электронной плотности (*обратное донирование*) с металла на лиганд. Лиганды такого типа (CO и аналогичные двухатомные молекулы, фосфины, алкены, алкины, H_2) относятся к классу π -акцепторных лигандов. При образовании π -связи разрыхляющий характер приобретает орбиталь с преимущественным вкладом от АО (МО) лиганда, а связывающий — от металла. Иными словами, уровень t_{2g} при координации π -акцепторных лигандов стабилизируется, и это выглядит (спектроскопически) как увеличение Δ_o (рис.12). Поэтому такие

лиганды, как CO, CN⁻, NO, PR₃, оказываются лигандами сильного поля. Поскольку уровень t_{2g} приобрел связывающий характер, заполнение его электронами до максимальной ёмкости (6 электронов) обеспечивает дополнительный выигрыш в энергии. Поэтому для комплексов с лигандами сильного поля, в первую очередь с CO, выполняется правило 18 электронов, которое просто требует заполнения всех связывающих орбиталей (6 σ -типа и 3 π -типа). Можно без преувеличения сказать, что химия карбониллов управляется этим правилом.

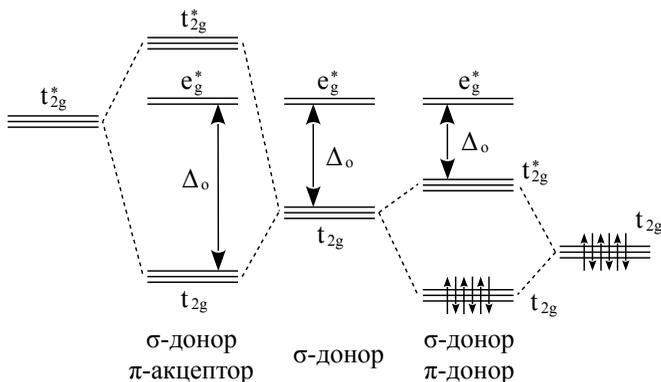


Рис. 12.

Таким образом, между силой поля лигандов и прочностью и характером образующих ими химических связей нет однозначной корреляции. Существует много различных способов экспериментальной оценки π -связывания обоих типов. Для изучения дативной связи информативной оказывается рентгеноэлектронная спектроскопия. Рассмотрим пару комплексов Rh(III): $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. В рентгеновском спектре атома родия разрешен переход $4d \rightarrow 2p$ ($L_{\beta 2}$). В соответствии со схемой МО, в комплексе $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ АО $4d$ родия вносит вклад в заполненные t_{2g} (основной вклад) и $1e_g$ (существенно уступающий лигандному) МО. В спектре, таким образом, наблюдается интенсивный пик (t_{2g}) с небольшим плечом ($1e_g$), поскольку отношение интенсивностей пропорционально отношению вклада АО в МО. В хлоридном комплексе уровень t_{2g} расщепляется на два: t_{2g}^* с преимущественным вкладом от АО металла и t_{2g} , в состав которого вклад от АО родия существенно уступает вкладу хлора. В спектре $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, таким образом, появится дополнительное плечо, отвечающее примеси $4d$ -орбитали родия в составе t_{2g} орбитали. В итоге спектр будет иметь не две, а три компоненты (формальное расщепление исходного

уровня t_{2g} за счет вовлечения в π -связывание). Расстояние между двумя t_{2g} -компонентами может служить мерой π -связывания.

Интересный случай представляют собой комплексы, в которых присутствуют лиганды с сильной π -связью, такие как O^{2-} , S^{2-} или N^{3-} . Примерами могут служить такие комплексы как $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ или $[ReNCl_5]^{2-}$ и их производные. Если ориентировать октаэдрический комплекс таким образом, что координата M–O (M–N) будет совпадать с осью z , то изменение энергии d -орбиталей за счет π -взаимодействия будет выглядеть следующим образом: орбитали лиганда p_x и p_y , на которых располагается неподелённая пара, будут перекрываться с орбиталями металла d_{xz} и d_{yz} по π -типу. Орбиталь d_z^2 тоже не останется незатронутой: поскольку она вовлечена в σ -связывание с лигандом, который образует π -связь, степень этого связывания возрастает, т. к. π -связывание приводит к увеличению общей кратности связи металл-лиганд и укорочению длины связи, что, в свою очередь, увеличивает степень перекрывания орбитали d_z^2 с ЛКАО лиганда подходящей симметрии (E_g). Поэтому *все* орбитали с z -компонентой поднимутся по энергии таким образом, что порядок расположения d -орбиталей будет следующим: $d_{xy} < d_{xz} = d_{yz} < d_{x^2-y^2} < d_z^2$. Обратите внимание, что этот порядок противоположен тому, что наблюдается в идеале в плоскоквадратных комплексах, по очевидной причине. Наиболее сильным π -связывание будет в случае комплексов с электронной конфигурацией d^0-d^2 , и подавляющее большинство оксо-, сульфидных и нитридных комплексов принадлежит к этой категории. Среди оксокомплексов типичными примерами являются «ильные» группировки NbO^{3+} , TaO^{3+} , MoO^{4+} , WO^{4+} для конфигурации d^0 , VO^{2+} , MoO^{3+} , WO^{3+} , ReO^{4+} для d^1 и MoO^{2+} , TcO^{3+} , ReO^{3+} для d^2 . При этом кратность связи M–O формально равна 3, что отражается в очень коротких расстояниях металл-кислород, определённых по данным рентгеноструктурного анализа. Дальнейшее накопление электронов происходит на π^* -орбиталях d_{xz} и d_{yz} , что приводит к ослаблению π -связывания и уменьшению порядка связи. Уже для ионов металлов с электронными конфигурациями d^5 и d^6 оксокомплексы и их сульфидные и нитридные аналоги практически неизвестны. Таким образом, образование «ильных» группировок характерно для металлов групп 4–8 в высоких степенях окисления.

Все эти рассуждения справедливы и для обширного семейства имидокомплексов $M=NR$. Они также предпочтительно образуются ионами металлов с электронной конфигурацией d^0-d^2 , хотя известны комплексы $[Cr^*Ir=NAr]$, содержащий Ir(III) с электронной конфигурацией d^6 . Имидный лиганд может быть донором как двух, так и четырёх электронов. В последнем случае группировка M–N–C становится линейной, поскольку кратность связи M–N увеличивается до трех, а гибридизация при атоме азота меняется с sp^2 на sp^3 . Тип координации часто определяется правилом

восемнадцати электронов. Рассмотрим в качестве примера комплекс $[\text{Mo}(\text{NPh})_2(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_2]$. Один имидный лиганд координирован почти линейно, под углом 169° (донор 4-х электронов), другой — под углом 139° (неподеленная пара не участвует в координации) и даёт два электрона, что в сумме с 6 электронами для молибдена и $2 \times 3 = 6$ электронами от бидентатных дитиокарбаматных лигандов дают 18 электронов. Как и можно было ожидать, связь Mo–N короче у линейно координированного имидного лиганда (1,75 и 1,79 Å соответственно).

Рассмотрим теперь случай с двумя π -связанными лигандами, часто наблюдающийся в диоксокомплексах MO_2L_4 . Если M имеет вакантную орбиталь d_{xy} (металл в высшей степени окисления), она будет акцептировать π -электронные пары с лигандов, σ -связи которых лежат в плоскости xy . Таким образом, такие группировки как VO_2^+ , MoO_2^{2+} , WO_2^{2+} (d^0), будут иметь *цис*-конфигурацию, поскольку только в этом случае все три подходящие для π -связывания орбитали будут задействованы в связывании. Наоборот, заполнение орбитали d_{xy} лишит энергетических преимуществ *цис*-расположение двух π -связанных лигандов, и определяющим будет стремление двух π -связей (т. е., областей с максимальной относительной концентрацией электронной плотности) максимально удалиться друг от друга. Таким образом, такие группировки как ReO_2^{2+} и OsO_2^{2+} (d^2) будут линейными. Но заполненная орбиталь d_{xy} будет стабилизироваться, если в *цис*-положении окажется π -акцепторный лиганд.

❖ Какой лиганд будет находиться в транс-положении к нитридному, оксидному или имидному лиганду в следующих комплексах: $[\text{ReN}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$, $[\text{ReO}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$, $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$?

❖ Какое строение имеют оксофторид $[\text{OsO}_2\text{F}_4]$ и комплекс $[\text{OsO}_2\text{F}_4]^{2-}$?

Заслуживают внимание биядерные комплексы, в которых два металлоцентра связаны мостиковым лигандом (O^{2-} или, реже, N^{3-}) так, что образуется линейная группировка MOM (или MNM). Примером может служить $[\text{Cl}_5\text{Ru}(\mu_2\text{-O})\text{RuCl}_5]^{4-}$. Линейная геометрия мостикового лиганда указывает на образование двух sp -гибридных σ -связей, а это означает, что остаются две неподелённые пары на p -орбиталях, которые могут быть использованы для π -связывания. Проведём ось z через эту группировку; тогда орбитали p_x и p_y мостикового лиганда будут образовывать донорно-акцепторные π -связи с орбиталями d_{xz} и d_{yz} ; ситуация формально очень похожа на образование аллильной π -системы. В результате образуются два эквивалентных набора трёхцентровых π -орбиталей (один в плоскости xz , другой — yz), состоящих из связывающей, несвязывающей и разрыхляющей орбитали.

Каждый ион Ru^{4+} в комплексе $[\text{Cl}_5\text{Ru}(\mu_2\text{-O})\text{RuCl}_5]^{4-}$ имеет электронную конфигурацию d^4 . В итоге четыре электрона занимают две связывающие и ещё четыре — две несвязывающие орбитали, и комплекс оказывается диамагнитным несмотря на то, что низкоспиновый Ru^{4+} (t_{2g}^4) парамагнитен. Такая ситуация (сильное взаимодействие спинов на двух d-орбиталях через мостовой лиганд) называется *сверхобменом*. Если обе d-орбитали, вовлечённые в сверхобмен, лежат в одной плоскости (как в только что рассмотренном случае), взаимодействие носит *антиферромагнитный* характер, поскольку в результате взаимодействия спины имеют противоположные знаки. Если же взаимодействующие орбитали ортогональны (например, d_{xz} и d_{yz}), возникает *ферромагнитное* взаимодействие.

На первый взгляд, комплексы с π -акцепторными лигандами, подчиняющиеся правилу 18 электронов, такие как, например, $[\text{W}(\text{CO})_6]$ или $[\text{W}(\text{PR}_3)_6]$ ($\text{W}(0)$, d^6) имеют мало общего с комплексами с π -донорными лигандами, такими как WCl_6 или $\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_5)_6$ ($\text{W}(\text{VI})$, d^0). Поскольку все d-орбитали в комплексах с π -донорными лигандами носят разрыхляющий характер, становится понятным образование 12-электронного комплекса WCl_6 . Однако сразу после блока ($a_{1g} + t_{1u} + e_g$), отвечающего за σ -связывание, следующим по энергии оказывается связывающий блок t_{2g} , отвечающий за π -связывание и центрированный в основном на лигандах (по сути, это стабилизированные за счет π -связывания бывшие неподеленные пары на атомах хлора). Таким образом, WCl_6 тоже можно отнести к комплексам с 18 электронами, как и $[\text{W}(\text{CO})_6]$! Разница заключается в природе π -связывающих орбиталей (центрированные на металле в случае карбонила, центрированные на лиганде в случае гексахлорида) и в степени окисления. Однако, несмотря на формально огромную разницу в степени окисления вольфрама в $\text{W}(\text{CO})_6$ и WCl_6 , результатом π -взаимодействия является «сглаживание» различий, сближение реальных эффективных зарядов на металле: отток электронной плотности на карбонил повышает эффективный положительный заряд на металле, а приток электронной плотности с хлоридных лигандов, наоборот, понижает эффективный положительный заряд на атоме вольфрама. Правило 18 электронов носит, таким образом, более общий характер: оно требует заполнения всех орбиталей, способных принять участие в σ - и π -взаимодействии: $2 \times (6 + 3) = 18$. Другое дело, что в случае комплексов с π -донорными лигандами уровень t_{2g} , отвечающий центрированным на металле π^* -орбиталям, является слабо разрыхляющим и способен принимать электроны, вплоть до 6 (как в $[\text{RhCl}_6]^{3-}$).

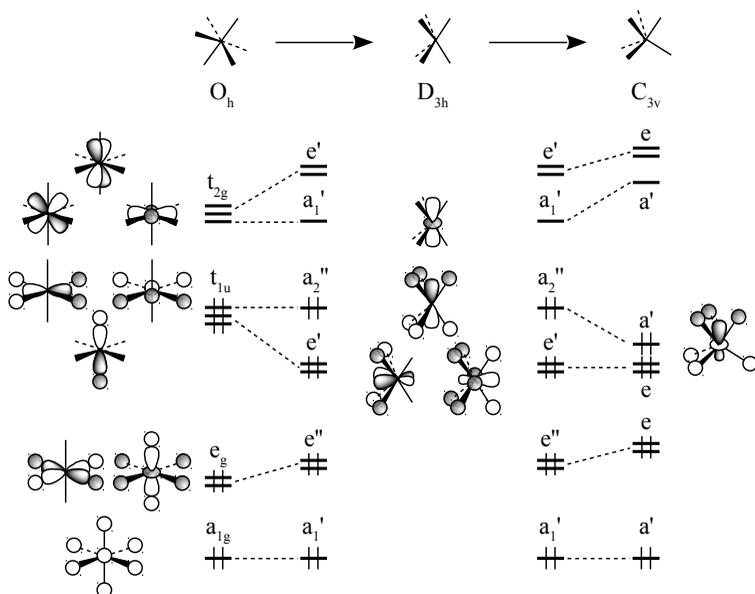


Рис. 13.

В противоположность WCl_6 гексаметилвольфрам $W(CH_3)_6$, в котором метильные группы не способны к π -взаимодействию, действительно является 12-электронным комплексом, и не только обладает гораздо меньшей устойчивостью, чем WCl_6 , но и вообще не является октаэдрическим комплексом, а имеет структуру искаженной тригональной призмы. Причина такого необычного искажения лежит в необходимости *максимального* вовлечения d-орбиталей в σ -связывание. Рассмотрим внимательно еще раз связывание в правильном октаэдрическом комплексе. Сразу бросается в глаза, что в σ -связывании участвуют только 2 из 5 имеющихся d-орбиталей (наряду со всеми s и p-орбиталями). У металлов начала переходных рядов (группы 4–7) с конфигурациями d^0 – d^2 p-орбитали лежат относительно высоко и их вклад в σ -связывание невелик. В отсутствие стабилизирующего взаимодействия, которое уже в правильной октаэдрической структуре приводит к вовлечению в связывание всех d-орбиталей, лишь искажение правильной октаэдрической структуры может вовлечь все d-орбитали в σ -связывание и дополнительно стабилизировать комплекс. Этим искажением является «твист», переход от октаэдрической (точечная симметрия O_h) к тригонально-призматической (D_{3h}) структуре. При этом в σ -связывание вовлекаются orbitals набора t_{2g} , но из-за своей симметрии орбиталь d_{z^2} даёт нулевой вклад в связывание, поскольку положительное перекрывание

над плоскостью xy компенсируется отрицательным перекрытием под этой плоскостью. Если же тригональную пирамиду дополнительно исказить таким образом, как показано на рис. 13 (симметрия C_{3v}), то компенсация исчезнет и эффект отрицательного перекрытия будет слабее, чем от положительного перекрытия. Качественно (и очень формально) эта ситуация может быть описана как sd^5 -гибридизация. Ситуацию можно рассматривать и в рамках теории возмущений (т. н. эффект Яна – Теллера второго порядка): при переходе от O_h к D_{3h} уровни t_{1u} и t_{2g} расщепляются таким образом, что образуются две орбитали одинаковой симметрии (e'), смещение которых дополнительно стабилизирует более низколежащую из них. На практике искажение октаэдра до симметрии C_{3v} наблюдалось для $[M(CH_3)_6]$ ($M = Mo, W$). Для большего числа случаев искажение ограничивается образованием более или менее правильной тригональной призмы. Экспериментально это доказано для $[Nb(CH_3)_6]^-$, $[Ta(CH_3)_6]^-$, $[TaAr_6]^-$ ($Ar = Ph, p\text{-tolyl}$), $[Ta(C\equiv C Bu')_6]^-$. Квантовохимические расчёты предсказывают правильные тригонально-призматические структуры для анионных комплексов $[M(CH_3)_6]^{n-}$ ($n = 1, M = V, Nb; n = 2, M = Ti, Zr, Hf$) и более искаженные структуры с симметрией C_{3v} для нейтральных $[M(CH_3)_6]$ ($M = Cr, Mo, W$) и катионных $[M(CH_3)_6]^+$ ($M = Tc, Re$) комплексов. Это объясняют большей ролью электростатического отталкивания лигандов в анионных комплексах (метильные лиганды несут большой отрицательный заряд), что препятствует сближению лигандов при C_{3v} -искажении. Поскольку при тригонально-призматическом искажении все d -орбитали участвуют в связывании, становится понятным жесткие ограничения, налагаемые на заселенность d -уровня (исчезают несвязывающие орбитали, все становятся в той или иной степени разрыхляющими): заселенность не превышает двух электронов. Реально существующий гексаметиленый (d^1) имеет правильную тригонально-призматическую координацию, эта же структура предсказана для $[Ru(CH_3)_6]$ и $[Os(CH_3)_6]$. Для *трис*-хелатных комплексов ранних переходных металлов с дитиолатными и дитиоленовыми лигандами ($-S-CR_2-CR_2-S-$ и $-S-CH=CH-S-$ соответственно), а также с их селенидными аналогами, наблюдается разная степень искажения октаэдрического координационного окружения (для d^2) вплоть до полного перехода к тригональной призме (d^1 и d^0). Особый случай представляет существование тригонально-призматических *трис*-хелатных комплексов, которые формально могли бы отвечать $Mo(0)$ и $W(0)$ с электронной конфигурацией d^6 . Сюда относятся комплексы с 9,10-фенантренхиноном, бутадиеном, метилвинилкетонем и 4,4',5',5'-тетраметил-2,2'-дифосфинином (тетраметильным производным фосфорного аналога бипиридила). Такая высокая степень заполнения d -уровня противоречит сделанным выше выводам. На самом деле во всех этих комплексах π -система каждого

лиганда принимает по 2 электрона, так что все они содержат три дианионных лиганда, координированных к $M(VI) (d^0)$.

Таким образом, геометрические предпочтения для комплексов с конфигурацией d^0 определяются противоборством двух факторов — стремление к максимальному вовлечению d -орбиталей в связывание благоприятствует тригонально-призматической координации, а межлигандное отталкивание и вовлечение d -орбиталей в π -связывание стремится восстановить «привычную» октаэдрическую координации. Для серии $[W(CH_3)_nF_{6-n}]$ квантово-химические расчеты предсказывают переход от октаэдрической к тригонально-призматической геометрии, начиная с $n = 3$. В других смешанно-лигандных комплексах наблюдается «компромиссное» искажение геометрии за счёт того, что два σ -связанных лиганда стремятся уменьшить угол $L-M-L$, чтобы он стал меньше 90° или 180° для *цис*- или *транс*-расположенных лигандов соответственно. Например, в комплексах ниобия и тантала $[M(OR)_2(H)_2LX]$ ($L = PMe_2Ph$, $X = Cl, OAr$) два *транс*-расположенных гидридных лиганда сближаются так, что углы $H-M-H$ составляют $120-130^\circ$. В кристаллических структурах сульфидов и фосфидов сильное ковалентное связывание, наряду с «выключением» π -связывания за счёт вовлечения всех валентных электронных пар халькогена или пникогена в образование σ -связей с соседями приводит к стабилизации тригонально-призматического окружения, как, например, в минерале молибдените (MoS_2).

Поучительно рассмотреть ряд гексафторидов 5d-металлов: $WF_6 - ReF_6 - OsF_6 - IrF_6 - PtF_6$. Число d-электронов в этом ряду возрастает от 0 до 4, и все они последовательно заселяют уровень t_{2g}^ . Можно ожидать, что это будет приводить к уменьшению прочности связи $M-F$ ($E_{W-F} > E_{Pt-F}$), что действительно имеет место. Более того, несмотря на сжатие d-оболочки при движении слева направо в ряду переходных металлов, длина связи $Pt-F$ в PtF_6 ($1,848 \text{ \AA}$) длиннее, чем $W-F$ в WF_6 ($1,823 \text{ \AA}$). Это напрямую может быть отнесено на счёт уменьшения кратности π -связывания. На первый взгляд парадоксальным выглядит укорочение межмолекулярных контактов $F...F$ при переходе от WF_6 к PtF_6 , однако это объясняется переносом спиновой плотности на АО фтора в PtF_6 (t_{2g}^4), как раз за счёт π -взаимодействия. Данная спиновая плотность вносит вклад в межмолекулярное обменное взаимодействие и усиливает его: $T_{кин.}(WF_6) = 290 \text{ K}$, $T_{кин.}(PtF_6) = 341 \text{ K}$. Можно также ожидать, что накопление d-электронов будет уменьшать (в абсолютном смысле) т. н. энергию сродства к иону фтора, определяемую как $-\Delta H^\circ$ реакции $EF_n(g) + F^-(g) = [EF_{n+1}]^-(g)$, которая является по сути мерой Льюисовской кислотности фторидов. При переходе от к. ч. 6 к к. ч. 7 по крайней мере часть орбиталей набора t_{2g} оказывается ориентированной по месту присоединения*

дополнительного лиганда и приобретает разрыхляющий характер. Поэтому увеличение n в d^n будет снижать Льюисовскую кислотность гексафторидов. Кроме того, можно было бы ожидать падения ещё одной величины, а именно, сродства к электрону ($[MF_6]^- (g) - e^- = MF_6(g)$, $\Delta H = A$), поскольку заселение уровня t_{2g}^* должно ослаблять прочность связи металл-лиганд. Однако на самом деле все происходит с точностью до наоборот: сродство к электрону возрастает от 339 кДж/моль в WF_6 до 786 кДж/моль в PtF_6 (а для гипотетического AuF_6 расчёт даёт величину около 900 кДж/моль). Такой ход зависимости сродства к электрону связан с абсолютной стабилизацией d -орбиталей при движении слева направо по периоду: по спектроскопическим данным, $5d$ -орбитали при переходе от вольфрама к платине стабилизируются больше, чем на 2 эВ. Последний пример демонстрирует опасность пренебрежения индивидуальными свойствами атомов, ограничиваясь лишь подсчетом числа электронов на тех или иных орбиталях. Именно «индивидуальность» атома в составе комплекса отвечает за абсолютные значения энергий, влияние которых может перевесить относительные изменения, которые диктует та или иная схема взаимодействия.

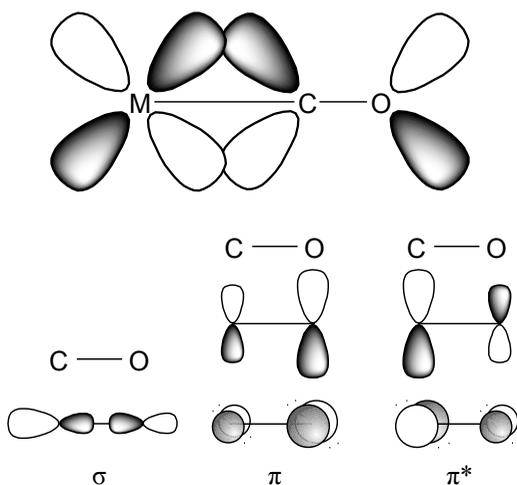


Рис. 14.

Комплексы с π -акцепторными лигандами

Комплексы с CO и аналогами

Среди π -акцепторных лигандов особенно важен монооксид углерода (CO) и изоэлектронные ему молекулы и ионы (CS, CSe, N₂, NO⁺, RNC, RN₂⁺). Если ориентировать лиганд CO по оси z , то σ -взаимодействие будет отвечать донированию неподделенной пары, локализованной на атоме углерода, на орбиталь d_z^2 , а низколежащие вакантные разрыхляющие орбитали π_x^* и π_y^* могут акцептировать электронную плотность с заполненных орбиталей d_{xz} и d_{yz} (рис. 14). В результате орбиталь d_z^2 дестабилизируется, а орбитали d_{xz} и d_{yz} — стабилизируются. Это приводит к тому, что длина связи C–O возрастает с 1,128 Å в свободном CO до 1,13–1,18 Å в координированных карбонилах. Связь M–C, напротив, укорачивается: в [CH₃–Mn(CO)₅] длина связи Mn–C равна 2,185 Å, а Mn–CO — 1,80 Å. Важно отметить, что обе компоненты связывания взаимно усиливают друг друга: подача электронной плотности на металл по σ -связи делает его более сильным донором электронной плотности для π -связывания, и наоборот.

Точное описание связывания CO с металлоцентром должно учитывать также возможность взаимодействия CO с M по π -донорному механизму: передачу электронной плотности от заполненных π_x и π_y орбиталей на соответствующие по симметрии орбитали d_{xz} и d_{yz} . В какой степени необходимо учитывать возможный π -донорный характер CO? Вспомним, что взаимодействие орбиталей пропорционально величине $S^2/\Delta E$ (S — степень перекрывания АО, которая зависит от угла между орбиталями, ΔE — разность энергий орбиталей). Для металлов 3d-ряда энергия d-орбиталей равномерно уменьшается с –8,5 эВ (Sc) до –14,0 эВ (Cu). Энергии π_{CO} и π_{CO}^* равны 15,7 и –9,1 эВ соответственно. Для всех металлов от Sc до Mn $\Delta E_{\pi^*} < \Delta E_{\pi}$, и π -акцепторный характер координации CO должен преобладать для металлов начала переходных рядов. Для Fe, Co, Ni, Cu $\Delta E_{\pi^*} > \Delta E_{\pi}$, но при этом коэффициент при атоме C в π_{CO} (0,37) существенно меньше, чем в π_{CO}^* (0,66). Это приводит к отношению $S_{\pi^*}/S_{\pi} = 1,78$, что в конечном счете перевешивает энергетический фактор и приводит к сохранению преимущественно π -акцепторного характера координации CO для остальных металлов 3d-ряда, за исключением меди, где исключительно низколежащие d-орбитали практически компенсируют оба типа π -взаимодействия.

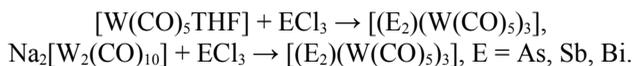
В ряду ближайших аналогов CO σ -донорные и π -акцепторные свойства увеличиваются в ряду: CO < CS < CSe. Это можно объяснить тем, что обратное донирование приводит к увеличению порядка связи d_{π} – p_{π} , и к уменьшению порядка внутрелигандного связывания p_{π} – p_{π} , что выражается в росте относительного вклада резонансных структур типа $L_nM=C=S$ и

$L_nM^+ \equiv C-S^-$. Согласно «правилу двойных связей», гласящему, что элементы третьего и последующего периодов не склонны к образованию прочных связей $p_\pi-p_\pi$, уменьшить кратность связи в CS легче, чем в CO, что влечёт за собой более сильные акцепторные свойства моносульфида углерода. В химии это проявляется, в частности, в том, что координированный CS атакуется электрофильными реагентами (в частности, алкилируется) гораздо легче, чем CO.

Комплексы с N_2 и аналогами

Молекула диазота (N_2) изоэлектронна CO, но энергия неподелённой пары, локализованной на атоме азота, лежит ниже, чем на атоме углерода, поскольку электроотрицательность азота выше, чем углерода. Это приводит к более слабому перекрыванию и неэффективному σ -связыванию. Разрыхляющая π^* -орбиталь лежит ниже по энергии, чем у CO, что должно способствовать эффективному связыванию (благоприятный вклад ΔE). Однако, в отличие от CO, эта орбиталь имеет равные вклады от обоих атомов азота, что приводит к менее благоприятному, чем у CO, значению величины S^2 . В итоге при координации N_2 π -акцепторное взаимодействие оказывается всё же преобладающим, и лишь металлы в низких степенях окисления образуют комплексы с диазотом. Перенос электронной плотности при комплексообразовании можно представить в виде набора предельных структур $M-N \equiv N \leftrightarrow M=N^+=N^- \leftrightarrow M^+-N=N^-$. Таким образом, координация диазота приводит к поляризации молекулы, настолько сильной, что терминальный атом азота приобретает способность взаимодействовать с электрофилами (H^+ , R^+ , RCO^+ , R_3Si^+) или координировать другие металлы, превращая координированный N_2 в мостиковый лиганд. Координированные лиганды N_2 гораздо более лабильны по сравнению с CO.

Аналоги диазота, образованные элементами 15-й группы, нестабильны при комнатной температуре, и могут быть выделены только в виде комплексов с переходными металлами, например, по реакциям:



По способу координации молекулы $[(E_2)(W(CO)_5)_3]$ можно рассматривать как металла[1,1,1]гетеропропелланы. Таким образом, стремление аналогов диазота, образованных более тяжелыми элементами 15-й группы, к боковой координации резко отличается от координации через электронную пару, присущую почти всем известным комплексам N_2 с переходными металлами. Это объясняется уменьшением разности орбиталей π и π^*

тяжёлых гомологов E_2 , что делает их хорошими π -донорными и π -акцепторными лигандами.

Аналогичная тенденция наблюдается при переходе от цианидного лиганда к сравнительно недавно открытым цианидному и циарсидному лигандам: CP^- и CA_s^- . В моноядерных комплексах все три лиганда координируются через атом углерода, а при образовании биядерных комплексов наблюдаются различия: цианидный лиганд координирует второй металл-центр через неподелённую пару на атоме азота, а его фосфорный и мышьяковый аналог — через η^2 -координацию по кратной связи $E \equiv C$.

Комплексы с NO и изонитрилами

NO имеет неподелённую пару на атоме азота и один неспаренный электрон на π^* -орбитали. В предельном случае при координации к металлу он выступает как *трёхэлектронный* донор, формально превращаясь в NO^+ . В свою очередь, положительный заряд делает NO^+ сильным π -акцептором. В тех случаях, когда правило 18 электронов налагает ограничения на число переносимых электронов, NO выступает как одноэлектронный донор, наподобие галогена или водорода. В первом случае угол $M-N-O$ равен 180° , во втором случае — $120-140^\circ$ (неподелённая пара на атоме азота не участвует в координации).

Поскольку фрагмент NR изоэлектронен O, хотя и менее электроотрицателен, диазопроизводные RN_2 можно рассматривать как лиганды, изоэлектронные NO, а изонитрилы RNC — как лиганды, изоэлектронные CO. Для обоих типов лигандов известны многочисленные комплексы. В частности, изонитрилы, подобно CO, образуют нейтральные комплексы с металлами в нулевой степени окисления, однако, в отличие от CO, для них также характерно образование катионных комплексов, в то время как анионные комплексы с металлами в отрицательной степени окисления практически неизвестны. При строгом рассмотрении неподелённая пара на атоме углерода в изонитрилах носит антисвязывающий характер по отношению к связи $C-N$. При координации этот антисвязывающий характер подавляется, что приводит к упрочнению связи $C-N$. Взаимодействие по π^* -типу, как и в карбонилах, напротив, ослабляет эту связь. Таким образом, σ и π -взаимодействия влияют на прочность связи $C-N$ в противоположном направлении. В отличие CO, координация которого к переходным металлам *всегда* ослабляет связь $C-O$, связь $C-N$ в изонитрилах может быть либо прочнее, либо слабее, чем в свободном лиганде, в зависимости от преобладания того или иного эффекта.

- ❖ Предскажите направление изменения прочности связи C–N в молекуле $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}$ при образовании: а) $[\text{Ni}(\text{CNR})_4]$; б) $[\text{Ag}(\text{RNC})_4]^+$.
- ❖ Сравните донорные и акцепторные свойства изонитрилов (RNC) и нитрилов RCN (RCN).

Комплексы с O_2 и аналогами

Для молекулы дикислорода (O_2) координация сопровождается, как правило, *полным* переносом одного или двух электронов с металла на π^* -орбитали, поэтому конечным продуктом является супероксид- (O_2^-) или пероксокомплекс (O_2^{2-}). Первый случай характерен для моноядерных комплексов; при этом угол M–O–O существенно меньше 180° . Второй случай характерен для биядерных комплексов; группировка M–O–O–M, опять-таки, не является линейной. Координация по этиленовому типу ($\text{M}-\eta^2\text{-O}_2$) также известна, и в большинстве случаев отвечает переносу двух электронов с образованием пероксокомплекса.

Изоэлектронными аналогами дикислорода являются нитрозосоединения RNO, для которых тоже характерна η^2 -координация; например, существует пара аналогов $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-O}_2)]$ и $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-PhNO})]$. В случае полного переноса заряда анионы RNO^{2-} могут рассматриваться как дианионы гидроксилламинов RNHOH.

1,2-Диазены (азосоединения) также являются формальными аналогами дикислорода и способны координироваться как по η^1 -, так и по η^2 -типу, но их координация, в отличие от координации дикислорода, редко сопровождается восстановлением лиганда. Примерами η^2 -координации являются $[\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{PhNNPh})]$ и $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{Ni}(\text{PhNNPh})$. Весьма вероятно, что первое соединение содержит дианион $(\text{PhNNPh})^{2-}$, который может рассматриваться как депротонированный гидразин PhNH-NHPh . Для комплекса $[\text{CrRe}(\text{CO})_2(\text{PhNNPh})]$ обе формы (η^1 и η^2) находятся в равновесии в растворе (связевая изомерия). Для соединений со связью P=P и As=As (дифосфены и диарсены: RP=PR и RAs=AsR) также возможно два способа координации. При переходе к более тяжелым аналогам стремление к η^2 -координации возрастает. Например, дистибен образует π -комплекс $[(\eta^2\text{-RSb=SbR})\text{Fe}(\text{CO})_4]$, в то время как дифосфен — σ -комплекс $[(\eta^1\text{-RP=PR})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ($\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$). Это объясняется тем, что неподелённая электронная пара на атоме фосфора обладает значительным p-характером, и поэтому является лучшим донором, чем неподелённые пары более тяжёлых элементов 15-й группы, носящие преимущественно s-характер.

- ❖ Предложите строение комплекса состава $3\text{W}(\text{CO})_5 \cdot \text{PhP=PPh}$.

Карбеновые комплексы и их аналоги

Интересное положение занимает семейство карбеновых комплексов, содержащих группировку $\{MCR_2\}$. *A priori* возможна двоякая интерпретация связывания в этих комплексах. Можно рассматривать карбен как нейтральный лиганд, несущий неподеленную пару на одной из sp^2 -гибридных орбиталей, в то время как более высоколежащая p_z -орбиталь остаётся вакантной. Тогда координация карбена к металлу может рассматриваться как классический случай координации π -акцепторного лиганда, если орбитали металла t_{2g} лежат по энергии ниже, чем p_z -орбиталь лиганда. Это имеет место, в первую очередь, для переходных металлов справа от 6-й группы; при этом наличие других π -акцепторных лигандов, например, CO, или общий положительный заряд координационной сферы дополнительно понижают энергию d-орбитали. В качестве альтернативы можно поднять энергию p_z -орбитали: это достигается у т. н. гетерокарбенов, в которых атом углерода связан с заместителем (одним или двумя), несущим неподелённую пару ($R = OR, NR_2, SR, Cl, F$). Взаимодействие этой неподелённой пары с p_z -орбиталью аналогично взаимодействию последней с орбиталью t_{2g} : происходит стабилизация донорной орбитали и дестабилизация p_z -орбитали. При такой модели координации карбеновый лиганд ведёт себя как классический двухэлектронный донор, лиганд сильного поля — аналог CO. Комплексы с гетерокарбенами широко распространены среди карбонильных производных; в качестве примеров можно привести $[(CO)_5W=C(Ph)(OMe)]$, $[(CO)_4Fe=C(Ph)(OMe)]$, $[(CO)_5Cr=C(N^iPr_2)(OEt)]$, $[Cr(CO)(PPh_3)=CF_2]^+$. Эти карбеновые комплексы носят название карбенов Фишера. Примером «классического» карбенового комплекса такого типа является $[CrFe(CO)_2=CH_2]^+$.

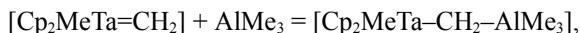
Противоположная ситуация имеет место для металлов начала переходных рядов (группы 4–6), координирующих карбены без гетероатомов (сам метилен CH_2 и его алкильные производные). В этом случае p_z -орбиталь карбена лежит по энергии ниже, чем t_{2g} -орбитали металла, и перенос электронов приводит к её дальнейшей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

Карбеновые комплексы Фишера и Шрока резко различаются по своим химическим свойствам. В комплексах Фишера изначально нейтральный карбен донирует электронную плотность на атом металла и приобретает частичный положительный заряд на атоме углерода; обратное донирование

от металла к лиганду, как правило, не покрывает эту убыль электронной плотности. Поэтому для Фишеровских карбеновых комплексов характерна нуклеофильная атака по атому углерода. Если атом углерода несёт уходящие группы, то они, как правило, легко замещаются:



Напротив, в комплексах Шрока за счёт алкилиденного характера атом углерода несёт значительный отрицательный заряд и склонен взаимодействовать с электрофилами:



наподобие того, как ведёт себя метиленовая группа в фосфоранах R₃P=CH₂. Насколько тонкими могут быть различия между комплексами Фишера и Шрока, показывает сравнение двух карбеновых комплексов — [Cp₂(CH₃)Ta=CH₂] (комплекс Шрока) и [Cp₂(CH₃)W=CH₂]⁺ (комплекс Фишера). Видимо, положительный заряд координационной сферы в комплексе W стабилизирует d-орбитали относительно орбитали p_z лиганда.

Доказательством слабости карбена как π-акцептора в Фишеровских комплексах служит практическое отсутствие барьера вращения вокруг связи M–C (≈ 0,5 ккал/моль) и её длина, близкая к длине одинарной связи M–C. Напротив, в Шроковских комплексах связь M=C действительно может быть описана как двойная: барьер вращения составляет 10–15 ккал/моль, а её длина на 10% короче длины одинарной связи M–C.

♦ С помощью резонансных структур покажите взаимосвязь между ацильными металлоорганическими комплексами L_nM–C(O)R и карбеновыми комплексами. Какие продукты будут получаться в результате атаки электрофила по атому кислорода ацильного комплекса?

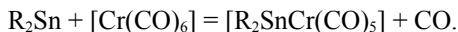
Семейство карбеновых лигандов можно расширить путём включения винилиденных :C=CR₂, алленилиденных :C=C=CR₂ и даже пентатетраэновых :C=C=C=CR₂ и гексапентаэновых :C=C=C=C=CR₂ лигандов.

Аналогами карбенов среди двухвалентных производных элементов 14-й группы являются силилены, гермилены, станилены и плумбилены. Некоординированные производные, содержащие в качестве заместителей H или органические группы (за исключением объёмных), неустойчивы. Показано, что молекулы Me₂Si, Me₂Ge и Me₂Sn находятся в синглетном

состоянии. Силилены могут быть генерированы фотохимически и стабилизированы координацией, например:



Свободные гермилены и их аналоги могут быть выделены, если R достаточно объёмный, например: $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$. В противном случае происходит димеризация с образованием соединений с двойной связью $\text{E}=\text{E}$. Эта связь является неклассической в том смысле, что обе её компоненты по своему характеру являются донорно-акцепторными и образуются за счёт донирования неподелённой пары с sp^2 -гибридной орбитали одного атома на вакантную p_z -орбиталь другого, происходит своего рода «самокоординация». При этом остов $\text{R}_2\text{E}=\text{ER}_2$ оказывается неплоским, в отличие от этилена и его аналогов — происходит пирамидализация геометрии вокруг атома E, причем степень пирамидализации возрастает от Si к Pb. Стабильные станилены и их аналоги могут напрямую выступать как лиганды, например, в фотохимической реакции:



При растворении станиленовых комплексов в донорных растворителях (например, в ТГФ), происходит конкуренция за вакантную p_z -орбиталь станиленового фрагмента между донорными d-орбиталями металла и неподелённой парой молекулы растворителя, что приводит к образованию своеобразных комплексов, в которых станилен является одновременно и донором, и акцептором, например: $[(\text{Bu}_2\text{SnTHF})\text{Fe}(\text{CO})_4]$. При этом окружение атома олова меняется на тетраэдрическое. Такое поведение напоминает поведение карбенов Фишера по отношению к сильным нуклеофилам.

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

❖ Рассмотрите различные варианты связывания для лиганда BO (через атом бора).

Комплексы с фосфорсодержащими лигандами

Особое положение занимают фосфорсодержащие донорные лиганды. Фосфины (PR_3) и фосфиты (P(OR)_3) являются, пожалуй, важнейшими лигандами в современной координационной и металлоорганической химии, и широко используются в гомогенном катализе. Эти лиганды являются хорошими σ -донорами за счёт неподелённой пары на атоме фосфора, и проявляют π -акцепторные свойства за счёт того, что вакантные σ^* -орбитали связи P-X подходят по энергии и по симметрии для того, чтобы акцептировать электронную плотность с орбиталей t_{2g} . В случае, когда атом фосфора связан с электроотрицательными заместителями (OR , F), энергия σ^* -орбитали оказывается ниже, чем для алкил- и арилфосфинов. В порядке возрастания π -акцепторных свойств можно выстроить следующий ряд: $\text{PMe}_3 = \text{P(NMe}_2)_3 < \text{PAr}_3 < \text{P(OMe)}_3 < \text{P(OR)}_3 < \text{PCl}_3 < \text{PF}_3 = \text{CO}$. Для построения этого ряда можно использовать несколько подходов, основанных на спектроскопических и структурных данных. Наиболее простым вариантом является анализ изменений частот валентных колебаний координированного CO (индикаторный лиганд) в ряду *трис*-замещённых карбониллов, например, в граневых изомерах $[\text{Mo(CO)}_3(\text{PR}_3)_3]$. В *транс*-положении к каждому карбонильному лиганду находится фосфин, поэтому все три координаты идентичны. Свойства симметрии орбиталей t_{2g} таковы, что каждая из орбиталей этого набора перекрывается одновременно с двумя π -акцепторными орбиталями — от CO и от фосфина. Более электрооакцепторные фосфины в большей степени оттягивают электронную плотность, чем CO , что выражается в росте частот валентных колебаний CO , поскольку заселённость π^*_{CO} меньше. При переходе от $\text{R} = \text{Cl}$ к Ph ν_{CO} падает от 1989 до 1835 см^{-1} . В случае алифатических фосфинов, которые лишены π -акцепторных свойств, ν_{CO} немного превышает 1700 см^{-1} . Согласно ИК-спектрам, слабыми π -акцепторами (сопоставимыми с алифатическими фосфинами) оказываются аналоги фосфинов — асины и стибины, а также сульфиды SR_2 и лиганды иминного типа с sp^2 -гибридным атомом азота (пиридин и его аналоги).

Оценка π -связывания при координации фосфинов может быть также проведена с помощью ЯМР. Если атом фосфора связан с другим магнитным ядром (^{183}W , ^{103}Rh , ^{195}Pt), то величина константы спин-спинового взаимодействия ($^1J_{\text{M-P}}$) будет пропорциональна связующей электронной плотности между ядрами атома металла и атома фосфора. Метод рентгеноэлектронной спектроскопии тоже чувствителен к присутствию π -акцепторных лигандов, поскольку они уменьшают электронную плотность на металлоцентре и тем самым увеличивают энергию связи металл-электрон, что приводит к возрастанию энергии ионизации. Таким путём был установлен ряд

π -акцепторной способности: $N_2 < CO < RN_2^+ < NO^+$. Наконец, прямое определение длины связи М–Р методом рентгеноструктурного анализа тоже свидетельствует о более сильных акцепторных свойствах фосфитных лигандов по сравнению с фосфиновыми: длина связи М–Р(фосфит) может оказаться на 0,1 Å короче, чем М–Р(фосфин) из-за более высокой степени двоевязности в первом случае.

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

Помимо донорных и акцепторных свойств, важной варьируемой величиной в фосфинах является их размер, для количественного выражения которого Толманом было введено понятие конического угла, расходящегося от металла и охватывающего всё пространство, занимаемое заместителями при атоме фосфора (с учётом ван-дер-ваальсовых радиусов). Конический угол меняется в интервале от 87° (PH_3) до 212° ($PMes_3$), причем способность фосфинов диссоциировать от атома металла напрямую определяется величиной конического узла; для комплексов $Pd(0)$ лабильность фосфиновых лигандов возрастает в следующем порядке: $PMe_3 < PMe_2Ph < PMePh_2 < PEt_3 < PPh_3 < P^iPr_3 < PCu_3$. Возможность легко варьировать донорные и акцепторные свойства, а также размер, превращают фосфины в незаменимые вспомогательные лиганды в самых разнообразных каталитических системах.

Изоэлектронны фосфинам силильные анионы R_3Si^- , выступающие в роли двухэлектронных лигандов и способные замещать CO:



Аналогично ведут себя производные германия и олова.

Влияние π -связывания на реакционную способность лиганда

Взаимодействие по π -типу оказывает значительный эффект на реакционную способность лигандов. Рассмотрим в качестве примера координацию иминов $R_2C=NR$ к металлоцентру. Донорным атомом, очевидно, будет атом азота, несущий неподделенную пару. Взаимодействие по π -типу в системе С–N–М может включать как донирование электронной плотности с π -связывающей орбитали (с преобладающим вкладом АО азота) на металл, так и от металла на π^* -орбиталь (с преобладающим вкладом АО углерода). Ситуация, таким образом, напоминает аллильную систему (рис. 15).

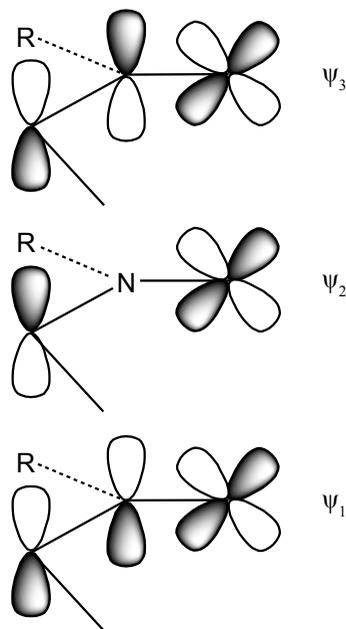


Рис. 15.

Заселённость орбиталей Ψ_2 и Ψ_3 будет определяться заселённостью d-орбиталей металла. Одна из типичных реакций иминов — реакция гидролиза с образованием кетонов и аминов. Механизм этой реакции включает атаку неподелённой пары нуклеофила (H_2O) на вакантную, π^* -орбиталь электрофила (имин), причём атаке должен подвергаться атом углерода, поскольку именно АО углерода вносят преобладающий вклад в формирование этой МО, перекрывание орбиталей C + O в переходном состоянии будет максимальным. Очевидно, что π -акцепторное взаимодействие должно приводить к накоплению электронной плотности на орбитали $\pi^*(\text{CN})$, затрудняя тем самым атаку нуклеофила (H_2O и др.) по атому углерода. Действительно, координация имина к металлоцентру, богаты d-электронами, стабилизирует имин и делает его невосприимчивым к гидролитической атаке. Напротив, координация к металлоцентру, неспособному к донированию электронной плотности, приводит к поляризации лиганда (накопление общего положительного заряда за счёт как σ -, так и π -донирования, и его перераспределение от более электроотрицательного атома азота к менее электроотрицательному атому углерода), благоприятствует электрофильной атаке и может послужить причиной быстрого гидролиза имина.

Интересно рассмотреть, как проявляются тонкие эффекты, связанные с

π -взаимодействием, при координации пиразина к Ru(II) и Ru(III). Свободный пиразин представляет собой слабое основание, pK_a сопряжённой кислоты равно 0,6. Координация к Ru(III) ещё больше затрудняет его протонирование: величина pK_a комплекса $[Ru(NH_3)_5(pzH)]^{4+}$ равна уже $-0,8$ — на уровне сильных неорганических кислот! Причина повышенной кислотности протонированной молекулы пиразина при координации очевидна — высокий общий заряд (+4) координационной сферы облегчает диссоциацию протона. Можно ожидать, что этот же эффект, хотя и в меньшей степени, будет проявляться и для рутения(II). Однако на самом деле $[Ru(NH_3)_5(pzH)]^{3+}$ является более *слабой* кислотой, чем свободный катион пиразиния pzH^+ ! Причина заключается в том, что π -акцепторные свойства пиразина приводят к значительному переносу заряда от Ru к кольцу, что *усиливает* основные свойства пиразина и даже компенсирует электростатический эффект от вхождения pzH^+ в координационную сферу с общим зарядом +3.

◆ Обсудите возможный вклад π -взаимодействия в стабилизацию комплексов *транс*- $[(R_3P)_2M(Ar)_2]$ ($M = Ni, Pd, Pt$). Можно ли предсказать предпочтительную ориентацию арильных колец относительно плоскости MP_2C_2 ?

π -Комплексы

Во всех рассмотренных выше случаях рассматривалось связывание между металлом и лигандом, координированным через один донорный атом. Такой тип координации обозначается как η^1 . Связывание происходило за счёт донирования неподеленной пары от донорного атома на d-орбитали металла. Иная ситуация имеет место в так называемых π -комплексах, в которых несколько атомов (от 2 до 8), объединённые в π -систему, связаны с металлом эквивалентным образом. Простейший случай представлен олефиновыми комплексами, в которых в качестве лиганда выступают этилен и его аналоги. Исторически первым примером такого комплекса была так называемая соль Цейзе $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ (комплекс Pt^{2+}), полученный в 1827 г. Описание связывания в нём было дано только в начале 1950-х гг. Дьюаром и, независимо, Чаттом и Дункансоном. В этой модели принимается, что π -связывающая орбиталь этилена может перекрываться с одной из d-орбиталей металла по σ -типу, и одновременно π^* -орбиталь перекрывается с другой, подходящей по симметрии, орбиталью металла по π -типу. Такую пару орбиталей могут образовывать, например, орбитали d_{z^2} и d_{yz} . Молекула этилена ведёт себя как донор двух электронов и одновременно как π -акцептор, в итоге имеет место как отток электрон-

ной плотности с π -связывающей орбитали, так и её подача на π^* -орбиталь координированного алкена. В предельном случае происходит разрыв π -связи и формирование двух связей M–C, т. е., образование металлациклопропанового цикла. Богатые электронами металлоцентры в низких степенях окисления, такие как Ni(0), Pd(0), Pt(0) (d^{10}) при координации олефинов с электроноакцепторными заместителями (CN, F) стремятся к образованию металлациклопропанов. Это особенно характерно для тетрацианэтилена. Различить два типа взаимодействия металл-олефин можно по структурным данным: в соли Цейзе длина связи C=C (1,37 Å) лишь не намного превышает длину связи C=C в свободном этилене (1,34 Å), а в комплексе [Pt(PPh₃)₂(η^2 -C₂H₄)] она удлиняется до 1,43 Å, что лежит практически посередине между значениями для двойной и одинарной связей. Частота валентных колебаний связи C=C в ИК-спектре уменьшается более чем на 100 см⁻¹ (в свободном этилене — 1623 см⁻¹). Обратное донирование затрудняет свободное вращение относительно оси связывания M–олефин, поэтому измерение величины барьера вращения может быть использовано для оценки степени π -связывания (эта величина находится в пределах 10–25 ккал/моль). Более того, предпочтительная ориентация олефина в координационной сфере определяется именно π -акцепторным взаимодействием таким образом, чтобы стабилизация подходящей по симметрии d-орбитали металла была бы наибольшей. В результате наиболее предпочтительным расположением олефина в комплексах типа [ML₂(C₂H₄)] оказывается компланарным с двумя другими лигандами. В тригонально-бипирамидальных комплексах [ML₄(C₂H₄)] (например, [Fe(CO)₄(C₂H₄)] олефин располагается в экваториальной плоскости, а в октаэдрических ([Cr(CO)₅(C₂H₄)] связь C=C лежит в одной плоскости с двумя связями M–L, находящимися по отношению к ней в *цис*-положении.

Для фуллеренов C₆₀ и C₇₀ также характерно образование металлациклопропановых связей, при этом одна молекула C₆₀ может координировать до 6 металлоцентров. В качестве примера можно привести комплексы [M(η^2 -C₆₀)(PEt₃)₂] (M = Ni, Pd, Pt). В комплексе [{Cr*Ru(CH₃CN)₂]₃C₆₀](CF₃SO₃)₃ одна молекула C₆₀ координирует три фрагмента {Cr*Ru(CH₃CN)₂}⁺.

Можно ли ожидать образования олефиновых комплексов подобного типа для непереходных металлов? Непереходные металлы не имеют заполненных d-орбиталей, но возможно π -взаимодействие с подходящей по симметрии p-орбиталью. Доказательство такого взаимодействия было найдено на примере комплекса [Al(η^2 -C₂H₄)], изолированного Касаи в 1975 г. при соконденсации паров Al и C₂H₄ в неоновую матрицу при 4 К. Спектроскопические данные согласуются с наличием как σ -, так и π -взаимодействия между Al(0) и этиленовым лигандом. Если предположить sp-гибридизацию для алюминия, то одна из sp-гибридных орбиталей принимает на себя

электронную плотность с π -орбитали, в то время как перпендикулярная ей p -орбиталь, на которой находится неспаренный электрон, донирует электронную плотность на π^* -орбиталь через образование π -связи (рис. 16). Координированная молекула этилена претерпевает те же изменения геометрии, что и при координации к переходным металлам. Однако сравнительно небольшая энергия связи Al–C₂H₄ (65 кДж/моль) и координационная насыщенность металла делают этот комплекс очень реакционноспособным. Он может существовать только в инертной матрице при низких температурах или в газовой фазе.

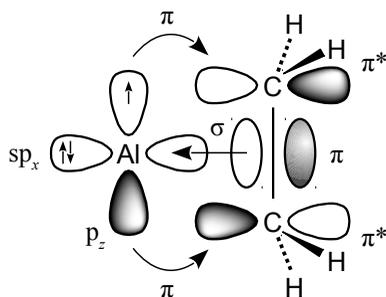


Рис. 16.

Модель окислительного присоединения кратной связи к металлу с образованием трёхчленного металлацикла может быть распространена на другие лиганды с кратными связями: алкины, O₂, CS₂, CO₂, электрофильные кетоны, такие как (CF₃)₂C=O, SO₂. К этому списку можно добавить аналоги CS₂ (CSSe, CSe₂, COS), тиокетоны (Ph₂CS), (изо)цианаты и тиоцианаты (RNCO, RNCS). Координация этих молекул, как правило, происходит к низковалентным карбонильным, фосфиновым и циклопентадиенильным комплексам. Для обычных кетонов координация по кратной связи нехарактерна. Интересно, что для ацетилаcetона может быть стабилизирована енольная форма путём η^2 -координации по олефиновой связи к металлам в низкой степени окисления.

Для фосфаалкенов R₂C=PR' (R, R' = Me₃Si, 2,4,6-^tBu₃C₆H₂, Mes и подобные объёмные заместители) также возможна η^2 -координация, например в [(Me₃P)₂Ni(η^2 -R₂C=PR')]. Известны и случаи η^1 -координации, а также взаимопревращения между η^1 - и η^2 -координированными изомерами. Примером аналогичного комплекса с арсаалкенами служит [CpRh(CO)(η^2 -CH₂=AsPh)].

◆ Предложите максимально возможное число вариантов координации для $R_2N-P=NR$. Количество металлоцентров может быть более одного.

С фосфаалкенами не следует путать другой класс лигандов — илиды фосфора $R_3P=CH_2$. Они координируются по η^1 -типу через атом углерода. Такое поведение можно объяснить наличием неподеленной пары на атоме углерода в резонансной форме $R_3P^+-CH_2^-$. За счет этого образуются многочисленные комплексы типа $R_3P-CH_2-ML_n$, которые особенно типичны для Au(I). Таким образом, в координационном отношении илиды аналогичны фосфиноксидам R_3PO и фосфиниминам R_3PNH . При депротонировании $Me_3P=CH_2$ с помощью бутиллития образуется интересный бидентатный лиганд — анион $Me_2P(=CH_2)CH_2^-$, являющийся аналогом фосфинатов ($R_2PO_2^-$) и, в известном смысле, карбоксилатов RCO_2^- . Примером комплекса с таким лигандом является $[Cr\{(CH_3)_2P(CH_2)_2\}_3]$, в котором к. ч. хрома равно 6.

Пути координации к переходному металлу можно стабилизировать неустойчивые силены — соединения с двойной связью $Si=C$. Например, показано, что при координации молекулы $Ph_2Si=CH_2$ к атому рутения в $[Cr^*Ru(H)(C_2P)(\eta^2-Ph_2Si=CH_2)]$ длина связи $Si=C$ несколько увеличивается по сравнению с некоординированным силеном. Аналогично можно стабилизировать дисилены. В комплексе $[Cr_2W(\eta^2-Me_2Si=SiMe_2)]$ расстояние $Si-Si$ отвечает примерно полуторной кратности связи $Si-Si$, свидетельствуя о применимости модели Дьюара – Чатта – Дункансона и к этим объектам.

Классическая схема Дьюара – Чатта – Дункансона может быть легко адаптирована для описания связывания в комплексах с η^2-H_2 в качестве лиганда, первый представитель которых (*транс*- $[W(^tPr_3P)_2(CO)_3(H_2)]$) был синтезирован Кьюбасом в начале 80-х гг. прошлого столетия. Роль донорной орбитали играет σ -связывающая орбиталь молекулы H_2 , которая образует донорно-акцепторную σ -связь с подходящей по симметрии орбиталью d_z^2 . Обратное донирование с образованием π -связи осуществляется с заполненной орбитали типа d_{xz} или d_{yz} на вакантную σ^* -орбиталь. Поскольку она лежит по энергии гораздо выше, чем π^* -орбиталь в олефинах, это взаимодействие обычно невелико, и координированная молекула H_2 легко диссоциирует, замещаясь другими лигандами, даже такими слабыми как N_2 . Степень этого связывания можно оценить по степени удлинения связи $H-H$ в координированной молекуле H_2 . В свободной молекуле диводорода длина связи $H-H$ равна 0,74 Å, а при координации она может возрастать на 0,08–0,16 Å. Степень ослабления связи $H-H$ можно оценить также с помощью ИК-спектров, но самым остроумным способом является, пожалуй, измере-

ние величины ${}^1J_{\text{H-D}}$ в спектрах ${}^1\text{H}$ ЯМР комплексов с координированным HD (эта величина находится в пределах 20–34 кГц). Когда же это взаимодействие становится слишком сильным, это ведет в пределе к окислительному присоединению с образованием дигидридного комплекса: $\text{M}(\text{H}_2) \rightarrow \text{MH}_2$. С другой стороны, дигидридные комплексы часто возникают (хотя бы как интермедиаты) при протонировании моногидридных комплексов: $\text{M-H} + \text{H}^+ = \text{M}(\text{H}_2)$. Эту реакцию можно рассматривать как донирование электронной плотности σ -связи M-H на вакантную $1s$ -орбиталь иона H^+ . Образование промежуточного дигидридного комплекса можно наблюдать, например, при протонировании $[\text{Cr}^*\text{Fe}(\text{dppf})\text{H}]$: при -80°C образуется $[\text{Cr}^*\text{Fe}(\text{dppf})(\eta^2\text{-H}_2)]^+$, который превращается в дигидридный комплекс $[\text{Cr}^*\text{Fe}(\text{dppf})(\text{H}_2)]^+$ при нагревании до комнатной температуры.

Аналогичным образом могут быть описаны комплексы, образующиеся при координации к переходному металлу связей C-H , Si-H , B-H и M-H . Координация типа $\text{M}(\eta^2\text{-Si-H})$ наблюдается в комплексах силанов R_3SiH . Первый комплекс с самим SiH_4 в качестве лиганда был получен Кьюбасом в 1995 г. в реакции $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2)_2]$ с SiH_4 ; показано, что он находится в равновесии с продуктом окислительного присоединения — $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2)_2(\text{SiH}_3)(\text{H})]$. Аналогичные комплексы алканов зарегистрированы только при низких температурах. Таким образом, силаны являются лучшими лигандами, чем алканы. Например, детально изучена координация метана с фрагментом $\text{Cr}(\text{CO})_5$. Соответствующий комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\eta^2\text{-CH}_4)]$ образуется при фотолизе $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в матрице из твердого метана при 20 К. Энергия связи Cr-CH_4 оценена в 60 кДж/моль. Причина более слабого связывания алканов по сравнению с силанами лежит, видимо, в большей доступности для обратного донирования орбитали $\sigma^*(\text{Si-H})$, которая по энергии лежит существенно ниже, чем $\sigma^*(\text{C-H})$. Сила взаимодействия с металлом возрастает в ряду $\text{H-H} < \text{CH}_3\text{-H} < \text{SiH}_3\text{-H}$, в том же направлении, в котором убывает энергия связи E-H . Связь Si-H имеет наименьшее различие между донорной σ - и акцепторной σ^* -орбиталями, что делает её наиболее подходящей для обоих типов донорно-акцепторного взаимодействия. Показательно относительное удлинение связи E-H при её координации: для H_2 эта величина составляет около 11%, в координированных алканах не превышает 10%, а для связи Si-H эта величина достигает 20%.

Вариантом координации связи C-H к переходным металлам является так называемое *агостическое* взаимодействие (термин предложен М. Грином), когда происходит координация (чаще всего несимметричная) связи C-H к атому металла, уже связанному с органическим лигандом. При этом в агостическое взаимодействие чаще вступает атом водорода при α - или β -атоме C . Классическим примером может быть комплекс $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, в

котором шестое координационное место занимает один из атомов водорода фенильной группы (в *орто*-положении к атому фосфора). Степень этого взаимодействия сильно варьирует, при этом как расстояния М–Н, так и М–С (и степень вовлечённости атома углерода) меняются в широких пределах, включая вариант, в котором можно говорить о своего рода водородной связи между М и атомом углерода. Агостическое взаимодействие сопровождается удлинением связи С–Н (от 1,10 до 1,13–1,19 Å), сдвигом в спектре ЯМР сигнала атома водорода, взаимодействующего с металлом, в сильное поле, уменьшением константы спин-спинового взаимодействия $^1J_{C-H}$ до 75–100 Гц, понижением частоты валентных колебаний С–Н до 2300–2700 cm^{-1} и возрастанием кислотности атома водорода. Все эти данные указывают на ослабление связи С–Н, вовлечённой в агостическое взаимодействие. Одной из причин, приводящих к возникновению данного типа взаимодействия, может служить стремление переходного металла достичь 18-электронной валентной конфигурации.

Циклопентадиенильные комплексы и их аналоги

Рассмотрим связывание металл–циклопентадиенильный лиганд в классических металлоценовых комплексах, в которых атом металла координирован симметрично двумя циклопентадиенильными лигандами $C_5H_5^-$ по η^5 -типу: $[(C_5H_5)_2M]$ или, сокращенно, Cr_2M . Описание связывания вовлекает все валентные орбитали металла (s, p и d, 9 орбиталей), и все пять π -орбиталей каждого из лигандов Cr (симметрии a_1 , e_1 и e_2). Орбитали двух лигандов Cr объединяются попарно с образованием приведенных по симметрии линейных комбинаций. Из рис. 17 следует, что возможны три типа взаимодействий металл–лиганд: σ , π и δ . Из них наиболее важным является взаимодействие орбиталей s и p_x (σ -связывание), p_y , p_z , d_{yz} и d_{xz} (π -связывание) с подходящими по симметриями линейными комбинациями π -МО двух лигандов Cr. В результате образуется шесть связывающих и шесть разрыхляющих МО (рис. 18). Формально это отвечает образованию 6 связей, как в октаэдрическом комплексе, и каждый лиганд Cr можно рассматривать как занимающий три координационных места по одной из граней октаэдра. Орбиталь d_z^2 , в виду её сложной природы, даёт практически нулевое перекрытие и по энергии приблизительно соответствует исходной d-орбитали металла. Самым интересным является тот факт, что d-орбитали, лежащие в плоскости xy , а именно, d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$, стабилизируются путем образования слабых δ -связей с комбинацией разрыхляющих орбиталей. Таким образом, связывание в Cr комплексах включает как π -донорную, так и π -акцепторную компоненты, а d-уровень расщепляется на три подуровня: e_{2g} из d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ (связывающие) $< a'_{1g}$ (d_z^2); несвязывающие или слабо связыва-

ющие) $< e_{1g}^*$ (из d_{yz} и d_{xz} , слаборазрыхляющие). Из этой схемы следует, что наиболее устойчивые комплексы будут иметь 18 электронов, но возможно также образование 17- и 16-электронных комплексов.

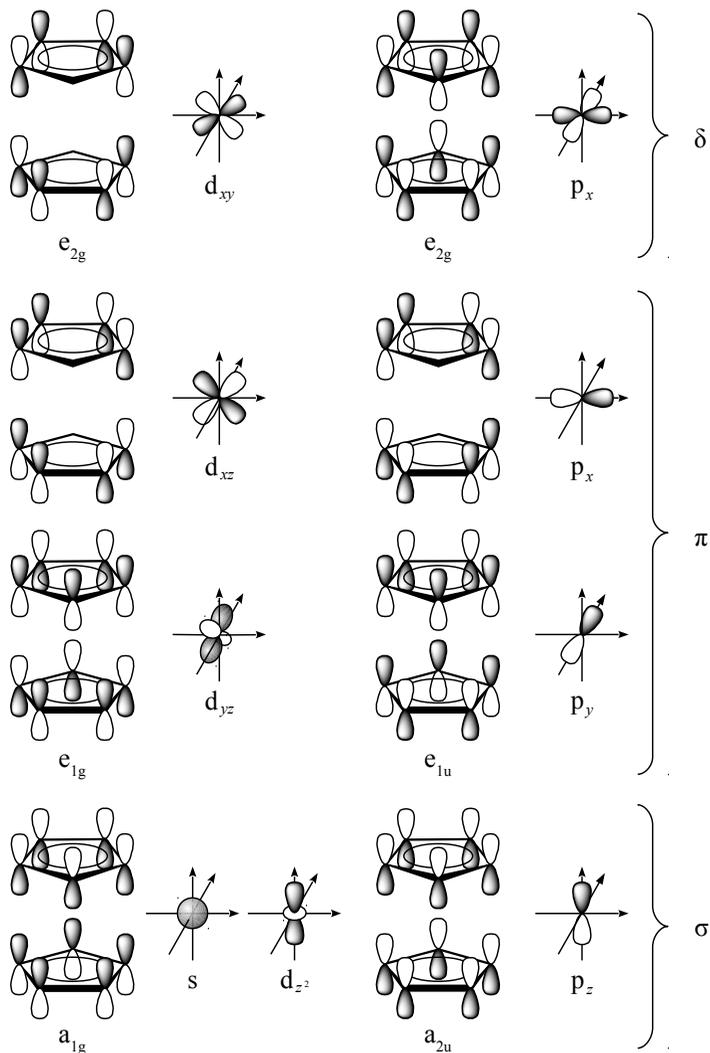


Рис. 17.

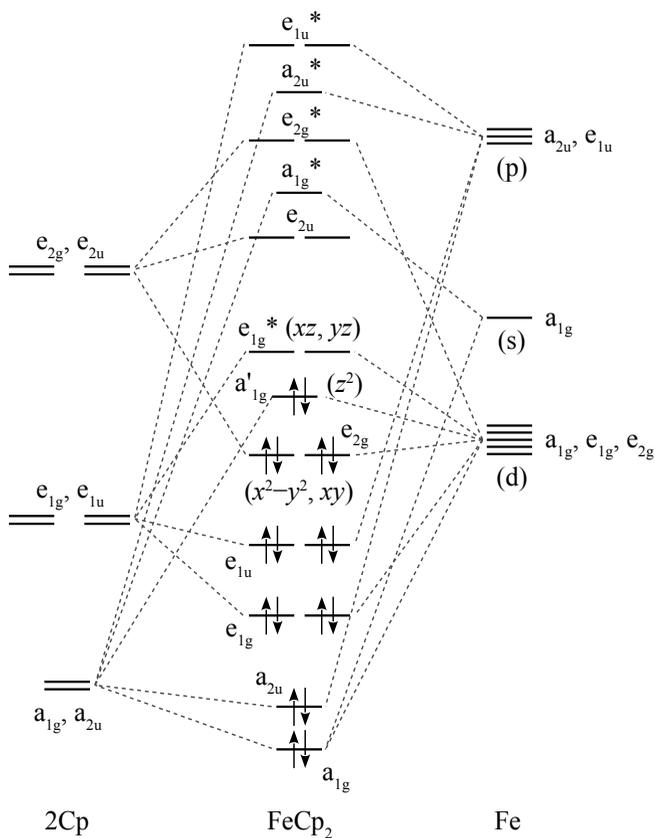


Рис. 18.

На практике известны (включая катионные формы) комплексы с числом электронов от 13 (Cr_2Ti^+) до 20 (Cr_2Ni). Их магнитные свойства, за небольшим исключением, хорошо описываются полученной схемой, из которой следует, что лиганды Cr являются лигандами *сильного поля*. Исключения можно объяснить малой реальной энергетической разницей между набором e_{2g} , a'_{1g} , что может приводить к обращению в порядке роста энергии орбиталей: $a'_{1g} < e_{2g} < e_{1g}^*$. Это происходит, например, при удалении электрона из ферроцена (Cr_2Fe , $18 e^-$) и образовании катиона феррицицина (Cr_2Fe^+ , $17 e^-$): ионизация металла приводит к большей электростатической стабилизации практически полностью центрированной на металле орбитали d_{z^2} , чем орбиталей, смешанных с орбиталями лиганда, с соответ-

ствующей делокализацией электронов. Необычно также поведение манганона: его магнитный момент выше 432 К, а также в расплаве и растворе отвечает *высокоспиновой* конфигурации $(e_{2g})^2(a'_{1g})^1(e_{1g}^*)^2$, т. е., в данном конкретном случае лиганды Sr ведут себя как лиганды *слабого поля*. Здесь уместно вспомнить, что именно для конфигурации d^5 энергия спаривания максимальна и высокоспиновое состояние наиболее характерно.

Внимательный анализ схемы образования МО для Sr_2M позволяет заметить, что для разрыхляющих орбиталей лиганда (e_g) только комбинации в противофазе дают линейные комбинации симметрии e_{2g} , способные акцептировать электронную плотность с подходящих по симметрии орбиталей d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$. Комбинация в фазе даёт набор e_{2u} , для которого нет подходящего по симметрии партнера в сэндвичевых комплексах переходных металлов. Такие взаимодействия возможны только с орбиталями f -типа, например, f_{xyz} . Они становятся доступными для связывания только у первой половины элементов актиноидного ряда ($Th-Am$).

Из проделанного выше рассмотрения связывания M–Sr следуют два важных вывода и еще один, весьма интересный и неожиданный.

Во-первых, такой подход можно легко распространить на моноциклопентадиенильные фрагменты $\{M\text{Cp}\}$ и, что намного важнее, на другие циклические ароматические системы C_nH_n , образующие комплексы сэндвичевого типа $M(C_nH_n)_2$ ($n = 3-8$). Наборы соответствующих орбиталей ароматических циклов могут быть легко получены методом Хюккеля. В случае *бис*-ареновых ($n = 6$) комплексов получается схема расположения МО, качественно очень похожая на ту, что была получена для циклопентадиенильных производных. Аналогично Sr, координация аренового лиганда приводит к возникновению шести связывающих и шести разрыхляющих орбиталей того же типа, что и в случае $M\text{Cp}_2$. Аналогичен и результат расщепления d -орбиталей, и порядок их расположения. Количество валентных электронов в ареновых комплексах колеблется от 16 (например, $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$) до 20 (в катионе $[\text{Ni}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]^{2+}$). Измерения магнитных свойств подтверждают порядок заполнения d -орбиталей, предсказанный данной схемой. Поскольку степень перекрывания разрыхляющих π -орбиталей кольца (симметрия e_{2g}) с орбиталями d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ увеличивается с размером цикла, обратное донирование в ареновых комплексах сильнее, чем в циклопентадиенильных. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, центральный атом в нейтральной молекуле дибензолхрома несёт частичный положительный заряд (+0,7), а на лигандах сосредоточен отрицательный заряд (по –0,35), что отражает соотношение прямого (π) и обратного (δ) донирования. Однако за счет отсутствия электростатических эффектов энергия связи M– C_6H_6 примерно на 100 кДж/моль ниже, чем M– C_5H_5 . С увеличением атомного номера металла энергия связи M–арен уве-

личивается вниз по группе и уменьшается вдоль периода Периодической системы, что объясняется увеличением эффективности перекрывания АО металла и МО арена и уменьшением взаимного отталкивания лигандов с увеличением радиуса центрального атома.

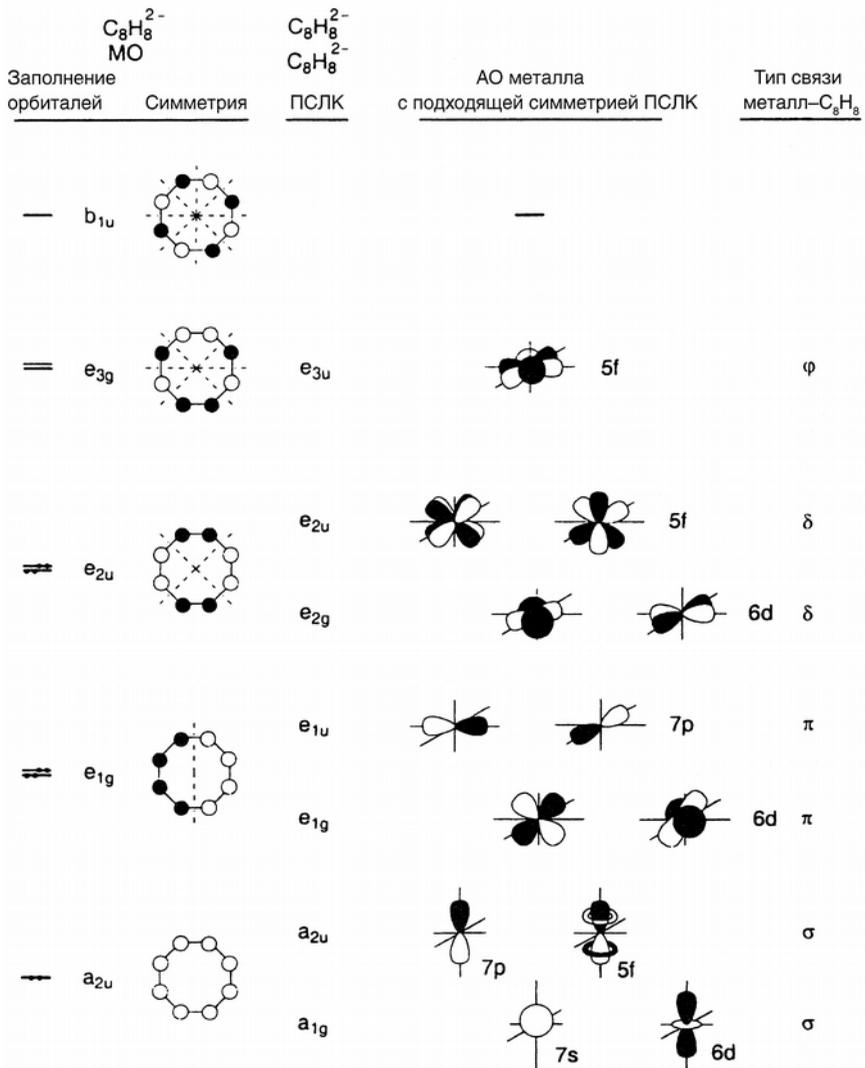
Помимо переходных металлов, *бис*-ареновые комплексы $[\text{Ln}(\text{arene})_2]$ получены для ряда лантаноидов. В качестве лиганда выступает объёмный 1,3,5- $\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3$. Комплексы получены реакцией соконденсации паров металла и лиганда при 77 К (метод криогенной конденсации). За счёт чего происходит связывание в этих комплексах? За исключением La, Ce, Gd и Lu, имеющих электронные конфигурации типа $s^2d^1f^n$, электронные конфигурации остальных лантаноидов относятся к типу s^2f^n , т. е., не содержат электронов на доступном для связывания d-уровне. Если учесть, что 4f-уровень недоступен для связывания с лигандами, модель сведётся только к прямому донированию на вакантные орбитали с образованием электронодефицитных комплексов с 14 валентными электронами. Однако реальная ситуация сложнее, поскольку при образовании $[\text{Ln}(\text{arene})_2]$ происходит возбуждение одного из f-электронов на d уровень с обратным донированием на π^* -орбиталь арена. В результате во всех случаях на e_{2g} орбитали (порядок и обозначение орбиталей расщепленного d-уровня такой же, как и в циклопентадиенильных комплексах) находятся 3 электрона. При этом наиболее прочные комплексы (энергия связи Gd–arene, например, оценена в 385 кДж/моль) образуют те лантаноиды, для которых энергия перехода $f^n \rightarrow d^1f^{n-1}$ минимальна. Еще один, весьма интересный случай с $n = 8$ будет рассмотрен подробно ниже.

Во-вторых, участие d-орбиталей не является обязательным для осуществления η^5 -координации M с Cp. Для неперегородного металла возможно донирование по σ -типу на s, p_z или одну из sp-гибридных орбиталей, а также донирование по π -типу на орбитали p_x и p_y . Все три взаимодействия представляют собой донирование от L к M. Эта модель связывания используется для описания известных комплексов CpBeR , CpMgR , $[\text{CpBX}]^+$, $[\text{CpAlX}]^+$, CpE ($E = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$), CpE^+ ($E = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$). Известны и *бис*-циклопентадиенильные производные, например $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Sn}]$ и анионный комплекс $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Tl}]^-$. Однако у них два Cp-кольца наклонены друг к другу, чтобы освободить место для стереохимически активной неподелённой пары. Аналогично можно объяснить образование ареновых комплексов, например, для Ga^+ или Sn^{2+} .

Самым неожиданным является то, что если абстрагироваться от специфики Cp и его аналогов (η^n -координация, необычная геометрия комплексов), можно утверждать, что основными типами взаимодействий M–Cp являются донорные взаимодействия, в результате которых с трёх π -орбиталей кольца (a_1 и e_1) подается 6 электронов, за счёт чего образуется три

донорно-акцепторных связи: $\sigma + 2\pi$. Лиганд Cr, таким образом, подобен другим, более простым лигандам, например, амидным RN^{2-} или даже оксидному O^{2-} , или фторидному F^- , обладающим аналогичными донорными свойствами (см. выше). Эту аналогию можно провести далее, к фосфиниминатным лигандам $\text{R}_3\text{P}=\text{N}^-$, если представить их в резонансной форме $\text{R}_3\text{P}^+-\text{N}^{2-}$. На самом деле, Cr способен координировать, точно также, как это делают его аналоги (π -донорные лиганды), металлы в высоких степенях окисления, о чем свидетельствует существование таких комплексов как CrReO_3 , Cr^*TaF_4 и даже Cr^*WF_5 . Однако именно способность выступать в качестве π -акцептора отличает Cr от его только что упомянутых аналогов и делает его *универсальным* лигандом, способным координироваться к металлам в любой степени окисления.

Представление о роли f-орбиталей в связывании даёт рассмотрение диаграммы МО для комплексов $[\text{An}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$, известных для Th, Pa, U, Np, Pu, Am. Соответствующие МО комплексов получаются по аналогии с ферроценом, путем комбинации подходящих по симметрии валентных АО металла (7s, 7p, 6d, 5f) и линейных комбинаций π -МО ароматических лигандов $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ (рис. 19, 20). За счёт взаимодействия δ -типа между линейной комбинацией ВЗМО аниона $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ симметрии e_{2u} и пары подходящих по симметрии f-орбиталей все занятые электронами π -орбитали аниона $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ донируются на валентные орбитали ионов актиноидов всех 4 типов (s, p, d, f) таким образом, что образуются следующие связывающие МО: 2σ , 4π , и 4δ ! Каждый анион донирует все 10 электронов, таким образом, 20 электронов заполняют связывающие орбитали. Лиганд $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ оказывается σ -, π - и δ -донором. Более того, пара f-орбиталей дополнительно стабилизируется путем взаимодействия с линейной комбинацией путем взаимодействия с линейной комбинацией симметрии e_{3u} из разрыхляющих орбиталей e_{3g} лиганда. По симметрии это взаимодействие отвечает ϕ -связыванию, и лиганд $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ оказывается ϕ -акцептором. Поэтому образование плутоноцена $[\text{Pu}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$ ($24 e^-$) отвечает заполнению этих орбиталей. Взаимодействие $5f\text{-C}_8\text{H}_8$ слабее, чем $4d\text{-C}_8\text{H}_8$, поэтому следующая по энергии орбиталь f_σ носит практически несвязывающий характер. Она наполовину заполнена для An = Am ($25 e^-$). Гипотетический $[\text{Cm}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$, отвечающий магическому числу $26 e^-$ для комплексов этого типа, до сих пор не получен. Следует учесть, что переход слева направо в ряду актиноидов приводит к сжатию и d-, и f-орбиталей, что приводит к ослаблению связывания. Это отражается в падении энергии связи An– C_8H_8 при переходе, например, от Th (410 кДж/моль) к U (374 кДж/моль).



ПСЛК — приведенные по симметрии линейные комбинации орбиталей

Рис. 19.

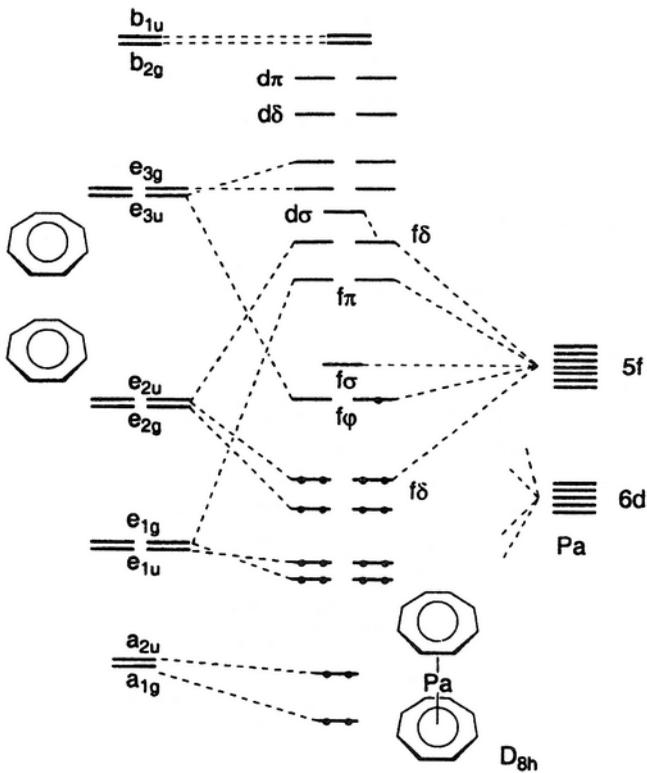


Рис. 20.

♦ Для лантаноидов 4f уровень недоступен для образования химических связей. Модифицируйте соответствующим образом диаграмму МО для цероцена $[\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$. Будет ли лиганд проявлять акцепторные свойства и в этом случае?

Бис-циклопентадиенильные комплексы переходных металлов с аксиально-симметричной сэндвичевой структурой являются координационно насыщенными и, как правило, не способны к координации дополнительных лигандов. Подходящие для этого орбитали появляются лишь при так называемом клиновидном искажении, которое определяется величиной угла Θ между центрами колец и атомом металла. При изменении угла Θ от 180° до 120° происходит расщепление орбиталей, при этом орбитали, воз-

никающие из e_{2g} и a_1 , повышают свою энергию, а из набора e_{1g} — уменьшают (рис. 21). Это может быть проинтерпертировано как ослабление взаимодействия d-орбиталей с циклопентадиенильными лигандами. Поэтому для бинарных металлоценов это искажение энергетически невыгодно.

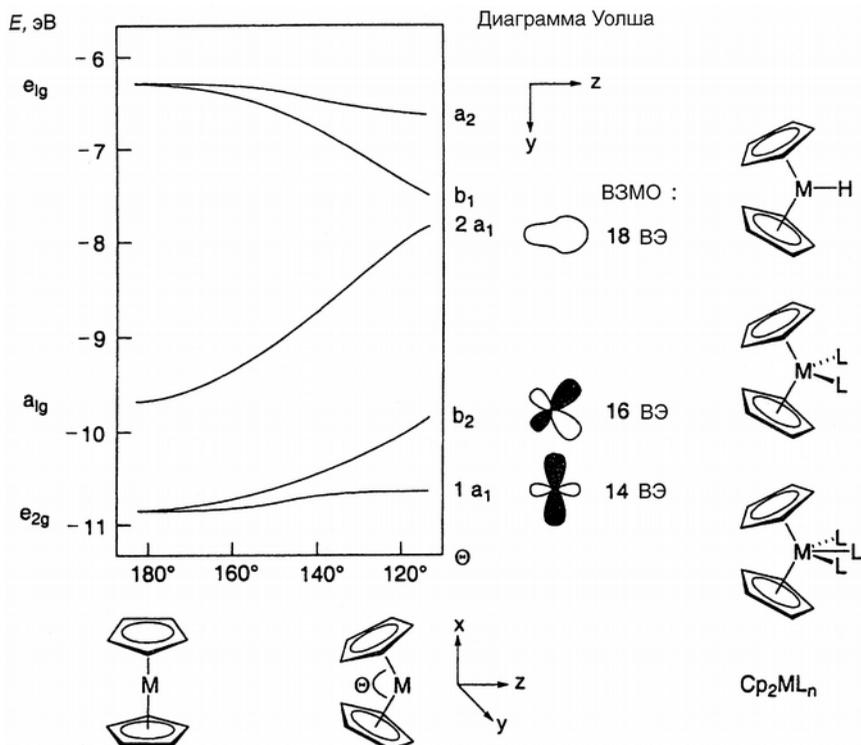


Рис. 21.

Потери энергии могут быть компенсированы, если а) сформировать из них гибридные орбитали и б) использовать их для перекрывания с дополнительными лигандами. Гибридизация возможна между двумя орбиталями одной и той же симметрии ($1a_1$ и $2a_1$, т. е., между d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$). Если исключить из рассмотрения высоколежащий набор e_{1g} , в итоге остаются три орбитали (рис. 22), которые могут заполняться 6 электронами и взаимодействовать с 1, 2 или 3 лигандами с образованием донорно-акцепторных связей σ -типа. Эти орбитали лежат в одной плоскости (xy). На рисунке (рис. 23) показано взаимодействие фрагмента $\{Cp_2Nb^{3+}\}$ с тремя гидридными

лигандами: видно, что каждая из возможных линейных комбинаций трёх гидридных лигандов находит подходящую по симметрии орбиталь (рис. 24). В итоге образуется гидрид $[\text{Cp}_2\text{NbH}_3]$, имеющий 18 валентных электронов.

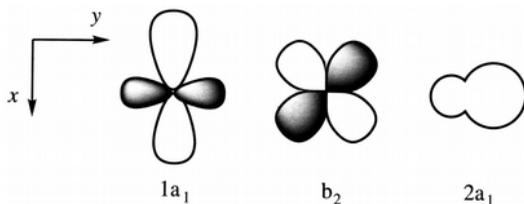


Рис. 22.

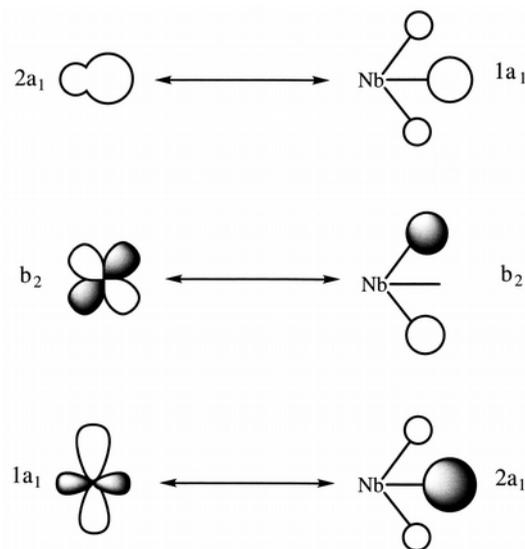


Рис. 23.

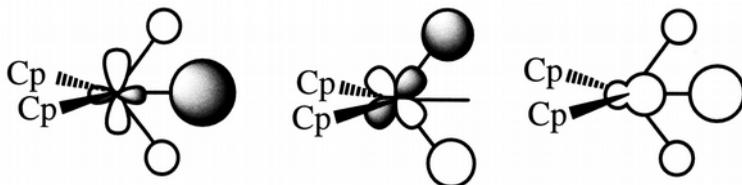
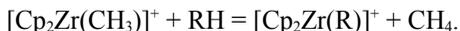
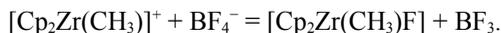


Рис. 24

Интересными вариантами являются комплексы типа $[\text{Cp}_2\text{ML}_2]$ и $[\text{Cp}_2\text{ML}]$. При образовании комплексов первого типа одна из орбиталей остаётся несвязывающей, при этом она может оставаться вакантной (16-электронные комплексы), или заполняться (18-электронные комплексы). Примерами 16-электронных комплексов являются производные Ti, Zr, Hf типа $[\text{Cp}_2\text{MX}_2]$ ($X = \text{CH}_3, \text{H}, \text{Cl}$ и др.). Они ведут себя как слабые кислоты Льюиса за счет наличия вакантной орбитали. Возможно также образование 14-электронных катионных комплексов типа $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)]^+$ (катион Джордана). Это очень электрофильные частицы, легко координирующие молекулы растворителей, и даже взаимодействующие с алканами по схеме:



Алкины, алкены и CO легко координируются с последующим быстрым внедрением по связи Zr–C. Катион $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)]^+$ является более сильной кислотой Льюиса, чем BF_3 , что видно из направления протекания реакции:



Аналогичными ярко выраженными электрофильными свойствами обладают 14-электронные производные лантаноидов $[\text{Cp}_2\text{LnX}]$ (и актиноидов). 14-электронные комплексы часто стабилизируются за счет димеризации (например, $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ – каждый атом титана становится 16-электронным за счет галогенидных мостиков), или образования аддуктов (Cp_2TiH образует с BH_3 комплекс $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-H})_2\text{BH}_2]$; здесь механизм компенсации электронной ненасыщенности такой же, как при образовании диборана из BH_3). Интересно, что для гипотетических 12-электронных комплексов $[\text{Cp}_2\text{M}]^+$ ($M = \text{Sc}, \text{La}$) квантовохимические расчеты предсказывают клиновидное строение даже в отсутствие внешних лигандов. Эти частицы не выделены в свободном виде и должны обладать чрезвычайно сильными электрофильными свойствами.

Возможна обратная ситуация — заполнение всех орбиталей в 18-электронных координационно ненасыщенных комплексах. Типичными примерами являются гидриды $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ и $[\text{Cp}_2\text{ReH}]$. Такие комплексы являются основаниями Льюиса за счёт доступных орбиталей, занятых неподелёнными парами. Например, они могут обратимо протонироваться с образованием катионов $[\text{Cp}_2\text{MoH}_3]^+$ и $[\text{Cp}_2\text{ReH}_2]^+$, при этом $[\text{Cp}_2\text{ReH}]$ по основности сопоставим с NH_3 .

Четырнадцати-электронные частицы $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ и Zr и Hf аналоги, генерируемые *in situ*, за счёт комбинации неподеленной пары и вакантных орбиталей обладают карбеноподобным характером, и склонны к реакциям вне-

дрения и присоединения по кратным связям с образованием металлоциклов. При этом, благодаря доступности подходящих орбиталей, возможна стабилизация очень напряжённых циклов, например, металациклопропенового кольца в продукте присоединения дифенилацетилена к титаноцену: $[\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{PhCCPh})]$. Поскольку лиганды в клиновидных сэндвичах принудительно сближены на короткие расстояния, они могут реагировать друг с другом, например, *бис*-этиленовый комплекс $[\text{Cr}_2\text{Ti}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ легко превращается в изомерный металациклопентан $[\text{Cr}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{CH}_2)_4]$.

В рамках отмеченной выше аналогии между циклопентаденильным и оксидным лигандами интересными геометрическими особенностями обладает триметилренийдиоксид $[\text{Re}(\text{CH}_3)_3\text{O}_2]$. Угол $\text{O}-\text{Re}-\text{O}$ равен 123° , а все три атома углерода метильных групп лежат в одной плоскости (перпендикулярной плоскости ReO_2), так что углы между соседними метильными группами равны $73,5^\circ$. Это весьма напоминает расположение лигандов в $[\text{Cr}_2\text{NbH}_3]$, если считать, что каждый лиганд Cr занимает одно координационное место. Такой вариант координационного полиэдра для к. ч. 5 получил название тетраэдра с дополнительной вершиной по ребру, и может быть получен из тригональной бипирамиды небольшим искажением по механизму псевдотвращения Берри. Причина искажения такая же, что и для клиновидных сэндвичевых комплексов: стремление к максимальному вовлечению d-орбиталей в σ - и π -связывание. Если π -связывание становится менее существенным, как, например, в $[\text{Nb}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2]$, то искажение исчезает в пользу правильной тригональной бипирамиды.

Тетраэдрические комплексы

Схема МО тетраэдрического комплекса показана на рис. 25. Лигандная комбинация симметрии t_2 может перекрываться как с p-, так и с d-орбиталями. Набор $1t_2^*$ отвечает набору t_2 дестабилизированных орбиталей в теории поля лигандов, а набор e — несвязывающим орбиталям d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$. В отличие от октаэдрических комплексов, даже в комплексах с лигандами сильного поля может заполняться и уровень e, и уровень $1t_2^*$. Это связано, во-первых, с тем, что уровень $1t_2^*$ является лишь слабо разрыхляющим (небольшое расщепление d-уровня на языке ТПЛ), во вторых, вовлечение в π -связывание понижает энергии *обоих* уровней, а уровни $1t_2^*$ и $2t_2^*$ имеют одинаковую симметрию и могут смешиваться, так что энергия уровня $1t_2^*$ понижается. Качественно это можно проинтерпретировать как образование смешанных (dp) орбиталей (рис. 26). Поэтому для лигандов сильного поля (CO и его аналоги) также выполняется правило 18 электронов, требующее заполнения e и $1t_2^*$ уровней: $8 + 10 = 18$, чему примером служит существование $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$. Однако стабилизация d-орбиталей за счет др-

смещения постепенно исчезает при движении вправо к концу переходных рядов, поскольку растёт энергетический зазор между d- и p-уровнями. Особенно существенно это становится для 4d- и 5d-элементов, у которых релятивистские эффекты дополнительно стабилизируют d- и дестабилизируют p-уровень. Правило 18 электронов перестает выполняться, и образуются устойчивые 16- и даже 14-электронные комплексы с к. ч. 3 и 2, например, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ или $[\text{PPh}_3\text{AuCl}]$. Связывание в них может быть описано как базирующееся на sp^2 - или sp -гибридных орбиталях центрального атома, в которых доля участия p-орбиталей меньше, чем в тетраэдрических комплексах (sd^3/sp^3 -гибрид). Тот же фактор (стремление минимизировать вовлечённость p-орбиталей) играет роль в стабилизации квадратных комплексов (формально dsp^2 -гибрид) для элементов, находящихся в конце 4d- и 5d-рядов с конфигурацией d^8 (16-электронные комплексы). Например, в изоэлектронных рядах $\text{Os}(0)\text{--Ir}(I)\text{--Pt}(II)\text{--Au}(III)$ предпочтение для квадратных комплексов резко возрастает от Os (который образует тетраэдрический 18-электронный $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$) к Pt (16-электронный квадратный $[\text{Pt}(\text{CO})_4]^{2+}$) и золоту.

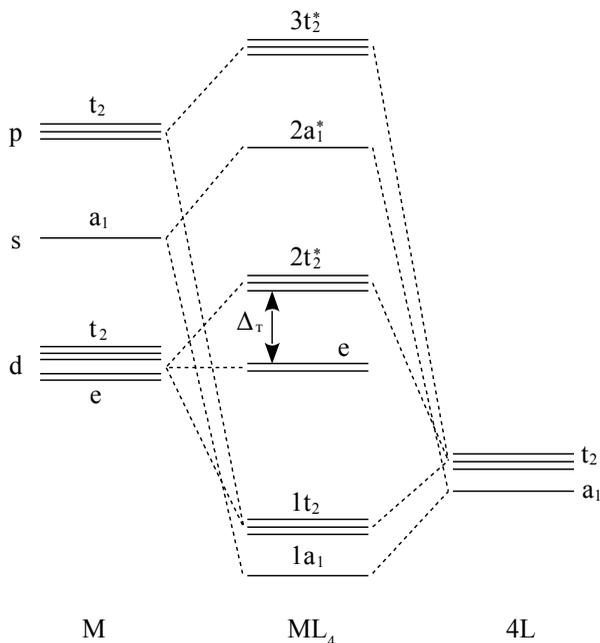


Рис. 25.

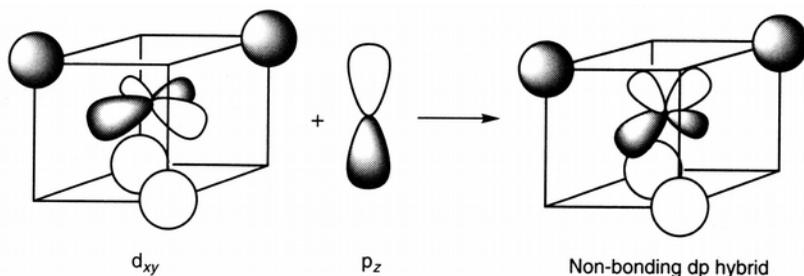


Рис. 26

1.3. Электронные спектры октаэдрических и тетраэдрических комплексов

Расщепление термов

В данном разделе рассматриваются электронные спектры высокоспиновых комплексов. Начнём с обсуждения электронного спектра октаэдрического иона с конфигурацией d^1 на примере $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. В спектре $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ наблюдается одна широкая полоса поглощения. Более тщательное изучение показывает наличие плеча, что говорит о двух близко расположенных полосах (см. ниже). Основное состояние Ti^{3+} (d^1 , один электрон с $L = 2$, $S = \frac{1}{2}$) описывается термом 2D . В октаэдрическом поле этот терм расщепляется на термы ${}^2T_{2g}$ и 2E_g . При этом величина расщепления соответствует Δ_o . Другие термы также расщепляются в октаэдрическом и тетраэдрическом полях (Таблица 4), что следует из теории групп. Схожее расщепление происходит в тетраэдрическом поле.

Расщепления термов возникают из-за вырожденного характера d -орбиталей, к которым они относятся. В октаэдрическом поле, как обсуждалось в первом разделе, d -орбитали расщепляются на набор t_{2g} и e_g . Для d^1 -иона возможны две конфигурации: $t_{2g}^1 e_g^0$ или $t_{2g}^0 e_g^1$, которые дают термы T_{2g} (основное состояние) и E_g (возбуждённое состояние). Энергия между этими состояниями увеличивается с увеличением силы поля (рис. 27). Электронный спектр Ti^{3+} возникает из-за перехода с уровня T_{2g} на уровень E_g . Энергия перехода зависит от силы поля лигандов в октаэдрических комплексах Ti^{3+} . Наличие двух полос поглощения в спектре $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ можно объяснить эффектом Яна–Теллера в возбуждённом состоянии $t_{2g}^0 e_g^1$. Одноместная занятость уровня e_g приводит к снятию вырождения, хотя разница в энергии между двумя расщеплёнными уровнями мала.

Соответствующий эффект для набора t_{2g} гораздо меньше и им можно пренебречь. Таким образом, возможны два перехода с основного на возбужденное состояние. Эти переходы близки по энергии, поэтому в спектре наблюдается два поглощения с примерно одинаковой длиной волны.

Таблица 4.

Расщепление термов в октаэдрическом поле

Терм	Компоненты в октаэдрическом поле
S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	$T_{2g} + E_g$
F	$A_{2g} + T_{2g} + T_{1g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{2g} + T_{1g}$
H	$E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$
I	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$

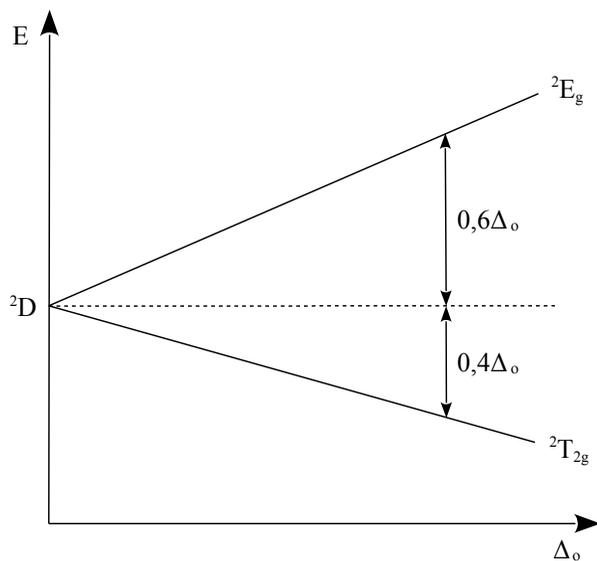


Рис. 27.

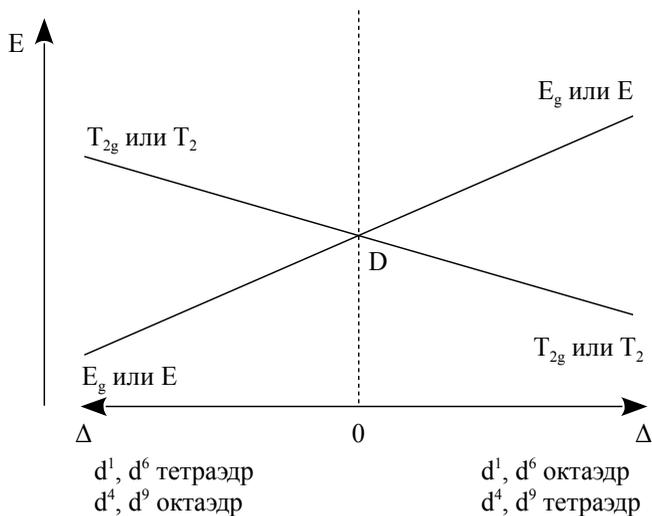


Рис. 28.

Схожая взаимосвязь наблюдается для конфигураций d^4 и d^6 . Кроме того, мы можем соотнести эти четыре конфигурации следующим образом. В ограничении слабого поля ион с конфигурацией d^5 является высокоспиновым и сферически симметричным, и в этом отношении конфигурации d^0 , d^5 и d^{10} являются аналогами. Добавление одного электрона к d^5 с образованием иона с конфигурацией d^6 имитирует переход от d^0 к d^1 . Также, переход от d^5 к d^4 с помощью добавления положительной дырки имитирует переход от d^{10} к d^9 . Как результат, диаграммы Орбиталя для октаэдрических ионов d^1 и d^6 такие же, как диаграммы для октаэдрических d^4 и d^9 .

На рис. 28 также видно, что диаграмма для ионов d^1 и d^9 инвертируется при переходе от октаэдрического к тетраэдрическому полю. Поскольку диаграмма Орбиталя использует единое представление для октаэдрического и тетраэдрического полей, невозможно указать, что $\Delta_t = 4/9\Delta_o$. Тетраэдрические ионы d^4 и d^6 могут также быть представлены на той же самой диаграмме.

Подводя итог, рис. 28 показывает, что для октаэдрических и тетраэдрических ионов с конфигурациями d^1 , d^4 , d^6 и d^9 возможен только один переход с основного состояния на возбужденное:

$$\begin{aligned} T_{2g} &\rightarrow E_g \text{ для октаэдрических } d^1 \text{ и } d^6; \\ E_g &\rightarrow T_{2g} \text{ для октаэдрических } d^4 \text{ и } d^9; \\ E &\rightarrow T_2 \text{ для тетраэдрических } d^1 \text{ и } d^6; \\ T_2 &\rightarrow E \text{ для тетраэдрических } d^4 \text{ и } d^9. \end{aligned}$$

Каждый из этих переходов является спин-разрешенным, и в электронном спектре наблюдается одна полоса поглощения. Для полноты картины в обозначения для переходов, приведенных выше, следует включать спиновую мультиплетность $(2S+1)$. Например, для октаэдрического иона d^1 переход обозначается как ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$, а для высокоспинового октаэдрического иона d^4 — ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$.

Таблица 5.

Таблица микросостояний для конфигурации d^2

$m_l = +2$	$m_l = +1$	$m_l = 0$	$m_l = -1$	$m_l = -2$	M_L	M_S	L, S
↑	↑				+3	+1	L = 3, S = 1
↑		↑			+2	+1	
↑			↑		+1	+1	
↑				↑	0	+1	
	↑			↑	-1	+1	
		↑		↑	-2	+1	
			↑	↑	-3	+1	
↑	↓				+3	0	
↑		↓			+2	0	
↑			↓		+1	0	
↑				↓	0	0	
	↑			↓	-1	0	
		↑		↓	-2	0	
			↑	↓	-3	0	
↓	↓				+3	-1	
↓		↓			+2	-1	
↓			↓		+1	-1	
↓				↓	0	-1	
	↓			↓	-1	-1	
		↓		↓	-2	-1	
			↓	↓	-3	-1	
↑↓					+4	0	L = 4, S = 0
↓	↑				+3	0	
↓		↑			+2	0	
↓			↑		+1	0	
↓				↑	0	0	

	↓			↑	-1	0	
		↓		↑	-2	0	
			↓	↑	-3	0	
				↑↓	-4	0	
	↑↓				+2	0	L = 2, S = 0
	↑	↓			+1	0	
	↑		↓		0	0	
		↑	↓		-1	0	
			↑↓		-2	0	
	↑	↑			+1	+1	L = 1, S = 1
	↑		↑		0	+1	
		↑	↑		-1	+1	
	↓	↑			+1	0	
	↓		↑		0	0	
		↓	↑		-1	0	
	↓	↓			+1	-1	
	↓		↓		0	-1	
		↓	↓		-1	-1	
		↑↓			0	0	L = 0, S = 0

Аналогичным образом мы можем рассмотреть группу ионов с конфигурациями d^2 , d^3 , d^7 и d^8 в октаэдрическом и тетраэдрическом полях. Для того, чтобы обсуждать электронные спектры этих ионов, необходимо знать, какие термы возникают из конфигурации d^2 . В спектрах поглощения мы имеем дело с электронными переходами с основного состояния на одно или более возбужденные состояния. Возможны переходы с одного возбужденного состояния на другое, но вероятность таких переходов очень мала, и ими можно пренебречь. Два пункта наиболее важны:

- правила отбора запрещают электронные переходы между термами с разной мультиплетностью;
- основное состояние будет описывать терм с максимальной спиновой мультиплетностью.

Для того чтобы определить термы для конфигурации d^2 , необходимо построить таблицу микросостояний (Таблица 5). Тем не менее, для интерпретации электронных спектров мы должны учитывать только термы с максимальной мультиплетностью. Это соответствует ограничению слабого поля. Для иона d^2 мы тем самым рассматриваем термы 3F и 3P (триплет). Из

вой симметрии не должны пересекаться (правило непересечения). Из диаграммы следует, что для октаэдрических и тетраэдрических комплексов ионов d^2 , d^3 , d^7 и d^8 в электронных спектрах наблюдаются три полосы поглощения. Например, для октаэдрического иона d^3 эти полосы обусловлены слеющими спин-разрешёнными переходами: ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$, ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. На рис. 30 приведены спектры для октаэдрических комплексов никеля(II).

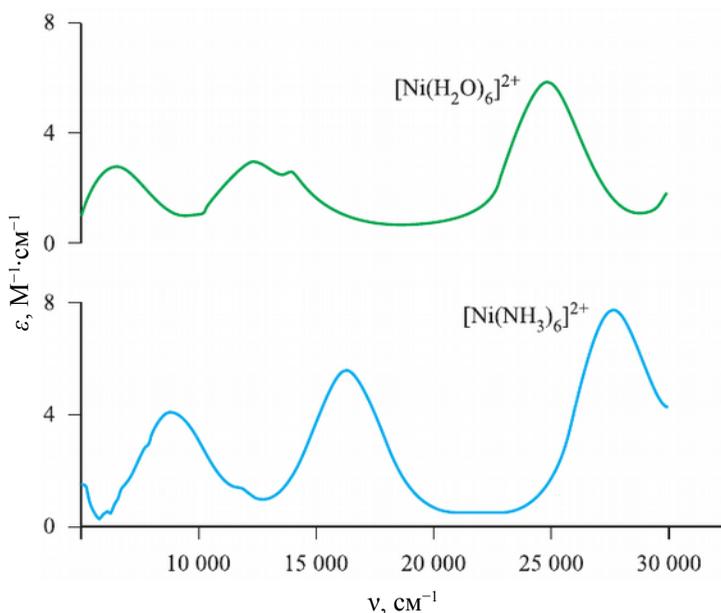


Рис. 30.

Для высокоспиновой оболочки d^5 все переходы являются спин-запрещёнными, поскольку происходят с основного состояния 6S на квантовые состояния. Связанные с этим поглощения очень слабые.

Интерпретация электронных спектров: использование параметров Рака

Для конфигурации d^1 энергия полосы поглощения в электронном спектре соответствует энергии расщепления в октаэдрическом поле. На рис. 31 показано расщепление термина 2D в октаэдрическом поле на термы T_{2g} и E_g , разница в энергии между которыми равна Δ_o . Зависимость этого расщепле-

ния от силы поля лиганда представлена на диаграмме Оргела (рис. 27). Для других электронных конфигураций ситуация более сложная. К примеру, для октаэдрических ионов d^2 , d^3 , d^7 или d^8 , как следует из рис. 29, в электронных спектрах следует ожидать три полосы поглощения, связанные с переходами d-d. Каким образом из этих спектров определить значение Δ_o ? Для данной электронной конфигурации энергии термов задаются уравнениями, включающими параметры Рака (A, B и C), которые учитывают межэлектронное отталкивание. Эти параметры используются в дополнение к Δ_o для количественного описания электронного спектра. Например, термы 3F , 3P , 1G , 1D и 1S происходят из конфигурации d^2 , и их энергии следующие:

$$E(^1S) = A + 14B + 7C;$$

$$E(^1D) = A - 3B + 2C;$$

$$E(^1G) = A + 4B + 2C;$$

$$E(^3P) = A + 7B;$$

$$E(^3F) = A - 8B.$$

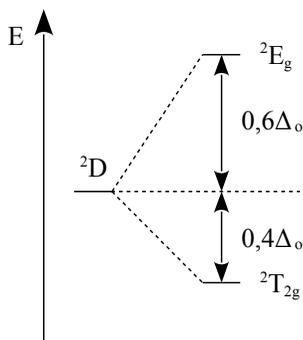


Рис. 31.

Реальные энергии этих термов могут быть определены спектроскопически и находятся в следующем порядке: $^3F < ^1D < ^3P < ^1G < ^1S$ (для сравнения порядок, следующий из правил Хунда, — $^3F < ^3P < ^1G < ^1D < ^1S$). Параметры Рака для данной системы могут быть оценены, используя вышеприведенные уравнения. Значения параметров зависят от размера иона (B и C становятся больше с уменьшением ионного радиуса), и обычно отношение $C / B \approx 4$. Разница в энергии между термами максимальной спиновой мультиплетности, 3P и 3F , требует использование только параметра B. Это справедливо для термов P и F общей мультиплетности, происходящих из других конфигураций d^n . Разница в энергии между P и F равна $15B$.

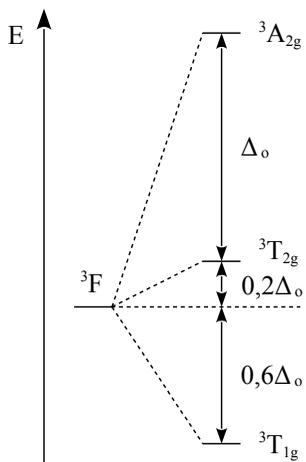


Рис. 32.

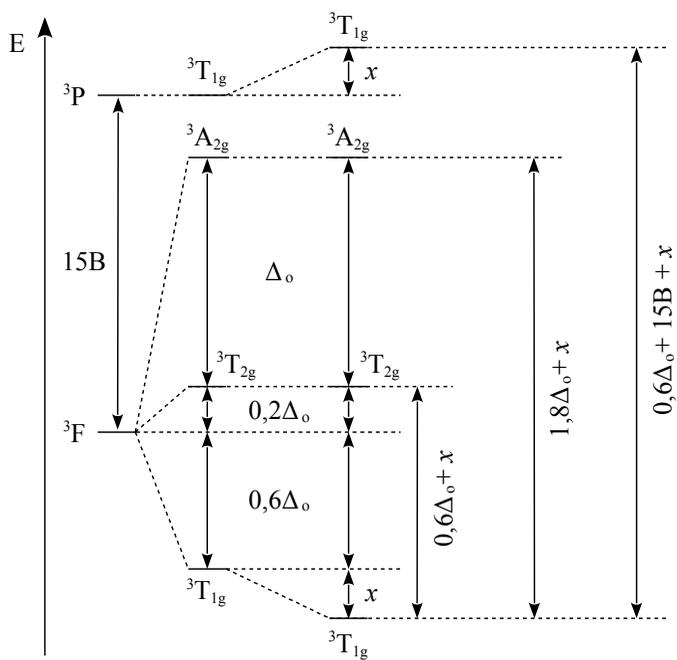


Рис. 33.

Рис. 34 показывает расщепление термов для конфигурации d^3 (случай слабого поля). Расщепление термина 4F является инверсией расщепления термина 3F . Смешивание термов ${}^4T_{1g}(F)$ и ${}^4T_{1g}(P)$ приводит к возмущению x . Принимая это во внимание, энергии переходов ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ и ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ выражаются через Δ_o , B и x . Эти параметры могут быть определены из данных электронного спектра при условии, что все три полосы наблюдаются в нем.

Диаграмма энергетических уровней, изображенная на рис. 33, описывает также конфигурации d^7 (октаэдрическая), d^3 и d^8 (тетраэдрическая). Аналогично, рис. 34 описывает октаэдрические конфигурации d^3 и d^8 и тетраэдрические d^2 и d^7 .

Следует подчеркнуть, что вышеприведенная процедура работает только для случая очень слабой силы поля. Следовательно, она не может широко применяться для определения Δ_o и B для металлокомплексов d -блока. Представление дальнейшего развития этого метода выходит за рамки данного пособия. Более общий подход заключается в использовании диаграммы Танабе – Сугано.

Интерпретация электронных спектров: диаграммы Танабе – Сугано

Диаграммы Танабе – Сугано показывают зависимость энергии термов, выраженной в виде отношения E / V , от силы поля лигандов, выраженной как Δ_o / V . Термы различной мультиплетности приводятся на одной диаграмме, при этом параметр C выбирается особым образом и указывается для каждой диаграммы. Энергия основного состояния принимается равной нулю на всём протяжении значений силы поля, и относительно него отсчитывается энергия остальных термов. Если основной терм изменяется с увеличением силы поля (конфигурации d^4 - d^8), то на диаграммах возникает излом. Как было сказано выше, правило непересечения требует, чтобы термы одинаковой симметрии смешивались, а не пересекались. По этой причине в ряде случаев прямые линии превращаются в кривые. Диаграммы Танабе – Сугано можно использовать для определения B и Δ_o из экспериментальных значений энергий наблюдаемых переходов. И наоборот, если параметры поля лигандов известны, можно предсказать переходы. Применение диаграмм Танабе – Сугано можно проиллюстрировать на следующем примере. Электронный спектр водного раствора $[V(H_2O)_6]^{3+}$ показывает две полосы поглощения при $17\ 200$ и $25\ 600\ \text{см}^{-1}$, которые относятся к переходам ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$. Оценим значения B и Δ_o , используя диаграмму Танабе – Сугано для иона с электронной конфигурацией d^2 (рис. 35). Использование диаграмм Танабе – Сугано позволяет получить только приблизительные значения B и Δ_o .

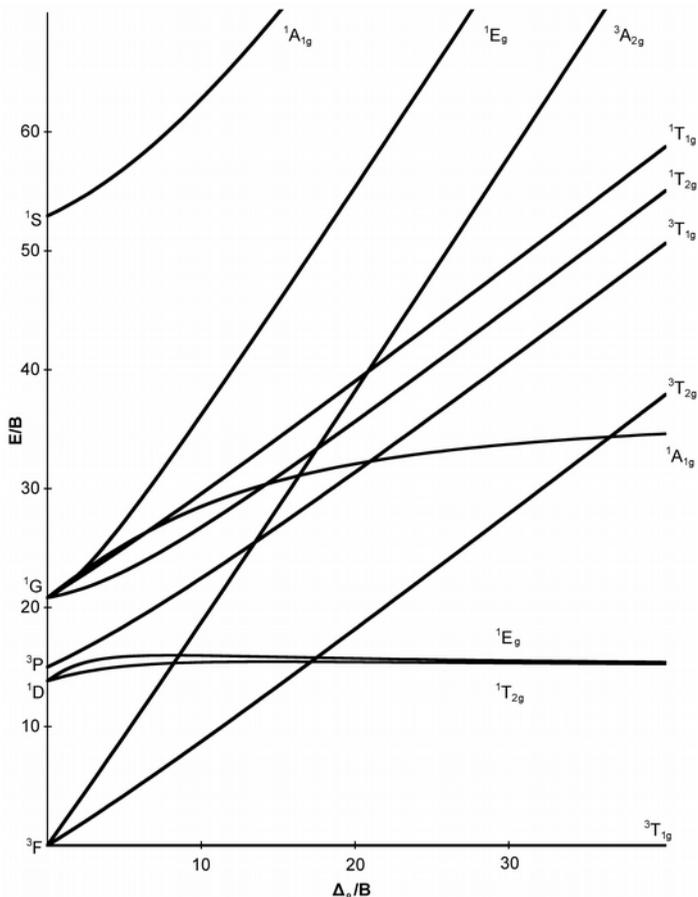


Рис. 35.

Обозначим энергии переходов как $E_2 = 25\,600\text{ см}^{-1}$ и $E_1 = 17\,200\text{ см}^{-1}$. Значения энергий переходов нельзя найти прямо из диаграммы, но отношения энергий могут быть получены: $(E_1 / B) / (E_2 / B) = E_2 / E_1$. Из экспериментальных данных $E_2 / E_1 = 1,49$. Теперь методом подбора можно определить Δ_0 / B : если $\Delta_0 / B = 20$, то $(E_1 / B) / (E_2 / B) \approx 32 / 18 = 1,78$; если $\Delta_0 / B = 30$, то $(E_1 / B) / (E_2 / B) \approx 41 / 28 = 1,46$; если $\Delta_0 / B = 29$, то $(E_1 / B) / (E_2 / B) \approx 40,0 / 26,9 = 1,49$. Таким образом при $\Delta_0 / B = 29$ мы имеем $E_2 / B \approx 40,0$. Отсюда $B \approx 640\text{ см}^{-1}$. $E_1 / B \approx 26,9$. Отсюда $B \approx 640\text{ см}^{-1}$. Итак, $B \approx 640\text{ см}^{-1}$, $\Delta_0 = 18\,600\text{ см}^{-1}$.

ГЛАВА 2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ

2.1. Принцип жестких и мягких кислот и оснований

Принцип жёстких (Ж, hard) и мягких (М, soft) кислот и оснований (принцип ЖМКО, HSAB в англоязычной литературе) был сформулирован Р. Пирсоном в 1963 г. и основывается на трёх главных постулатах.

1) Химические реакции, в особенности реакции комплексообразования, рассматриваются как кислотно-основные реакции между кислотами и основаниями Льюиса (соответственно, донорами и акцепторами неподелённой пары).

2) Все кислоты и основания Льюиса подразделяются на жёсткие (Ж, H — hard), мягкие (М, S — soft) и промежуточные (I — intermediate).

3) Сам принцип ЖМКО формулируется следующим образом: кислотно-основные взаимодействия (и, следовательно, реакции комплексообразования) протекают таким образом, что жёсткие кислоты предпочитают жёсткие основания, и наоборот.

В простейшем варианте отнесение иона металла-комплексообразователя к категории жёстких или мягких кислот Льюиса может быть сделано на основе относительной устойчивости комплексов с донорными атомами одной и той же группы, расположенными в порядке увеличения порядкового номера. Если устойчивость комплексов меняется в рядах $N > P > As > Sb$, $O > S > Se > Te$, $F > Cl > Br > I$, то ион металла представляет собой жёсткую кислоту Льюиса. Если порядок устойчивости обратный (за исключением 5-й группы; в этом случае порядок $N < P > As > Sb$), то мы имеем дело с мягкими кислотами Льюиса.

К жёстким основаниям по Пирсону относятся F^- , *практически все* лиганды с донорными атомами кислорода, аммиак, гидразин и алифатические амины. К мягким относятся I^- , H^- , CO , CN^- , лиганды с донорными атомами P, As, Sb, S, Se и Te, все углеводородные лиганды, как анионные, так и нейтральные (в том числе координирующиеся по π -типу). Наконец, есть лиганды, занимающие промежуточное положение: $PhNH_2$, py , N_3^- , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , N_2 .

◆ К какому типу лигандов можно отнести NCS^- при координации а) через атом серы, б) через атом азота?

К жёстким кислотам Льюиса относятся катионы щелочных, щёлочноземельных металлов, лантаноидов и актиноидов, непереходных и переходных

ных металлов в высших (или относительно высоких) степенях окисления (электронные конфигурации d^0-d^5). H^+ тоже относится к этой категории. К мягким относятся ионы металлов, образующие так называемый «треугольник Арланда», условные вершины которого приходятся на медь, таллий и платину. Сюда относятся ионы с электронными конфигурациями d^{10} (Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+} , Pt^{3+}) и d^8 (Au^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}). Сюда же относится большинство ионов непереходных металлов в низких степенях окисления (например, Pt^+ , Te^{IV}), а также переходные металлы в низких степенях окисления, координированные лигандами — мягкими основаниями Льюиса, такими как CO , фосфины, цианид. Например, ион Co^{3+} в $Co(CN)_5^{2-}$ или атом железа в $Fe(CO)_4$. К промежуточным кислотам по Пирсону относятся ионы переходных металлов в степенях окисления +2 и +3 с электронной конфигурацией d^6-d^9 .

Принцип Пирсона является самой последней и наиболее всеобъемлющей попыткой классифицировать координационные предпочтения. Ещё Й. Я. Берцелиус (1779–1848 гг.) в начале XIX в. обратил внимание на то, что одни металлы встречаются в земной коре предпочтительно в виде сульфидов (например, Hg в виде HgS), а другие — в виде оксидов (Al , Si в виде силикатов и алюмосиликатов). Два разных ряда относительной устойчивости галогенидных комплексов обратили на себя внимание уже в 30-е гг. XX в., при этом ряд изменения устойчивости $F > Cl > Br > I$ назвали обычным, а ряд $F < Cl < Br < I$ — обращённым. В 1954–1958 гг. Арланд и Чатт распространили представления об обычном и обращённом рядах устойчивости на лиганды с донорными атомами 6-й и 5-й групп. Комплексообразователи, для которых устойчивость комплексов отвечает обычному ряду, получили название «металлы группы А», а дающие обращённый ряд — «металлы группы Б». Металлы группы «Б» по их характерному расположению в Периодической системе получили название «треугольник Арланда». В 1963 г. Пирсон сформулировал свои принципы и предложил классификацию жёстких и мягких кислот и оснований.

Как объяснить такое проявление, выражаясь архаизирующим языком, «избирательного сродства»? Конечно, легко заметить, что взаимодействие типа ЖЖ носит преимущественно ионный характер, а ММ — ковалентный. Отсюда напрашивается вывод о том, что взаимодействие (т. е. энергия координационной связи) МЖ будет меньше по энергии, следовательно, менее выгодно, чем ЖЖ или ММ. Однако это не так. Например, для галогенидов и расчёты, и прямые измерения говорят о том, что энергия связи *всегда* падает при переходе от фторидов к иодидам, в том числе для молекул HgX_2 и AuX . Тем не менее, в водных растворах константы устойчивости галогенидных комплексов $Hg(II)$ и $Au(I)$ *возрастают* при переходе от фтора к йоду (образования фторидных комплексов зафиксировать вообще

невозможно!). Следовательно, необходим более детальный анализ процесса комплексобразования в *растворе*. Рассмотрим реакцию $\text{Hg}^{2+} + 2\text{X}^- = \text{HgX}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Можно посчитать энергию этого взаимодействия в газовой фазе в предположении чисто электростатического взаимодействия ионов (модель ионов как жестких сфер):

X	F	Cl	Br	I
$E_{\text{ион}}, \text{ккал/моль}$	-475	-396	-377	-349

Реальная энергия образования молекул HgX_2 по этой реакции существенно превышает эти величины:

X	F	Cl	Br	I
$E_{\text{ков}}, \text{ккал/моль}$	-624	-605	-600	-593
$\Delta(E_{\text{ков}} - E_{\text{ион}})$	-149	-209	-223	-244
ΔH_{h}	+626	+593	+579	+552
$\Delta H_{\text{компл}}$	+2	-12	-21	-36

Разница $E_{\text{ков}} - E_{\text{ион}}$ может рассматриваться как вклад ковалентной составляющей — т. е., от энергии делокализации электронов при образовании молекулярных орбиталей любого типа — σ , π , обратного донирования. На языке старых поляризационных представлений этой энергии отвечает вклад от поляризации ионов при переходе от слабо поляризуемого фторида к сильно поляризуемому иодиду. Видно, что этот вклад растёт при переходе от фторида (25%) к иодиду (40%). Для теплоты процесса $\text{Hg}^{2+} + 2\text{X}^- = \text{HgX}_2$ в воде получим следующие значения (ккал/моль): +1.7 (F^-), -12.4 (Cl^-), -21.2 (Br^-), -35.8 (I^-). Разность между энергией реакции в газе и в воде может быть представлена в виде алгебраической суммы энтальпий гидратации реагентов: $\Delta H_{\text{h}} = H_{\text{h}}(\text{HgX}_2) - H_{\text{h}}(\text{Hg}^{2+}) - 2H_{\text{h}}(\text{X}^-)$, где H_{h} — энтальпии гидратации реагентов и продуктов. Получается, что изменение энергии гидратации при комплексобразовании сопоставимо с энергетикой образования химических связей. Более того, этот процесс эндотермичен! Это приводит к малым значениям теплот процесса комплексобразования ($\Delta H_{\text{компл.}}$) в растворах, как видно из той же таблицы. Относительный вклад различных факторов можно наглядно отразить на диаграмме, если значения энергий откладывать относительно значений для $\text{X} = \text{F}$. (рис. 36). Из сравнения данных для HgX_2 , $[\text{HgX}_4]^{2-}$, $[\text{AuX}_4]^-$ и HX можно сделать вывод о том, что поведения по типу «Б» можно ожидать тогда, когда рост ковалентной составляющей при переходе от фторидов к иодидам оказывается способным увеличить энергию связывания настолько, что уменьшение энергии связывания при переходе от лёгкого галогена к более тяжёлому с

избытком компенсируется выигрышем за счёт энергии сольватации (дегидратация сильно гидратированного фторид-иона при комплексообразовании менее энергетически выгодна, чем иодид-иона). Поскольку наиболее сильная сольватация анионов наблюдается в протонных растворителях, можно ожидать, что при переходе к апротонным (например, в ДМСО) сфера существования обращённых последовательностей («мягкого» поведения) сузится, поскольку разница в сольватации различных галогенидных ионов будет меньше, чем в воде. Действительно, для Hg^{2+} и Ag^+ в этих растворителях ряд устойчивости выглядит нивелированным: $\text{F} > \text{Cl} \approx \text{Br} \approx \text{I}$. В свою очередь, ион Cd^{2+} (промежуточный тип в воде) ведёт себя как жёсткая кислота в ДМСО, а Zn^{2+} (жёсткий в воде) проявляет ещё более жесткий характер в ДМСО, что выражается в более резком падении констант устойчивости в ряду $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Можно сформулировать следующее правило: при переходе к апротонным растворителям «обращённое» поведение типичных мягких кислот Льюиса нивелируется, кислоты переходного типа проявляют жёсткий характер, а жёсткие кислоты демонстрируют ещё более выраженный ряд устойчивости $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. В газовой фазе *vs* катионы должны вести себя как жёсткие кислоты Льюиса.

2.2. Факторы определяющие устойчивость комплексов в зависимости от природы катиона

Если сравнивать устойчивость комплексов с одинаковыми лигандами для различных центральных ионов, то наблюдаются определённые закономерности. Для ионов непереходных элементов, для ионов переходных элементов, не имеющих d-электронов, и для трёхзарядных ионов лантаноидов (Ln^{3+}) стабильность комплексов возрастает по мере повышения заряда центрального катиона, а в случае одинаковых зарядов катионов — по мере уменьшения ионного радиуса. Эта зависимость хорошо выполняется для монодентатных лигандов, имеющих в качестве донорных атомов F, O и N. Для катионов с почти одинаковыми ионными радиусами устойчивость комплексов изменяется в ряду $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Y}^{3+} < \text{Th}^{4+} < \text{K}^+ < \text{Sr}^{2+} < \text{La}^{3+}$.

Для лантаноидов наблюдается почти линейная зависимость между $\lg K_1$ и обратной величиной ионного радиуса. Для комплексов одной группы имеет место следующий порядок устойчивости: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ra}^{2+}$; $\text{Al}^{3+} > \text{Ga}^{3+} > \text{In}^{3+}$; $\text{Al}^{3+} > \text{Sc}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{La}^{3+}$.

Уже в случае хелатных лигандов появляются нарушения этих закономерностей: для ЭДТА и других полиаминокарбоновых кислот комплексы Ca^{2+} могут быть устойчивее, чем комплексы Mg^{2+} . Это может объясняться

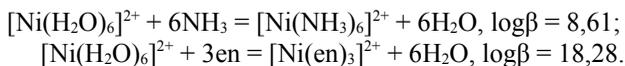
большим значением ΔH гидратации Mg^{2+} (-1910 кДж/моль) по сравнению с Ca^{2+} (-1580 кДж/моль) на фоне того, что вследствие небольшого ионного радиуса Mg^{2+} ($0,86$ Å) аккумуляция пятичленных хелатных циклов вызывает большие стерические напряжения, чем у более подходящего по размеру иона Ca^{2+} .

Среди переходных 3d-элементов радиусы двухзарядных ионов медленно убывают слева направо, а устойчивость образуемых ими комплексов изменяется в ряду: $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$. Эта последовательность называется рядом Ирвинга – Уильямса (Вильямса). Расположение ионов в этом ряду можно объяснить расщеплением d-орбиталей и выигрышем ЭСПЛ (в октаэдрическом поле) для иона Ni^{2+} с электронной конфигурацией d^8 . Ион Cu^{2+} (d^9) за счёт эффекта Яна – Теллера чаще всего образует комплексы с геометрией вытянутого по оси z октаэдра. Дополнительная стабилизация ЭСПЛ за счёт искажения обеспечивает большую устойчивость комплексов Cu^{2+} по сравнению с комплексами Ni^{2+} в большинстве случаев. Ряд Ирвинга – Уильямса справедлив для лигандов с донорными атомами азота и кислорода.

При сравнении степени устойчивости комплексов, имеющих одинаковые центральные ионы, оказалось, что между основностью лиганда (которую можно выразить величиной pK_a) и lgK_1 для большинства лигандов наблюдается практически линейная зависимость. Это означает, что по мере роста pK_a лиганды (основания Льюиса) образуют более стабильные комплексы. В этом смысле протон (H^+) можно рассматривать как характеристичную кислоту Льюиса.

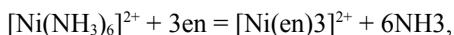
2.3. Хелатный эффект

Под хелатным эффектом подразумевается факт повышенной устойчивости комплексов, содержащих хелатные кольца, по сравнению с аналогичными комплексами, координационная сфера которых не содержит хелатно координированных лигандов. Классическим примером являются комплексы Ni^{2+} с аммиаком и этилендиамином:

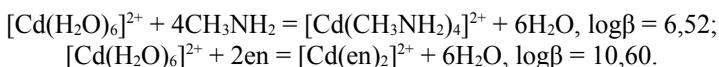


Из соотношений $\Delta G^\circ = -RT \ln\beta$ и $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ следует, что причиной хелатного эффекта может быть как энтальпийный, так и энтропийный фактор. Принято считать, что главную роль играет энтропийный фактор, поскольку при координации этилендиамина общее число свободных моле-

кул в системе возрастает, что вызывает увеличение энтропии (и положительный знак при слагаемом $T\Delta S^\circ$). Однако энтальпийный эффект тоже важен: во-первых, две полярные аминогруппы привязаны друг к другу в этилендиаmine через этиленовый мостик, и неблагоприятное изменение энтальпии, связанное со сближением двух молекул аммиака на близкое расстояние при координации, уже неявно заложено в энергии образования свободного этилендиамина. Во-вторых, по сравнению с аммиаком этилендиамин представляет собой первичный амин. Первичные амины более основны, чем аммиак (из-за положительного индуктивного эффекта алкильных групп), и имеют несколько более сильное поле лигандов. Действительно, если мы рассмотрим следующую реакцию:



для которой $\lg \beta = 9,67$, $\Delta H^\circ = -12,1$ кДж/моль, $-T\Delta S^\circ = 43,0$ кДж/моль, видно, что энтропийный вклад преобладает, а величина энтальпийного вклада практически совпадает с выигрышем в энергии стабилизации полем лигандов при переходе от $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ к $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, оцененной из электронных спектров поглощения ($-11,5$ кДж/моль). Но хелатный эффект наблюдается и в отсутствие энтальпийного вклада, как показывает сравнение термодинамических параметров двух реакций образования амминных комплексов Cd^{2+} (d^{10} , ЭСПЛ = 0):



Метиламин был выбран вместо аммиака для того, чтобы нивелировать разницу в индуктивных эффектах, а следовательно, и в донорных свойствах этилендиамина и монодентатного амина. Для первой реакции $\Delta H^\circ = -57,3$ кДж/моль, $-T\Delta S^\circ = 20,1$ кДж/моль, а для второй $-56,5$ и $-4,2$ кДж/моль соответственно. Ещё более показателен пример реакции: $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + \text{tren} = [\text{Ni}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + 2\text{en}$ ($\lg \beta = 1,88$; $\text{tren} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$), для которой энтальпийный вклад вообще неблагоприятен ($\Delta H^\circ = +13,0$ кДж/моль). Тем не менее, энтропийный вклад ($-T\Delta S^\circ = 23,7$ кДж/моль) перевешивает и обеспечивает замещение лигандов. Неблагоприятный энтальпийный фактор вызван образованием трёх конденсированных пятичленных хелатных циклов, что вызывает пространственное напряжение.

Хелатный эффект наиболее выражен для пятичленных циклов (для большинства ионов металлов) и в меньшей степени для шестичленных циклов (для ионов с наименьшим радиусом, таких как Be^{2+} и B^{3+}). Хелатные циклы с семью звеньями и больше образуются с большим трудом и

обладают меньшей устойчивостью, хотя такие комплексы можно получить с использованием специальных подходов. Четырёх- и трёхчленные хелатные циклы замыкаются с лигандами, в которых донорные атомы жёстко привязаны друг к другу, и их координация не сопровождается изменениями конформации лигандов. Сюда относятся нитрат, карбоксилаты, дитиокарбаматы (R_2NCS_2) и их аналоги с донорными группировками RCS_2 и R_2PS_2 , пероксид O_2^{2-} и дисульфид S_2^{2-} . Образованию хелатов с малыми циклами благоприятствуют большие размеры иона комплексообразователя, поэтому такие комплексы особенно характерны для ионов f-элементов — лантаноидов и актиноидов.

Понять, почему хелатный эффект зависит от радиуса иона можно при рассмотрении стерических напряжений в лиганде, возникающих при координации и замыкании хелатного цикла. В качестве примера рассмотрим алифатические диамины (1,2-этилендиамин и 1,3-пропандиамин), а замыкаемые ими хелатные циклы рассмотрим как аналоги циклопентана и циклогексана, соответственно (рис. 37). Как известно, молекула циклогексана в конформации кресла практически свободна от пространственных напряжений, сохраняя все валентные углы равными $109,5^\circ$, что отвечает геометрическим требованиям sp^3 -гибридных атомов углерода. Следует учесть, что в алифатических аминах как атомы углерода, так и атомы азота имеют sp^3 -гибридизацию. Если в шестичленном цикле заменить одно из CH_2 звеньев на атом металла, то во избежание стерического напряжения два соседних с металлом атома углерода (точнее, азота, если речь идет о хелатном цикле) должны находиться на расстоянии $2,5 \text{ \AA}$. Эта ситуация реализуется при расстояниях $M-N < 2 \text{ \AA}$, в самом идеальном варианте — $1,6 \text{ \AA}$. Система из пяти звеньев может быть аналогичным образом мысленно «произведена» из циклогексанового кольца удалением двух соседних фрагментов CH_2 и формальным их замещением на атом металла. Она требует для сохранения свободной от напряжений конформации, чтобы атомы азота в цикле были удалены друг от друга на $3,0 \text{ \AA}$. Самым благоприятным вариантом в этом случае будет координация к иону металла на расстоянии около $2,5 \text{ \AA}$. Поэтому пятичленные хелатные циклы, образуемые крупным ионом Pb^{2+} , стабильнее, чем те, которые образует меньший по размеру ион Cu^{2+} . Тем не менее даже для Cu^{2+} и других ионов 3d-металлов комплексы с лигандами, образующими пятичленные хелатные циклы, более устойчивы, чем комплексы с шестичленными хелатными циклами. Например, для процесса $[Cu(en)_2]^{2+} + 2pn = [Cu(pn)_2]^{2+} + 2en$ величина $\log \beta$ равна $-2,86$ ($pn = 1,3$ -пропандиамин, $NH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$). Лишь для таких небольших по размеру ионов, как Be^{2+} шестичленные хелатные циклы окажутся более устойчивыми, чем пятичленные.

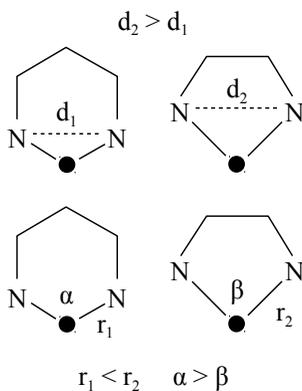


Рис. 37.

Проблема хелатных макроциклов

Принципы, управляющие возможностью образования хелатных макроциклов (начиная с семичленных) были прослежены на примере реакций $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ с диаминами $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ (N-N) начиная с $n = 4$. В качестве растворителя использовался диметилсульфоксид, реакции проводили при температуре 40–80 °С. При этом можно было ожидать образование смеси моно- и биядерных продуктов: $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N-N})]^{3+}$ (искомые комплексы), $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N-N})\text{Cl}]^{2+}$ (комплекс с монодентатно координированным амином, первичный продукт реакции), $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{N-N})\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}]^{4+}$ и $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N-N})_2\text{Co}(\text{en})_2]^{6+}$ (биядерные комплексы с одной и двумя молекулами диамина в мостиковой функции). В случае, когда $n = 2$ и 3, единственным продуктом являются *трис*-хелатные комплексы $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N-N})]^{3+}$. Выход *трис*-хелатных комплексов сильно зависит от величины n . Выходы комплексов с $n = 5-9$ не превышает 1%, а затем начинает медленно расти, достигая максимума (10%) при $n = 15$, а затем снова постепенно снижается. Такое поведение напоминает зависимость выхода циклических кетон в органическом синтезе, получаемых пиролизом ториевых солей дикарбоновых кислот (известный метод Ружички). Это значит, что, как и для органических циклов, главными факторами являются стерические напряжения и энтропийные эффекты. В циклах средних размеров (8–12-членные) стерические напряжения (неблагоприятные искажения валентных углов и трансаннулярные взаимодействия (взаимодействия между непосредственно несвязанными группами, входящими в цикл) понижают стабильность за счёт положительного вклада в ΔH° . Более крупные циклы

свободны от таких напряжений и выход снова растёт. Однако с дальнейшим ростом длины цепи уменьшается вероятность замыкания цикла у одного иона металла, доля мостиковых комплексов возрастает, а *трис*-хелатных — падает. Для повышения выхода используют, как и в синтезе органических макроциклов, метод высокого разбавления. Метод основан на том, что при понижении концентрации реагента вероятность образования мостикового комплекса из $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N-N})\text{Cl}]^{2+}$ падает, в то время как вероятность циклизации в $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N-N})]^{3+}$ остается неизменной. Интересно, что замена части метиленовых групп на атомы кислорода улучшает выходы макроциклических хелатных комплексов: с таким лигандом как $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ комплекс $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N-N})]^{3+}$ с 16-членным циклом образуется с высоким выходом уже при обычных концентрациях.

Интересной серией лигандов являются дифосфины $\text{tBu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}^i\text{Bu}_2$ (P-P). В реакции с $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ или $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$ макроциклические комплексы $[\text{MCl}_2(\text{P-P})]$ образуются только при $n > 9$ и имеют *транс*-конфигурацию. При этом не требуется высокое разбавление. Это поведение лигандов объясняется тем, что очень объёмные *трет*-бутильные группы сильно ограничивают свободное вращение в лиганде и «замораживают» предпочтительную конформацию фрагмента $\text{MPCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ практически такой, какая требуется при образовании *транс*-комплекса. В этом смысле можно говорить о *большой степени преорганизации* $\text{tBu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}^i\text{Bu}_2$ по сравнению с простыми незамещёнными диаминами. Опубликован обзор по макроциклическим хелатам: *Ogino H. J. // Coord. Chem., 1987, 15, 187-217.*

Замыкание хелатных циклов имеет важные *стереохимические* последствия. Достаточно вспомнить, что для комплексов с к. ч. 6 в случае *цис*-бисхелатных и *трис*-хелатных комплексов появляется оптическая изомерия, т. е., возможность существования комплекса в виде пары Δ - и Λ -энантиомеров. Ситуация ещё более усложняется, если циклы являются неплоскими. Рассмотрим комплекс $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$. Он может быть расщеплён на оптические Δ - и Λ -антиподы. При этом в каждом случае индивидуальный цикл MNCCN неплоский, причем его конформация такова, что фрагмент NMN лежит в одной плоскости, а два атома углерода — выше и ниже этой плоскости, причем вектор $\text{C}-\text{C}$ направлен под углом к ней. Такая конформация оказывается хиральной. Если кратчайший проворот для перемещения вектора $\text{C}-\text{C}$ в плоскость MN_2 необходимо совершить по часовой стрелке, конформация обозначается символом λ , а если необходим поворот против часовой стрелки — символом δ . Учитывая, что конформация каждого хелатного цикла может меняться независимо, комплекс $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ может существовать в 8 стереоизомерных формах (4 пары энантиомеров): $\Lambda(\delta\delta\delta)$ и $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$; $\Lambda(\delta\delta\lambda)$ и $\Delta(\lambda\lambda\delta)$; $\Lambda(\delta\lambda\lambda)$ и $\Delta(\lambda\delta\delta)$; $\Lambda(\lambda\lambda\lambda)$ и $\Delta(\delta\delta\delta)$. Каждая форма,

Δ или Λ , должна, таким образом, существовать в виде 4 диастереомеров, не являющихся зеркальными отражениями друг друга и различающимися по энергии. Энергетические различия связаны в первую очередь с разницей в энергии отталкивания атомов водорода групп NH_2 и CH_2 смежных циклов, при этом стерическое напряжение уменьшается в ряду $\Lambda(\delta\delta\delta) > \Lambda(\delta\delta\lambda) > \Lambda(\delta\lambda\lambda) > \Lambda(\lambda\lambda\lambda)$, хотя различия составляют 2–3 кДж/моль. С другой стороны, образование смешанных форм $\delta\delta\lambda$ и $\delta\lambda\lambda$ в три раза более вероятно, чем «чистых» $\delta\delta\delta$ и $\lambda\lambda\lambda$. Поэтому, с учётом энтропийного фактора, устойчивость комплексов в растворе будет изменяться следующим образом: $\Lambda(\delta\delta\lambda) > \Lambda(\delta\delta\delta) \approx \Lambda(\delta\lambda\lambda) \gg \Lambda(\lambda\lambda\lambda)$. Однако в кристаллическом состоянии чаще всего встречается именно $\Lambda(\lambda\lambda\lambda)$ -изомер (и соответственно $\Delta(\delta\delta\delta)$). В данном случае водородные связи и другие *межмолекулярные* взаимодействия перевешивают небольшие различия в энергии *внутримолекулярных* взаимодействий. Об этом следует всегда помнить, и с большой осторожностью привлекать структурные аргументы для объяснения возможных следствий из небольших энергетических различий.

2.4. Макроциклический эффект

Макроциклический эффект (термин предложен в 1969 г. Каббинесом и Маргерумом) описывает повышенную термодинамическую устойчивость макроциклических систем по сравнению с их ациклическими (открытоцепочечными) аналогами. Этот эффект может быть проиллюстрирован на примере термодинамических параметров координации иона Zn^{2+} с двумя тетрадентатными аза-лигандами: ациклическим тетрамином $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, и циклическим лигандом 1,4,8,11-тетраазациклотетрадеканом, который носит тривиальное название «циклам»:

	ациклический тетрамин	циклам
$\log K$	11,25	15,34
$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	44,4	61,9
ΔS° , Дж/(моль·К)	66,5	85,8

Видно, что повышенная устойчивость вызывается комбинацией как энтальпийных, так и энтропийных факторов. Относительный вклад каждого из этих факторов зависит от типа макроцикла. Энтальпийный фактор связан с тем, что макроциклические лиганды являются более жёсткими и требуют меньших энергетических затрат при изменении конформации при комплексобразовании. Можно сказать, что они лучше *преорганизованы*,

чем ациклические лиганды. В некоторых случаях можно даже показать, что, хотя для открытоцепочечных лигандов взаимодействие металл-лиганд может быть сильнее, чем для макроциклических, но энергетические затраты на реорганизацию в «псевдоциклическую» конформацию могут быть столь велики, что не могут компенсироваться благоприятной энергией связывания. Например, в устойчивой конформации пентаглима (открытоцепочечный аналог 18-краун-6) атомы кислорода находятся в *транс*-положении. При переходе пентаглима в «псевдоциклическую» конформацию атомы кислорода располагаются почти в одной плоскости, что вызывает их отталкивание и существенно увеличивает энергию напряжения лиганда. Из этого, кстати, следует, что макроциклический эффект должен уменьшаться при увеличении диэлектрической проницаемости среды, так как уменьшается электростатическое отталкивание в «подготовленной» «псевдоциклической» конформации пентаглима. Этот вывод подтверждается экспериментально.

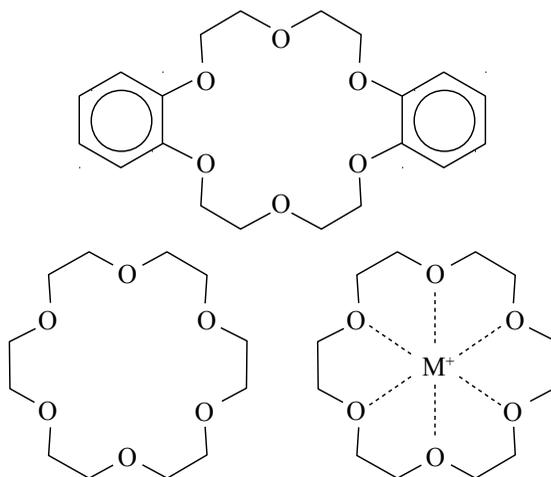


Рис. 38.

Кроме того, макроциклические лиганды часто менее сольватированы, чем их открытоцепочечные аналоги, поэтому меньше энергии теряется при их десольватации, сопровождающей координацию (более благоприятное изменение энергии десольватации). Наконец, не следует забывать о том, что донорные атомы в макроциклах несут на себе несколько большую электронную плотность, чем в открытых лигандах, за счёт положительного индуктивного эффекта заместителей (лиганды более сильного поля).

Энтропийный фактор связан с тем, что макроциклические лиганды более жёсткие, чем ациклические лиганды, поэтому потеря конформационной энтропии при координации будет меньшей, и будет лучше компенсироваться энтропийным выигрышем при общем увеличении числа молекул в системе при комплексообразовании (которое является одинаковой величиной в обоих случаях). Ситуация с оценкой доли энтропийного и энтальпийного вкладов в макроциклический эффект усложняется так называемым *компенсационным эффектом*, который можно описать как компенсацию энтальпийного члена энтропийным. Он вызван тем, что при возрастании энергии взаимодействия катион-лиганд увеличивается жёсткость системы, что вызывает вымораживание некоторых степеней свободы и уменьшение энтропии системы. И наоборот, более «рыхлое» связывание приводит к большей конформационной подвижности лиганда в комплексе и, следовательно, к увеличению энтропии.

При образовании макроциклических комплексов большую роль играют геометрические факторы, в частности, соответствие размера полости макроцикла и размера иона-комплексообразователя. В первых работах по комплексообразованию краун-эфиров (макроциклические полиэфирные лиганды, рис. 38) было сформулировано простое правило для оценки устойчивости металлокомплексов: комплекс тем устойчивее, чем меньше различаются геометрические размеры катиона и полости макроцикла. Было предсказано, что тетрадентатному полиэфиру 12-краун-4 наилучшим образом по размерам соответствует катион Li^+ , пентадентатному 15-краун-5 — ионы Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , а большие по размерам ионы предпочитают 18-краун-6 (K^+ , Rb^+ , Ba^{2+}) и даже 21-краун-7 (Cs^+). Предполагается, что катионы меньшего, по сравнению с оптимальным, размера, будут вызывать сильные изменения в конформации лиганда, заставляя его «обертываться» вокруг катиона для того, чтобы максимизировать электростатическое взаимодействие, а крупные катионы будут координироваться над макроциклом, не будучи способными подойти к донорным атомам на оптимально короткие расстояния (принцип структурного соответствия). Действительно, 18-краун-6 образует комплексы с K^+ , обладающие максимальной прочностью в ряду катионов щелочных металлов. При этом ион калия, действительно, располагается строго в центре макроцикла. Тем не менее, в целом эти упрощенные представления о принципе структурного соответствия оказались неадекватными. Оказалось, например, что ион Li^+ вообще не имеет в большинстве случаев (различные растворители, противоионы) предпочтения к 12-краун-4, образуя, как правило, более стабильные комплексы с 15-краун-5. Ион натрия, в свою очередь, в ацетонитриле действительно предпочитает 15-краун-5, но в воде или метаноле образует более устойчивые комплексы с 18-краун-6. «Предсказуемо» ведут себя

только ионы K^+ , Rb^+ и Cs^+ . Ионы щёлочноземельных металлов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} предпочитают 18-краун-6 в ряду 15-краун-5 – 18-краун-6 – 21-краун-7 – 24-краун-8, причём положение остальных краун-эфиров в этом ряду меняется в зависимости от растворителя. Необходимо признать, что принцип структурного соответствия не учитывает такие факторы, как влияние растворителя, влияние противоиона, а главное, тот факт, что в некомплексованном состоянии краун-эфиры вообще не имеют ни подходящих по размеру полостей, ни сходящихся в одной точке центров связывания. Комплексообразование должно сопровождаться их реорганизацией и десольватацией. Поэтому в общем виде можно утверждать, что вовсе не обязательно будет обеспечен максимальный энергетический выигрыш, если атом металла окажется строго в полости краун-эфира, если учесть затраты на необходимую для этого конформационную перестройку. Случай почти идеального структурного соответствия иона калия и 18-краун-6 — скорее случайное совпадение нескольких факторов, которое было слишком рано принято за закономерность. На самом деле надо учитывать следующие факторы.

- 1) Принцип соответствия. Действительно, гибкий 18-краун-6 имеет достаточно хорошее размерное соответствие со почти со всеми катионами, хотя и оптимален для иона калия.
- 2) Сольватация катионов и лигандов. В ряду $K^+ - Na^+ - Ca^{2+}$ ион K^+ обладает минимальной энергией сольватации, следовательно, для того, чтобы его десольватировать (при координации с краун-эфиром), требуются наименьшие затраты энергии.
- 3) Влияние размера хелатного цикла. Предпочтение крупных по размеру ионов K^+ , Rb^+ и Cs^+ к пятичленным хелатным циклам более выражено, чем у Na^+ и Li^+ . Накопление одних только пятичленных циклов у центрального атома приводит к большим стерическим напряжениям для центральных атомов малого размера, которые предпочитают чередование 5- и 6-членных хелатных циклов. С этой точки зрения «классические» краун-эфиры более подходят для координации сравнительно крупных катионов (K^+ , Rb^+ , Cs^+). Повышенную селективность по отношению к Na^+ и Li^+ лучше обеспечат такие макроциклы как 14-краун-4, содержащий чередующиеся ди- и триметиленовые звенья между атомами кислорода.
- 4) Чрезвычайная конформационная гибкость краун-эфиров. Она объясняет тот факт, что по мере продвижения к очень большим краун-эфиром типа краун-8 или даже краун-10, вновь растёт селективность к ионам калия, причём она увеличивается с размером макроцикла. Это объясняется способностью больших гибких краун-эфиров эффективно укутывать ион калия. Даже «огромный» дибензо-60-краун-20 эффективно связы-

вает K^+ . Для связывания одного иона натрия полость краун-10 слишком велика, однако при этом возможно образование комплекса, в котором *два* иона натрия погружены глубоко в полость. Конформацию полиэфирного макроцикла можно в некоторой степени зафиксировать, если сделать пары атомов углерода, связывающие атомы кислорода, частью ароматической или алициклической структуры, как это имеет место в дибензо- и дициклогескил-краун-эфирах. Конечно, можно наблюдать и чисто электронные эффекты на примере комплексообразования 4'-замещённых производных бензо-15-краун-5: влияние заместителя в бензольном кольце на устойчивость краун-эфиров описывается корреляционным уравнением Гаммета, а при переходе от 4'-нитро к 4'-аминопроизводному устойчивость возрастает в 22 раза.

ГЛАВА 3. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ С УЧАСТЕМ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В данной главе обсуждаются механизмы реакций замещения лигандов и переноса электрона в координационных соединениях. При рассмотрении реакций замещения большое внимание будет уделяться квадратным и октаэдрическим комплексам, для которых имеются большое количество кинетических данных.

3.1. Замещение лигандов: основные понятия

Кинетически инертные и лабильные комплексы

Запишем реакцию замещения лиганда в общем виде:



где X — уходящая группа, Y — входящая группа. Металлокомплексы, для которых реакции замещения протекают со временем полупревращения $t_{1/2} \leq 1$ мин, относятся к *кинетически лабильным*. Если реакция протекает существенно дольше ($t_{1/2} \gg 1$ мин), комплекс является *кинетически инертным*.

Лабильность комплекса по отношению к замещению не связана с его термодинамической стабильностью. Например, энергии гидратации для катионов Cr^{3+} и Fe^{3+} практически равны друг другу, но аква-комплекс $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (d^3) подвергается замещению намного медленнее, чем $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (d^5 , в. с.). Аналогично, комплекс $[Hg(CN)_4]^{2-}$ гораздо быстрее обменивает CN^- на $^{14}CN^-$, чем $[Fe(CN)_6]^{4-}$, хотя общая константа образования комплекса Fe(II) меньше. В ряду $[PtCl_4]^{2-} - [PtBr_4]^{2-} - [PtI_4]^{2-} - [Pt(CN)_4]^{2-}$ величина общей константы неустойчивости падает с 10^{-17} до 10^{-41} , но изотопный обмен с $^{14}CN^-$ для цианидного комплекса протекает за время смешения, в то время как обмен $[PtCl_4]^{2-}$ с $^{36}Cl^-$ имеет период полупревращения 14 часов. Впрочем, иногда лабильность и термодинамическая устойчивость совпадают: комплексы Pd(II) и более лабильны, и менее устойчивы, чем комплексы Pt(II).

На рис. 39 приведён ряд констант скоростей (k) для обмена молекулы воды в первой координационной сфере $[M(H_2O)_x]^{n+}$:



Скорость этой реакции описывается уравнением $v = x k [M(H_2O)_x]^{n+}$.

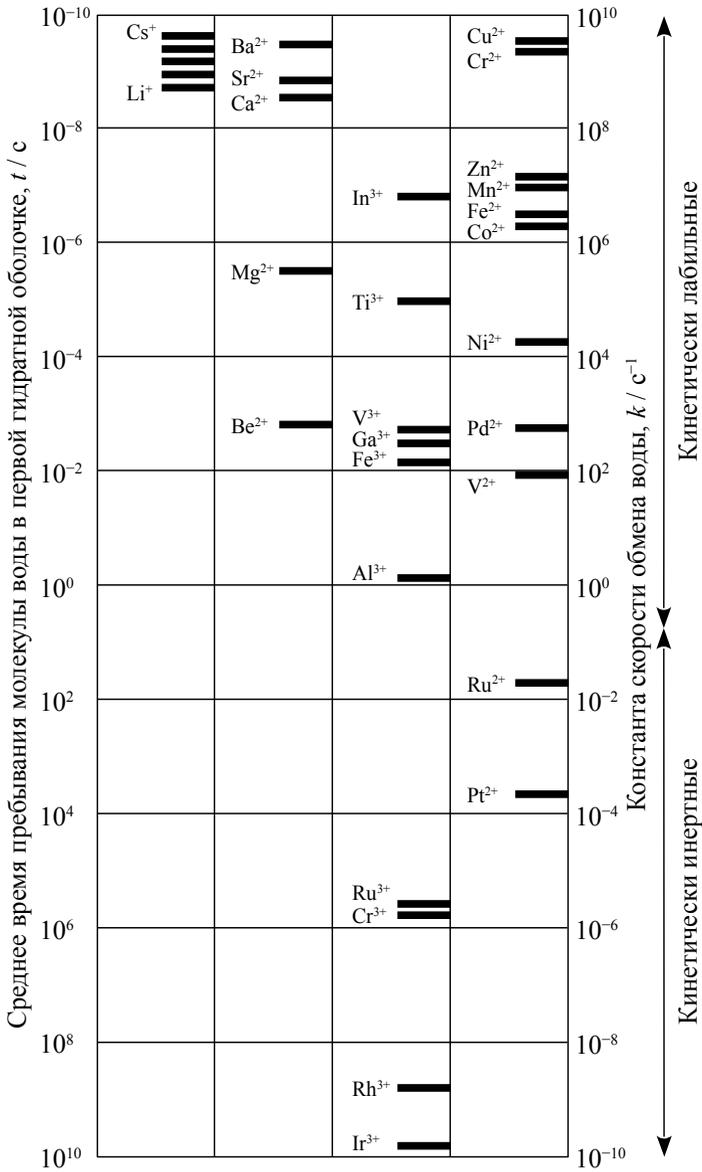


Рис. 39.

Среднее время жизни молекулы воды в первой координационной сфере иона металла определяются как $\tau = 1 / k$. Как видно из рис. 39, комплекс $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ находится в области медленного обмена, в его крайнем пределе с $\tau = 9,1 \cdot 10^9 \text{ с} = 290 \text{ лет}$ (при 298 К). Напротив, ионы щелочных металлов быстрее всех обменивают молекулы воды и находятся в крайней правой стороне. К примеру, для $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_8]^+$ $\tau = 2 \cdot 10^{-10} \text{ с}$. Изменения в лабильности для металлов главных групп могут быть связаны с изменением поверхностной плотности заряда и координационного числа иона металла. Так, скорость обмена воды увеличивается с ростом размера катиона, с ростом его координационного числа и с уменьшением поверхностной плотности заряда.

Скорость обмена воды для ионов металлов 1-й группы возрастает от $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ (наименее лабильный) к $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_8]^+$ (самый лабильный). Для ионов металлов 2-й группы величина k изменяется в пределах от 10^3 с^{-1} для $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ до 10^9 с^{-1} для $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$. Катионы M^{3+} металлов 13-й группы образуют шестиядерные аква-комплексы, и значения k находятся в интервале от 1 с^{-1} для $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ до 10^7 с^{-1} для $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в соответствии с увеличением ионного радиуса с $0,54 \text{ \AA}$ (Al^{3+}) до $0,80 \text{ \AA}$ (In^{3+}). Катионы лантаноидов Ln^{3+} (не показаны на рис. 39) имеют большие размеры, чем ионы M^{3+} 13-й группы, более высокие координационные числа и являются относительно лабильными с $k > 10^7$. Так, для $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$ среднее время жизни составляет $2 \cdot 10^{-10} \text{ с}$, что сравнимо с $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_8]^+$.

Рис. 39 также иллюстрирует, что скорости обмена воды для ионов M^{2+} и M^{3+} металлов d-блока варьируются в широком диапазоне, в гораздо большей степени, чем можно было бы ожидать на основе различий в размере катионов. Как уже было упомянуто, особая кинетическая инертность оболочек d^3 ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) и н. с. d^6 ($[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) может быть объяснена в рамках теории кристаллического поля. Более подробно реакции замещения воды будут рассматриваться в разделе 3.3.

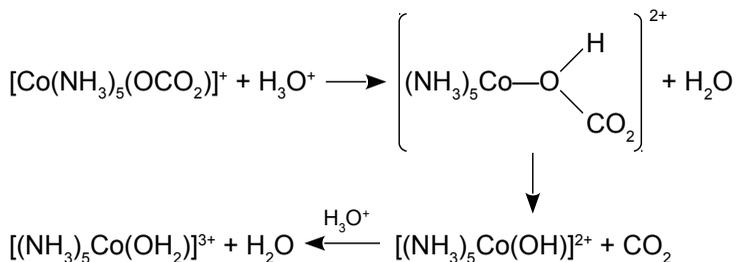
Стехиометрическое уравнение ничего не говорит о механизма реакции

Реальные процессы, происходящие в реакциях, часто не очевидны из стехиометрических уравнений. Например, следующая реакция



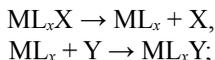
как можно было бы предположить, должна включать прямое замещение координированного карбонатного лиганда CO_3^{2-} молекулой воды. Тем не менее, используя эксперименты с $^{18}\text{O}\text{H}_2$, удалось показать, что все атомы кислорода в аква-комплексе происходят от карбоната. Механизм этой реак-

ции показан на следующей схеме:

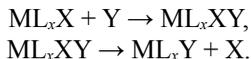


Классификация механизмов замещения

В реакциях замещения лигандов механизмы, в предельных случаях, являются диссоциативными (D), если промежуточное соединение (интермедиат) имеет более низкое координационное число, чем исходный комплекс:



или ассоциативными (A), когда промежуточный комплекс имеет более высокое координационное число:



Механизм D соответствует S_N1-, а A — S_N2-реакциям в органической химии.

Образование промежуточного соединения наблюдается при минимуме энергии Гиббса (рис. 40). Оно может быть зафиксировано и в некоторых случаях выделено. Переходное состояние соответствует максимуму энергии и не может быть выделено.

В реакциях замещения большинства координационных соединений образование связи между металлом и входящей группой Y происходит одновременно с разрывом связи между металлом и уходящей группой X:



Такой механизм называется обменным (I). В обменном механизме уходящая и входящая группы обмениваются синхронно, образуя активирован-

ный комплекс (переходное состояние), но, как правило, не образуя промежуточного соединения. Можно выделить два механизма обмена: диссоциативный (I_d), в котором разрыв связи доминирует над её образованием и ассоциативный обмен (I_a), в котором образование связи доминирует над её разрывом. В механизме I_a скорость реакции показывает зависимость от природы входящей группы. Напротив, в механизме I_d скорость реакции слабо зависит от входящей группы. Обычно достаточно сложно на основе только кинетических данных найти различие между процессами A и I_a , D и I_d , I_a и I_d .

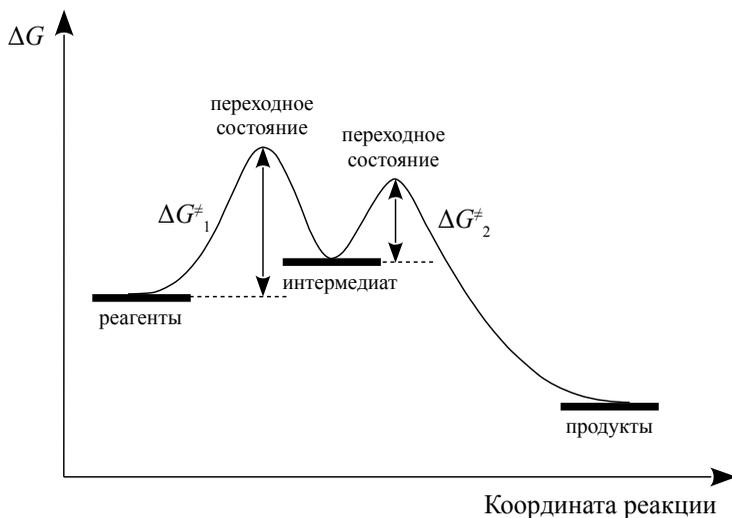


Рис. 40.

Параметры активации

Диаграмма (рис. 40), на которой различаются переходное состояние и промежуточный продукт, также показывает энергию Гиббса активации, ΔG^\ddagger , для каждой стадии. Энтальпии и энтропии активации (ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger), полученные из температурной зависимости констант скоростей, помогают установить механизмы реакций. Следующее уравнение (уравнение Эйринга) показывает взаимосвязь между константой скорости, температурой и параметрами активации:

$$k = \frac{k' T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = \frac{k' T}{h} e^{-\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)}$$

Логарифмированная форма этой зависимости приведена в следующем уравнении:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \ln\left(\frac{k'}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}.$$

Из этого уравнения вытекает, что график зависимости $\ln(k/T)$ от $1/T$ является линейным (график Эйринга), и параметры активации ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger могут быть определены, как показано на рис. 41.

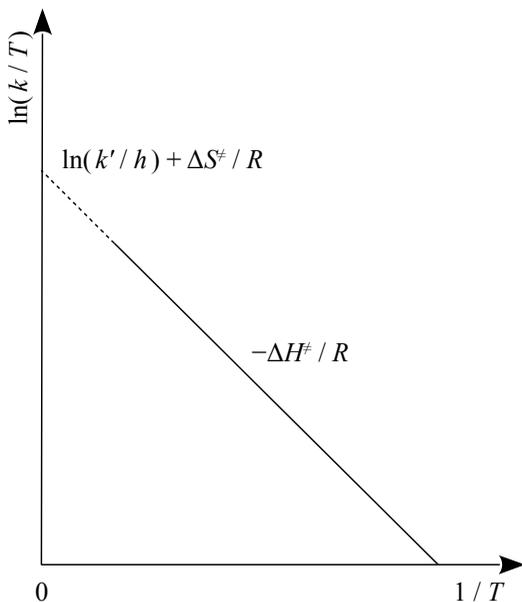


Рис. 41.

Значения ΔS^\ddagger являются полезными для того, чтобы различить ассоциативный и диссоциативный механизмы. Большое отрицательное значение ΔS^\ddagger указывает на ассоциативный механизм, поскольку имеет место уменьшение энтропии за счет ассоциации входящей группы с исходным комплексом. Тем не менее, реорганизация растворителя тоже может привести к отрицательному значению ΔS^\ddagger даже в случае диссоциативного механизма. На практике надёжным индикатором того, протекает ли реакция по ассоциативному пути, может служить лишь большое отрицательное значение ΔS^\ddagger .

Зависимость константы скорости от давления даёт изменение объёма активации ΔV^\ddagger :

$$\frac{d(\ln k)}{dP} = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}$$

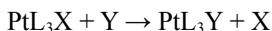
Реакция, в которой переходное состояние имеет больший объём, чем объём исходного состояния, имеет положительное значение ΔV^\ddagger , в то время как отрицательное значение ΔV^\ddagger соответствует тому, что переходное состояние сжато относительно исходного. Знак ΔV^\ddagger позволяет установить механизм реакции более надёжно, чем для энтропии активации. Высокое отрицательное значение ΔV^\ddagger указывает на ассоциативный механизм, а положительное значение свидетельствует о диссоциативном механизме.

3.2. Замещение в квадратных комплексах

Ионы переходных металлов с конфигурацией d^8 (Rh^I , Ir^I , Pt^{II} , Pd^{II} , Au^{III}) образуют квадратные комплексы. Большая часть работ по изучению механизмов реакций замещения в квадратных комплексах относится к комплексам Pt(II), поскольку скорость лигандного замещения для них достаточно низкая, что позволяет изучать кинетику процесса с использованием самых простых методов.

Закон скорости, механизм и транс-эффект

Для реакции



экспериментально наблюдаемый закон скорости

$$v = -\frac{d[PtL_3X]}{dt} = k_1[PtL_3X] + k_2[PtL_3X][Y]$$

указывает на то, что реакция протекает параллельно по двум маршрутам. Если проводить реакцию в условиях псевдо-первого порядка, т. е. когда Y (а также растворитель S) берутся в большом избытке, т. е. $[Y]_t \approx [Y]_0$ и $[S]_t \approx [S]_0$, то уравнение можно переписать в следующей форме:

$$v = -\frac{d[PtL_3X]}{dt} = k_{набл}[PtL_3X], \quad k_{набл} = k_1 + k_2[Y].$$

При выполнении серии экспериментов с различными концентрациями Y (всегда в условиях псевдопервого порядка) можно измерить величины k_1

и k_2 (рис. 42а). На рис. 42б можно видеть, как меняется угол наклона линии, а значит и k_2 , в зависимости от природы входящей группы. Напротив, k_1 не зависит от природы Y, и на графике отрезок, отсекаемый на оси ординат, остается постоянным. Однако он будет меняться при переходе в другие растворители. Вклад каждого из двух слагаемых в общую скорость отражает относительное доминирование одного пути над другим. Слагаемое с k_2 возникает из ассоциативного механизма, включающего атаку PtL_3X входящей группой на лимитирующей стадии. Если Y — хороший нуклеофил, то второе слагаемое доминирует. Слагаемое с k_1 , на первый взгляд, могло бы появиться из-за сопутствующего диссоциативного пути. Тем не менее, экспериментальные данные показывают, что доминирование первого слагаемого над вторым наблюдается при использовании полярных растворителей, а при переходе к неполярным растворителям вклад от k_1 уменьшается. Это говорит об участии растворителя в механизме, и уравнение в полном виде выглядит так:

$$v = -\frac{d[PtL_3X]}{dt} = k_3[PtL_3X][S] + k_2[PtL_3X][Y].$$

Поскольку растворитель находится в огромном избытке и его концентрация не меняется в процессе реакции, то $k_1 = k_3[S]$.

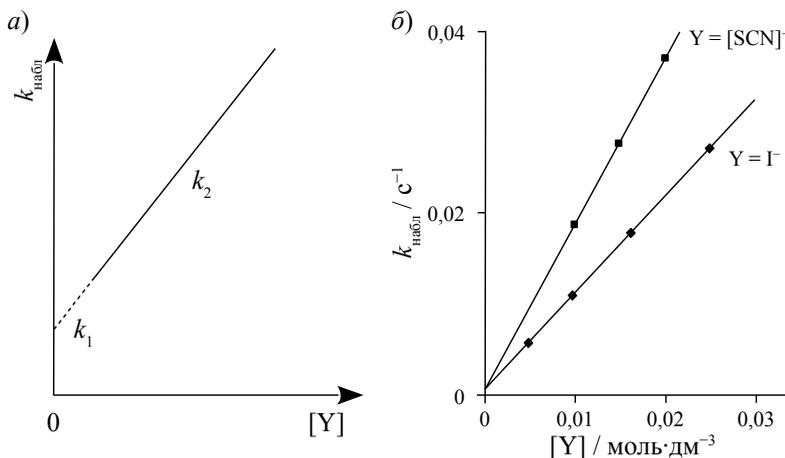
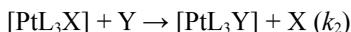
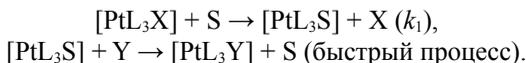


Рис. 42.

Если растворитель является потенциальным лигандом (например, H_2O), он конкурирует с Y в лимитирующей стадии реакции, и X может замещаться как Y , так и S . Замещение S на Y происходит на быстрой стадии (не скорость определяющей и не вносит вклад в выражение для скорости реакции). Два конкурирующих пути, по которым проходит реакция 11, представлены на следующей схеме:



конкурирует с



Например, в реакции $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ с OH^- член k_2 вообще отсутствует, поскольку реакция протекает исключительно по маршруту с промежуточной акваатацией: образовавшийся комплекс $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ (маршрут k_1 , $\text{S} = \text{H}_2\text{O}$) быстро депротонируется OH^- без разрыва связи $\text{Pt}-\text{O}$. Промежуточная акваатация объясняет и наблюдающийся для растворов тетрабромоплатинатов(II) эффект старения: свежеприготовленные растворы менее реакционноспособны, чем приготовленные некоторое время назад, поскольку в последнем случае успевает накопиться реакционноспособный комплекс $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_3]^-$ и вклад от k_2 не играет роли. Поскольку комплекс с растворителем, как правило, напрямую зафиксировать и тем более выделить не удаётся, процесс замещения с его участием получил название *криптосольволиз*.

Ещё одно обстоятельство в пользу того, что оба слагаемых (с k_1 и k_2) отражают ассоциативный механизм, состоит в том, что обе константы скорости уменьшаются с ростом стерических затруднений для Y и L . Таким образом, реакции замещения лигандов в комплексах $\text{Pt}(\text{II})$ протекают по ассоциативному механизму (A или I_a). Случай A предполагает образование настоящего интермедиата с к. ч. 5, который в некоторых случаях можно действительно наблюдать. Отрицательные значения ΔS^\ddagger и ΔV^\ddagger подтверждают это утверждение (таблица 6). Константы скорости для замещения Cl^- на H_2O в комплексах $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ и $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]^+$ имеют близкие значения, что также свидетельствует в пользу ассоциативного механизма, поскольку в случае диссоциативного пути следовало бы ожидать сильной зависимости k от заряда комплекса. Примером стабильного комплекса $\text{Pt}(\text{II})$ с геометрией ТБП служит $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$, а образование тригонально-бипирамидального интермедиата надёжно доказано для реакций $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}(\text{SbR}_3)] + \text{Y} = [\text{Rh}(\text{COD})\text{ClY}] + \text{SbR}_3$.

Таблица 6.

Активационные параметры для реакций замещения в некоторых плоскокватратных комплексах платины(II)

Реакция	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , кДж/ (моль·К)	ΔV^\ddagger , см ³ /моль
$[\text{Pt}(\text{dien})\text{Cl}]^+ + \text{H}_2\text{O}$	+84	-63	-10
$[\text{Pt}(\text{dien})\text{Cl}]^+ + \text{N}_3^-$	+65	-71	-8,5
<i>транс</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2] + \text{py}$	+14	-25	-14
<i>транс</i> - $[\text{PtCl}(\text{NO}_2)(\text{py})_2] + \text{py}$	+12	-24	-9

Для большинства случаев замещение при Pt(II) протекает с сохранением геометрии комплекса: входящая группа занимает то же координационное место, что и уходящая группа. Механизмы A и I_a включают пятикоординационный промежуточный продукт или активированный комплекс (переходное состояние). Поскольку разница в энергии между различными формами с к. ч. = 5 (КП и ТБП) мала, то можно ожидать их лёгкую перегруппировку друг в друга, если только это не затруднено стерически (A и I_a) или время жизни активированного комплекса крайне мало (I_a). Сохранение геометрии может быть представлено, как показано на рис. 43.

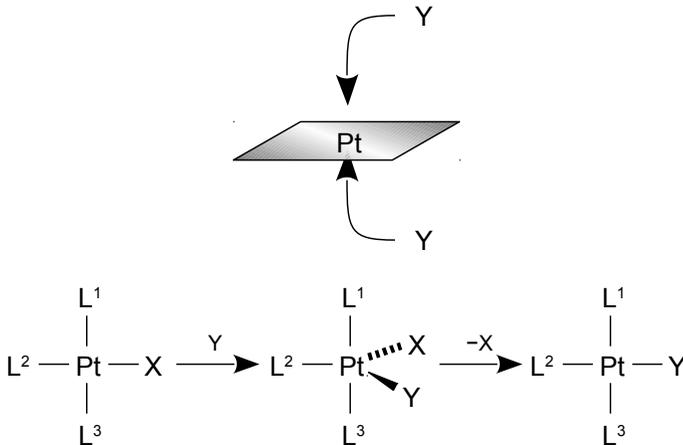
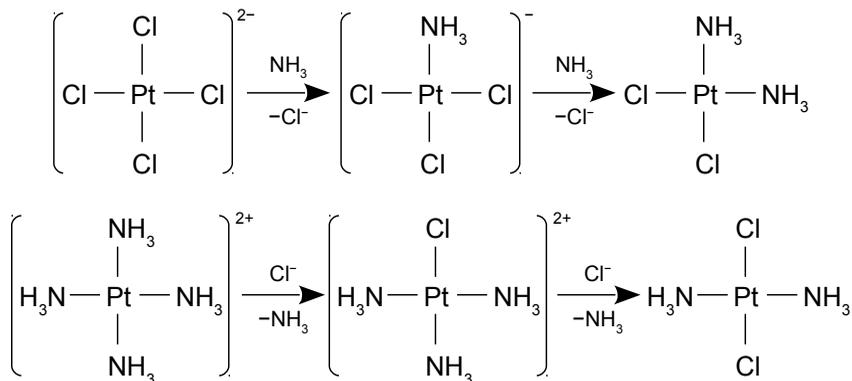


Рис. 43.

Лёгкость замещения уходящей группы в квадратных комплексах определяется природой лиганда, находящегося в *транс*-положении по отноше-

нию к ней. Этот эффект называется транс-эффектом и является кинетическим по своему происхождению. Следующие иллюстрируют транс-эффект в действии — *цис*- и *транс*-[PtCl₂(NH₃)₂] могут быть получены разными способами:



Один из факторов, который вносит вклад в транс-эффект — транс-влияние, проявляющееся в большем ослаблении связи в *транс*-положении к одному из лигандов в исходном комплексе (термодинамический фактор). Второй, кинетический фактор, состоит в конкуренции за π -электронную плотность в пятикоординационном переходном состоянии или интермедиате, как показано на рис. 45, где изображены лиганд L^2 , находящейся в *транс*-положении по отношению к уходящей группе; X в исходном комплексе, который также находится в *транс*-положении по отношению к входящей группе; Y в конечном комплексе. Эти три лиганда и металлический центр могут иметь единую π -систему только если они все лежат в одной (экваториальной) плоскости. Это π -связывание делает тригонально-бипиримидальную геометрию более предпочтительной, чем квадратно-пирамидальную. Если лиганд L^2 является сильным π -акцептором, он будет стабилизировать переходное состояние, оттягивая на себя электронную плотность, которую донирует входящий нуклеофил на металлический центр и облегчая тем самым замещение уходящей группы в *транс*-положении. Основной ряд транс-эффекта (ряд способности лигандов вызывать *транс*-замещение) охватывает диапазон скоростей порядка 10^6 : $\text{H}_2\text{O} \approx \text{OH}^- \approx \text{NH}_3 \approx \text{py} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- \approx \text{NO}_2^- < \text{Ph}^- < \text{Me}^- < \text{PR}_3 \approx \text{H}^- \ll \text{CO} \approx \text{CN}^- \approx \text{C}_2\text{H}_4$.

На экспериментальные скорости замещения влияют как транс-влияние в основном состоянии, так и кинетический транс-эффект. Определить относительный вклад от каждого из этих факторов в отдельности довольно сложно, поскольку между относительными величинами транс-влияния и транс-эффекта нет близкой связи. Тем не менее, π -связывание помогает

объяснить очень сильное транс-влияние и транс-эффект CO, CN⁻ и этилена.

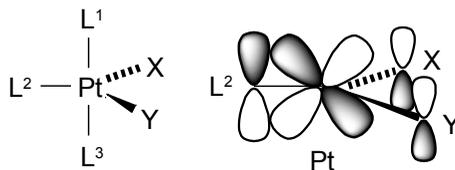
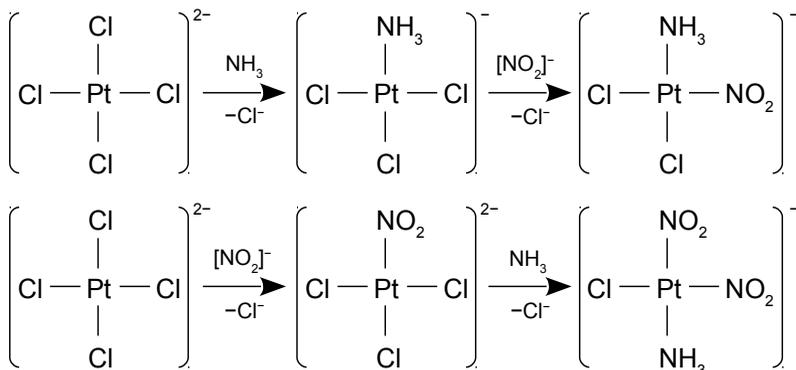


Рис. 45.

Транс-эффект полезен при разработке методов синтеза индивидуальных изомеров комплексов Pt(II), например, для селективного получения *цис*- и *транс*-изомеров комплексов [PtCl₂(NH₃)₂] и [PtCl₂(NH₃)(NO₂)]⁻:



При этом следует учитывать не только транс-эффект, но и лёгкость ухода заместителей; в частности, галогениды уходят из координационной сферы легче, чем амины.

В заключение можно отметить, что существует также и *цис*-эффект, но он проявляется в гораздо меньшей степени, чем транс-эффект. *Цис*-эффект проявляется в том, что скорость замещения Cl⁻ на NH₃ в [PtCl₄]²⁻ оказалась меньше, чем в [Pt(NH₃)Cl₃]⁻. По величине *цис*-эффекта лиганды располагаются в следующий ряд: C₂H₄ < Cl⁻ < NH₃ < py < O=S(CH₃)₂. В отличие от транс-эффекта, *цис*-эффект чувствителен к стерическим факторам. В то время как транс-эффект обеспечивает различия в скорости на 9 порядков, «размах» *цис*-эффекта обычно не превышает двух порядков. Концепция транс-эффекта (в отечественной литературе исторически называемая тео-

рией транс-влияния) была сформулирован И. И. Черняевым в 1926 г., а цис-эффект — А. А. Гринбергом и Ю. Н. Кукушкиным в 1957 г. Подробно эти эффекты рассмотрены в монографии: Кукушкин Ю. Н., Бобоходжаев Р. И. Закономерность транс-влияния И.И. Черняева, Москва, «Наука», 1977.

❖ Используя транс-эффект, объясните следующие эмпирические правила замещения лигандов в комплексах Pt(II).

1) Правило Иергенсена: в реакции с HCl или X⁻ (X = Br, I) комплексы [PtL₄]²⁺ (L = NH₃, RNH₂, py, N₂H₄, NH₂OH) образуют *транс*-[PtL₂X₂].

2) Правило Пейроне: при действии аминов на комплексы [PtX₄]²⁻ образуются *цис*-[PtL₂X₂].

3) Правило Курнакова: комплексы *цис*-[PtL₂X₂] в реакции с тиомочевинной превращаются в [Pt(SC(NH₂)₂)₄]²⁺, а *транс*-[PtL₂X₂] — в [Pt(SC(NH₂)₂)₂X₂] (какой изомер модно ожидать?).

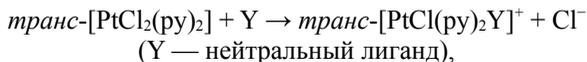
❖ Предскажите строение продукта реакции [Pd(NH₃)₄]I₂ = [Pd(NH₃)₂I₂] + 2NH₃.

Нуклеофильность лиганда

Нуклеофильность лиганда показывает, как скорость реакции замещения зависит от природы входящей группы. Для большинства реакций комплексов Pt(II) константа скорости k_2 увеличивается в порядке: F⁻ < H₂O < NH₃ ≈ Cl⁻ < py < Br⁻ < I⁻ < CN⁻ < PR₃; PR₃ > AsR₃ > SbR₃ > NR₃. Этот ряд называется рядом нуклеофильности для замещения при квадратном центре Pt(II). Этот порядок согласуется с тем, что Pt(II) является мягким металлическим центром и предпочитает мягкие основания Льюиса. Параметр нуклеофильности, n_{Pt} , определяется из следующего уравнения:

$$n_{Pt} = \lg(k_2 / k_2') = \lg k_2 - \lg k_2',$$

где k_2' — константа скорости для реакции



когда Y = MeOH (т. е. для Y = MeOH, $n_{Pt} = 0$).

Значения n_{Pt} варьируются в широком пределе (см. таблицу 7) и показывают зависимость скорости замещения от нуклеофильности входящей группы. Стоит не путать понятия параметр нуклеофильности (кинетический параметр) и основность нуклеофила (термодинамический параметр).

Между $\lg k_2$ и n_{Pt} существует линейная зависимость, как показано на рис. 46. Отрезок, отсекаемый этой линией на оси $\lg k_2$, соответствует значению $\lg k_2'$, а наклон линии — величине дифференциального фактора нуклеофильности (фактор нуклеофильной избирательности), s : $\lg k_2 = s(n_{Pt}) + \lg k_2'$.

Таблица 7.

Значения параметр нуклеофильности n_{Pt} для входящего лиганда Y

Лиганд	Cl^-	NH_3	py	Br^-	I^-	CN^-	PPh_3
n_{Pt}	3,04	3,07	3,19	4,18	5,46	7,14	8,93

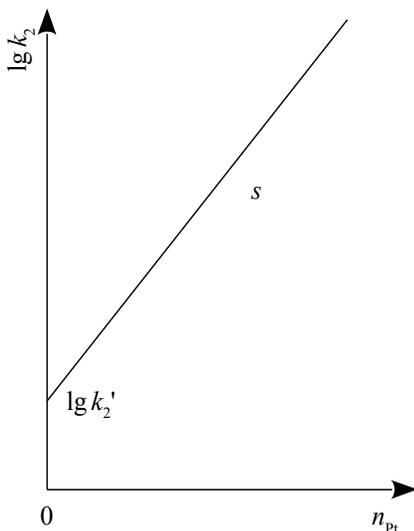


Рис. 46.

В отличие от n_{Pt} , который меняется в зависимости от Y, дифференциальный фактор s является постоянной величиной для конкретного комплекса (см. таблицу 8). Относительно небольшое значение s для $[Pt(dien)(H_2O)]^{2+}$ указывает на то, что этот комплекс в меньшей степени различает природу входящих лигандов и является наиболее реакционноспособным в сравнении с другими комплексами из таблицы, что согласуется с тем, что вода является хорошей уходящей группой. Таким образом, фактор s является характеристикой данного квадратного комплекса Pt(II) и показывает, насколько чувствителен комплекс к изменению нуклеофильности входящей группы. *Транс*-комплексы обычно обладают большей избира-

тельностью, чем *цис*-комплексы.

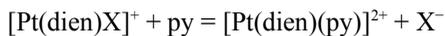
Таблица 8.

Значения дифференциального фактора нуклеофильности s для некоторых плоскоквдратных комплексов платины(II)

Комплекс	s
<i>транс</i> -[PtCl ₂ (PEt ₃) ₂]	1,43
<i>транс</i> -[PtCl ₂ (AsEt ₃) ₂]	1,25
<i>транс</i> -[PtCl ₂ (py) ₂]	1,0
[PtCl ₂ (en) ₂]	0,64
[PtBr(dien)] ⁺	0,75
[PtCl(dien)] ⁺	0,65
[Pt(dien)(OH ₂) ²⁺	0,44

Влияние уходящей группы

На примере изучения кинетики реакции



показано, что при переходе от $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ к CN^- величина k_2 падает на 5 порядков, что говорит о том, что разрыхление связи с уходящим лигандом тоже вносит вклад в переходное состояние. По относительной скорости замещения в этой реакции лиганды могут быть выстроены в ряд CN^- , $\text{CO} < \text{PR}_3 < \text{H}^- < \text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NO}_3^-$.

Реакции замещения в плоскоквдратных комплексах других металлов протекают по аналогичному механизму, при этом скорость замещения, как правило, падает в ряду $\text{Ni} > \text{Pd} > \text{Pt}$. Комплексы Au(III) также более лабильны, чем комплексы Pt(II), но все особенности реакций замещения, характерные для Pt(II), наблюдаются и для Au(III). Образование интермедиата с к. ч. 5 также является скоростью лимитирующей стадией, наблюдается явление криптосольволиза, а нуклеофильная избирательность для $[\text{AuCl}_4]^-$ даже выше, чем для $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Более высокая избирательность свидетельствует о более высокой степени связывания входящей группы для Au(III) по сравнению с Pt(II). При этом последовательность нуклеофилов сохраняется: для реакции $[\text{Au}(\text{dien}-\text{H})\text{Cl}]^+ + \text{Y}^-$ скорость реакции уменьшается в ряду: $\text{I}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{N}_3^- > \text{OH}^-$. Транс-эффект в комплексах Au изучен слабо, поскольку комплексы золота более лабильны, чем комплексы

платины, и получить пары изомеров для них не удаётся. Одним из немногих примеров является очень быстрое замещение хлорид-иона на пиридин в $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_3]$ — настолько быстрое, что не может быть изучено даже методом остановленной струи, в то время как замещение в $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{AuCl}_3(\text{py})]$, $[\text{Au}(\text{SR}_2)\text{Cl}_3]$ можно изучать методами классической кинетики. В данном случае лабилизация хлорид-иона обусловлена сильным транс-влиянием трифенилфосфина, поскольку связь Au–Cl в *транс*-положении к фосфору значительно длиннее, чем две другие связи Au–Cl. В этом случае налицо дестабилизация основного состояния и возможна стабилизация переходного состояния. В целом можно предположить, что как образование, так и разрыв связи в переходном состоянии протекают для Au(III) в большей степени, чем для Pt(II), и механизм замещения ближе к классическому I-типу.

◆ Для реакций замещения $[\text{AuL}_3\text{Cl}]^+ + \text{Br}^- = [\text{AuL}_3\text{Br}]^+ + \text{Cl}^-$ величины k_2 уменьшаются в последовательности $\text{L}_3 = \text{dien-H} > \text{Me}_2\text{dien-H} > \text{Me}_4\text{dien-H} > \text{Et}_2\text{dien-H} > \text{Et}_4\text{dien-H}$. Объясните наблюдаемый порядок и предскажите, как должны меняться величины k_1 при диссоциативном и ассоциативном механизме соответственно.

Образование интермедиатов с к. ч. 3 (T-образная геометрия) всё же может наблюдаться в ряде случаев. Так, показано, что в комплексе Уилкинсона $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ перераспределение трифенилфосфиновых лигандов в координационной сфере протекает через стереохимически нежесткий T-образный интермедиат $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$. Аналогично, восстановительное элиминирование этана из $[(\text{CH}_3)_3\text{AuPPh}_3]$ с образованием $[\text{CH}_3\text{AuPPh}_3]$ включает отщепление трифенилфосфина и образование T-образной молекулы триметилзолота в качестве интермедиата.

Цис-транс-изомеризация плоскоквадратных комплексов в твердом теле протекает без разрыва химических связей через тетраэдрическое переходное состояние (рис. 47). В ряду Ni(II) – Pd(II) – Pt(II) это состояние по энергии ниже всего лежит для никеля, поэтому для этого металла, как правило, существует только один, термодинамически устойчивый изомер, поскольку изомеризация протекает практически мгновенно. Именно высокий барьер активации, связанный с переходом в тетраэдрическое переходное состояние, делает возможным существование *цис*- и *транс*-изомеров, которые придают такую индивидуальность химии платины. Для Pd(II) и Pt(II) изомеризация комплексов состава $[\text{MX}_2\text{A}_2]$ (A = амин) происходит в направлении образования соединений, в которых нейтральный лиганд (амин) располагается против лиганда с наименьшим *транс*-влиянием.

Впервые этот процесс наблюдал А. В. Николаев в 1938 г. при нагревании *цис*- [Pt(NH₃)₂Cl₂], который переходит в термодинамически более стабильный *транс*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]. ΔG° этого процесса составляет -12 кДж/моль. В случае *бис*-фосфиновых комплексов фосфины, лиганды с наибольшим *транс*-влиянием, наоборот, становятся в *транс*-положение друг к другу (направление изомеризации *цис* \rightarrow *транс*), а для *бис*-тиоэфирных комплексов [Pt(SR₂)₂X₂] возможны как *цис* \rightarrow *транс*, так и обратные переходы. При этом комплексы [Pd(SR₂)₂X₂] могут быть выделены только в *транс*-форме.

◆ Предскажите направление изомеризации [Pt(CO)ACl₂].

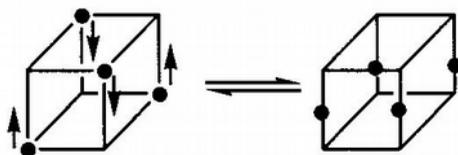


Рис. 47.

3.3. Замещение и рацемизация в октаэдрических комплексах

Большинство исследованных механизмов замещения в октаэдрических комплексах металлов относятся к классическим Вернеровским комплексам, среди которых наиболее изучены производные Cr(III) (d³) и низкоспиновые комплексы Co(III) (d⁶). Эти комплексы являются кинетически инертными, поэтому реакции замещения протекают медленно и доступны для изучения методами классической кинетики без специальной аппаратуры. Rh(III) и Ir(III) ещё более инертны, а большинство комплексов других переходных металлов — лабильны. Универсального механизма, описывающего замещение в октаэдрических комплексах, не существует, а интерпретация кинетических данных требует большой тщательности и осторожности.

Обмен воды

Обмен координированной воды на H₂(¹⁷O) исследовался для большой серии комплексов типа [M(H₂O)₆]ⁿ⁺ (Co³⁺ отсутствует в этой серии из-за его неустойчивости в водном растворе). Реакция изотопного обмена



где M — металл s-, p-, d-блока, может быть изучена с помощью ¹⁷O ЯМР

спектроскопии, что позволяет определить константу скорости (рис. 39). Как было отмечено в разделе 3.1, для ионов металлов M^{2+} и M^{3+} d-блока кинетические данные для этой реакции указывают на связь между константой скорости и электронной конфигурацией металла. В таблице 9 приведены объёмы активации для некоторых ионов. Изменение значений ΔV^\ddagger от отрицательных к положительным говорит о переходе от ассоциативного к диссоциативному механизму и показывает, что образование связи становится менее важным (а разрыв связи, напротив, более важным) при переходе от конфигурации d^3 к d^8 . Для ионов M^{3+} значения ΔV^\ddagger предполагают ассоциативный механизм. Ассоциативный процесс является характерным для металлов второго и третьего переходных рядов, что находится в соответствии с тем, что большие по размеру катионы облегчают вхождение дополнительного лиганда в координационную сферу.

Таблица 9.

Значения объёмов активации для реакции обмена воды

Ион	Высокоспиновая конфигурация	ΔV^\ddagger , см ³ /моль
V^{2+}	d^3	-4,1
Mn^{2+}	d^5	-5,4
Fe^{2+}	d^6	+3,7
Co^{2+}	d^7	+6,1
Ni^{2+}	d^8	+7,2
Ti^{3+}	d^1	-12,1
V^{3+}	d^2	-8,9
Cr^{3+}	d^3	-9,6
Fe^{3+}	d^5	-5,4

Константы скорости первого порядка k для реакции обмена воды очень сильно варьируют в ряду 3d-металлов (все комплексы высокоспиновые). Можно выделить несколько характерных случаев: комплексы Cr^{2+} (d^4) и Cu^{2+} (d^9) — кинетически лабильные ($k \geq 10^9$ с⁻¹); Cr^{3+} (d^3) образует кинетически инертные комплексы ($k \approx 10^{-6}$ с⁻¹); Mn^{2+} (d^5), Fe^{2+} (d^6), Co^{2+} (d^7) и Ni^{2+} (d^8) образуют лабильные ($k \approx 10^4$ – 10^7 с⁻¹) комплексы; V^{2+} (d^3) имеет $k \approx 10^2$ с⁻¹ и образует менее лабильные комплексы, чем другие двухзарядные катионы.

Хотя некоторые из этих тенденций можно отнести к эффекту стабилизации энергии кристаллическим полем, как рассматривается ниже, заряд

иона также важен, к примеру, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($k = 2,1 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$) более лабилен, чем $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($k = 1,6 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$), хотя оба имеют высокоспиновую конфигурацию d^5 .

Таким образом, скорости обмена воды в высокоспиновых шестиядерных аква-комплексах лежат в следующей последовательности: $\text{V}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cr}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$, $\text{Cr}^{3+} \ll \text{Fe}^{3+} < \text{V}^{3+} < \text{Ti}^{3+}$.

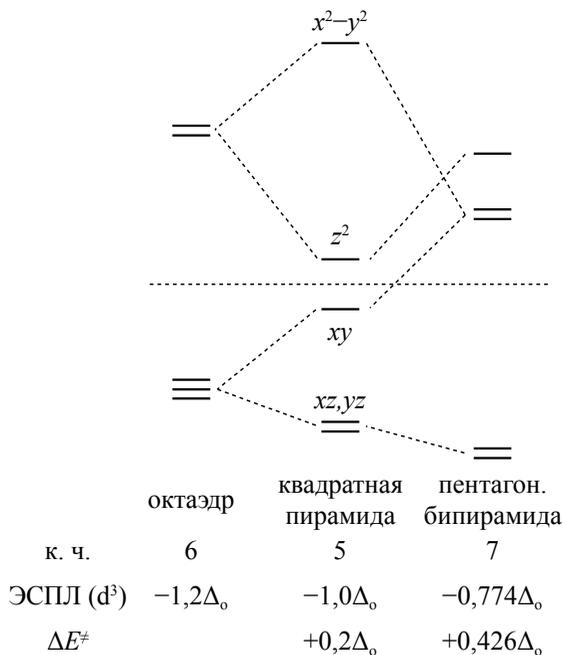


Рис. 48.

Для серии ионов одинакового заряда и примерно одинакового размера, подвергающихся одной и той же реакции по одному и тому же механизму, можно справедливо предположить, что частоты столкновения и значения ΔS^\ddagger будут примерно равны, а изменения в скорости будут обусловлены только различиями в ΔH^\ddagger . Для ионов одинакового заряда и близкого радиуса различия ΔH^\ddagger возникают из-за проигрыша или выигрыша в энергии стабилизации полем лиганда при переходе от исходного комплекса к переходному состоянию: уменьшение энергии стабилизации означает увеличение энергии активации реакции и отсюда уменьшение её скорости. Расщепление d -орбиталей зависит от геометрии исходного комплекса и пере-

ходного состояния, и мы можем, используя простую модель, вычислить изменение энергии стабилизации при образовании переходного состояния (рис. 48). При этом делаются некоторые необоснованные допущения, (например, длины связи M–L принимаются как постоянная величина в исходном и переходном состоянии), но результаты этих расчетов качественно согласуются с экспериментальными данными. В таблице 10 приведены результаты расчетов для высокоспиновых октаэдрических комплексов M^{2+} , переходящих либо в пяти-, либо в семикоординатные переходные состояния, что даёт модели для двух процессов: диссоциативного и ассоциативного. Становится понятной особенная кинетическая инертность комплексов с электронными конфигурациями d^3 и низкоспиновых комплексов с электронной конфигурацией d^6 . Особенная лабильность Cr^{2+} и Cu^{2+} может быть связана с Ян – Теллерским искажением, что приводит к слабо связанным, легко обменивающимся аксиальным лигандам.

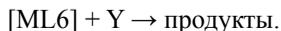
Таблица 10.

Изменения ЭСПЛ при переходе высокоспинового октаэдрического комплекса в квадратно-пирамидальное или пентагонально-бипирамидальное переходное состояние

Ион металла	d^n	$\Delta E^\ddagger / \Delta_o$	
		квадратная пирамида	пентагональная бипирамида
Sc^{2+}	d^1	+0,06	+0,13
Ti^{2+}	d^2	+0,11	+0,26
V^{2+}	d^3	-0,20	-0,43
Cr^{2+}	d^4	+0,31	-0,11
Mn^{2+}	d^5	0	0
Fe^{2+}	d^6	+0,06	+0,13
Co^{2+}	d^7	+0,11	+0,26
Ni^{2+}	d^8	-0,20	-0,43
Cu^{2+}	d^9	+0,31	-0,11
Zn^{2+}	d^{10}	0	0

Механизм Эйгена – Уилкинса

Замещение воды — всегда более быстрый процесс, чем процесс замещения с другими входящими лигандами. Рассмотрим теперь реакцию для произвольного лиганда Y:



Механизм процесса, *a priori*, может быть как ассоциативным (A или I_a) так и диссоциативным (D или I_d), и не так просто установить разницу между ними лишь на основании выражений для кинетических уравнений для скоростей реакции. Ассоциативный механизм включает семикоординиционный интермедиат или переходное состояние и имеет большие стерические препятствия, чем диссоциативный механизм. Несмотря на это, значения объемов активации иногда свидетельствуют в пользу ассоциативного механизма. Тем не менее, для большинства реакций лигандного замещения в октаэдрических комплексах ионов 3d-металлов экспериментальные данные подтверждают диссоциативный механизм. Для процесса, описываемого указанным уравнением наблюдаются два лимитирующих события:

- при высоких концентрациях Y скорость замещения не зависит от Y, что формально указывает на диссоциативный механизм;
- при низких концентрациях Y скорость реакции зависит от Y и ML₆, что формально подтверждает ассоциативный механизм.

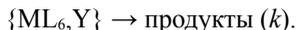
Эти два противоположных факта объясняются механизмом Эйгена – Уилкинса. Механизм Эйгена – Уилкинса подразумевает две стадии. На первой (равновесной) быстрой стадии образуется переходный комплекс в результате столкновения субстрата и входящего лиганда. После этого следует потеря уходящей группы на лимитирующей стадии.

Применительно к данной реакции на первой стадии ML₆ и Y образуют слабосвязанный переходный комплекс:



Образование переходного комплекса {ML₆, Y} и обратная реакция его распада на исходные реагенты протекают намного быстрее, чем распад {ML₆, Y} на конечные продукты реакции. Таким образом, образование {ML₆, Y} можно рассматривать как предравновесие. Константа равновесия K_E иногда может быть определена экспериментально, но обычно оценивается из теоретических моделей, основанных на электростатическом взаимодействии без образования или разрыва химических связей. Простой моделью является уравнение Фуосса – Эйгена: $K_E = (4\pi a^3/3) \cdot N_a \cdot e^{-U/RT}$, где

a — расстояние между ионами, U — кулоновская энергия, N_a — число Авогадро. Лимитирующая стадия в этом механизме:



Общий закон скорости описывается уравнением:

$$v = k [\{ML_6, Y\}].$$

Концентрация ассоциата $\{ML_6, Y\}$ не может быть измерена напрямую, и мы должны использовать оценочное значение K_E , связанное с $[\{ML_6, Y\}]$ по уравнению:

$$K_E = \frac{[\{ML_6, Y\}]}{[ML_6][Y]}.$$

Общая концентрация ML_6 и $\{ML_6, Y\}$ — это начальная концентрация исходного комплекса. Таким образом, получаем уравнение

$$\begin{aligned} [M]_{\text{общ}} &= [ML_6] + [\{ML_6, Y\}], \\ [M]_{\text{общ}} &= [ML_6] + K_E[ML_6][Y] = [ML_6](1 + K_E[Y]), \end{aligned}$$

из которого вычисляется $[ML_6]$:

$$[ML_6] = \frac{[M]_{\text{общ}}}{1 + K_E[Y]}.$$

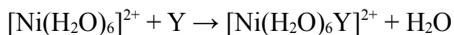
Выражение для скорости теперь можно переписать так:

$$v = \frac{k K_E [M]_{\text{общ}} [Y]}{1 + K_E [Y]}.$$

При низких концентрациях Y $K_E[Y] \ll 1$. Тогда получаем уравнение скорости реакции второго порядка:

$$v = k K_E [M]_{\text{общ}} [Y] = k_{\text{набл}} [M]_{\text{общ}} [Y].$$

Поскольку $k_{\text{набл}}$ может быть измерена экспериментально, а K_E может быть оценена теоретически, мы можем определить константу скорости k . В таблице 11 приведены значения k для реакции



для разных входящих лигандов Y. Как видно, значения k не существенно меняются в зависимости от нуклеофильности входящей группы, что свидетельствует о механизме I_d . При ассоциативном механизме скорость реакции должна более сильно зависеть от природы Y, как было показано на примере плоскоквадратных комплексов.

Таблица 11.

Значения константы скорости k в реакции замещения воды на другой лиганд Y в комплексе $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

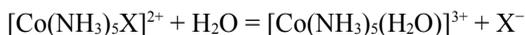
Входящий лиганд, Y	NH_3	py	$[\text{MeCO}_2]^-$	F^-	SCN^-
$k \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$	3	3	3	0,8	0,6

Замещение незаряженного лиганда на анионный называется анацией, процесс замещения лигандов на воду — акваатацией. При высоких концентрациях Y (например, если Y — растворитель) $K_E[\text{Y}] \gg 1$ и мы получаем уравнение скорости первого порядка:

$$v = k [\text{M}]_{\text{общ}},$$

в котором зависимость от Y отсутствует. В этом случае значение k может быть получено экспериментально ($k_{\text{набл}} = k$).

Рассмотрим теперь другие экспериментальные доказательства диссоциативного (D или I_d) механизма. Скорость лигандного замещения обычно зависит от природы уходящей группы. Для реакции



скорость замещения увеличивается в следующем порядке в зависимости от X: $\text{OH}^- < \text{NH}_3 \approx \text{NCS}^- < \text{CH}_3\text{CO}_2^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{NO}_3^-$. Эта тенденция в целом коррелирует с прочностью связи M–X (чем прочнее связь, тем меньше скорость реакции) и находится в соответствии с тем, что лимитирующая стадия включает разрыв связи M–X. График зависимости $\lg k$ от $\lg K$ для реакции замещения в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ является линейным (рис. 49). Уравнения $\Delta G^\ddagger \propto -\lg k$ и $\Delta G \propto -\lg K$ связывают $\lg k$ и $\lg K$ с ΔG^\ddagger и ΔG соответственно. Таким образом, ΔG^\ddagger зависит от ΔG линейно, и такая зависимость называется линейной зависимостью свободной энергии.

Интерпретация линейной зависимости свободной энергии в механистических терминах такова, что переходное состояние тесно связано с продук-

том $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, и, следовательно, переходное состояние включает только слабое взаимодействие $\text{Co}\cdots\text{X}$. Это согласуется с именно с диссоциативным процессом. Другим доказательством диссоциативного процесса является возрастание скорости акватации комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ при переходе от NH_3 к аминам RNH_2 со все более объёмными R.

Сtereoхимия замещения

Несмотря на то, что большинство реакций замещения в октаэдрических комплексах протекают по механизму D или I_d пути, для простоты рассмотрения мы будем принимать во внимание только механизм D для описания стереохимии. Этот механизм включает образование пятикоординационных промежуточных продуктов, как представлено на схеме:



С целью выяснения механизма были детально изучены реакции акватации комплексов *цис*- и *транс*- $[\text{CoX}(\text{en})_2\text{Y}]^+$:

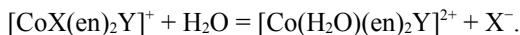


Рис. 49.

Если механизм замещения действительно является диссоциативным (D), то промежуточное соединение будет иметь к. ч. 5. Из этого следует, что стереохимия замещения будет зависеть от строения ML_5 , и не должна зависеть от природы уходящей группы. Рис. 49 показывает, что интермедиат, имеющий квадратно-пирамидальное (КП) строение, приводит к сохранению стереохимии. Для тригонально-бипиримидального (ТБП) интермедиата входящая группа может атаковать одну из трёх позиций в экваториальной

плоскости, что даёт смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 2 : 1. В таблице 12 приведено наблюдаемое распределение между изомерами для продуктов реакций *цис*- и *транс*-[CoX(en)₂Y]⁺. Как видно из таблицы, для комплексов с разной уходящей, но с одинаковой входящей группой распределение изомеров практически не меняется, т. е. реакции акватации практически не зависят от природы уходящей группы. Отсутствие большого эффекта уходящей группы согласуется с диссоциацией комплекса и образованием пятикоординационного промежуточного соединения. Разница в энергии между тригонально-бипирамидальным и квадратно-пирамидальным интермедиатами мала, и они могут легко переходить друг в друга (стереохимическая нежесткость). Схема процесса показана на рис. 50.

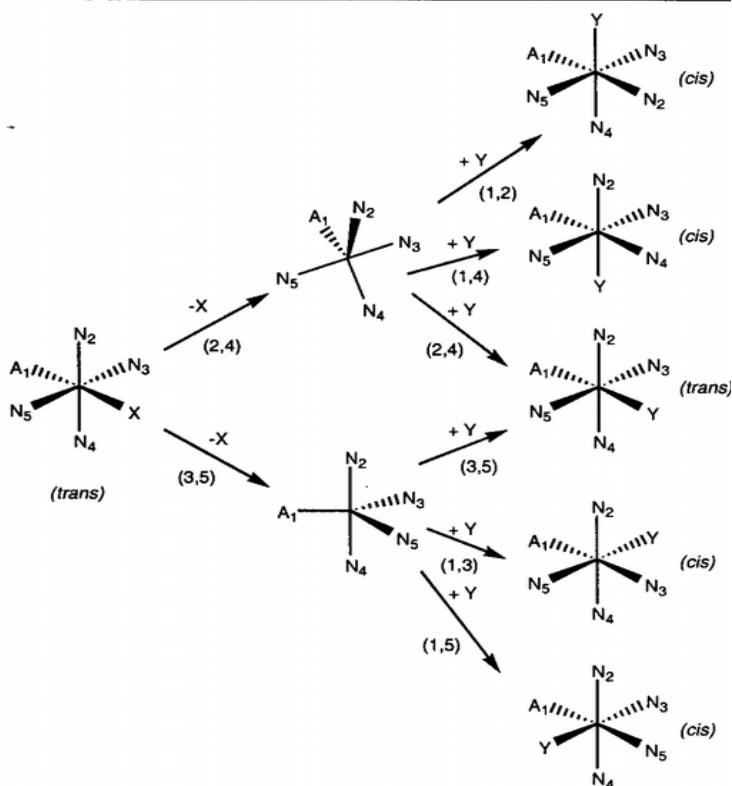


Рис. 50.

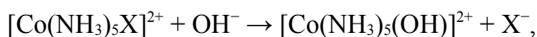
Таблица 12.

**Распределение изомеров в реакции *цис*- и *транс*-[CoX(en)₂Y]⁺
с H₂O при 298 К**

<i>цис</i> -[CoX(en) ₂ Y] ⁺ + H ₂ O → [Co(H ₂ O)(en) ₂ Y] ²⁺ + X ⁻		
Y ⁻	X ⁻	% <i>цис</i> -изомера
OH ⁻	Cl ⁻	84
OH ⁻	Br ⁻	85
Cl ⁻	Cl ⁻	75
Br ⁻	Br ⁻	73,5
N ₃ ⁻	Cl ⁻	86
N ₃ ⁻	Br ⁻	85
NO ₂ ⁻	Cl ⁻	100
NO ₂ ⁻	Br ⁻	100
NCS ⁻	Cl ⁻	100
NCS ⁻	Br ⁻	100
<i>транс</i> -[CoX(en) ₂ Y] ⁺ + H ₂ O → [Co(H ₂ O)(en) ₂ Y] ²⁺ + X ⁻		
Y ⁻	X ⁻	% <i>транс</i> -изомера
OH ⁻	Cl ⁻	30
OH ⁻	Br ⁻	29
Cl ⁻	Cl ⁻	74
Br ⁻	Br ⁻	84,5
N ₃ ⁻	Cl ⁻	91
N ₃ ⁻	Br ⁻	91
NO ₂ ⁻	Cl ⁻	100
NO ₂ ⁻	Br ⁻	100
NCS ⁻	Cl ⁻	58,5
NCS ⁻	Br ⁻	57

Гидролиз, катализируемый основанием

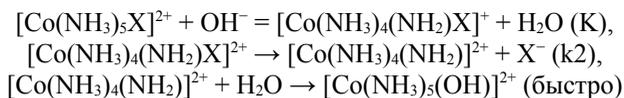
Реакции замещения лигандов в аминоккомплексах Co(III) катализируются OH⁻. Для начала рассмотрим простую реакцию



для которой закон скорости описывается уравнением

$$v = k_{\text{набл}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}][\text{OH}^-].$$

Она протекает на несколько порядков быстрее, чем простая аквагация, а то, что член $[\text{OH}^-]$ фигурирует в законе скорости, заставляет предположить простой ассоциативный механизм с прямой атакой металлоцентра гидроксид-ионом, наподобие механизма $\text{S}_{\text{N}}2$ в органической химии. Тем не менее, это не так. На самом деле OH^- атакует не металлический центр, а депротонирует координированный лиганд. Уравнения



показывают, что реакцию протекает через образование сопряженного основания, по механизму *Dcb* (или $\text{S}_{\text{N}}1\text{cb}$), *cb* (conjugate base) — «сопряжённое основание». На первой стадии устанавливается равновесие с образованием амидокомплекса, затем следует потеря X^- с образованием реакционноспособной амидо-формы (рис. 51), и в конце происходит образование продукта на быстрой стадии.

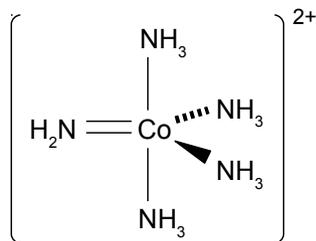


Рис. 51.

Если $K[\text{OH}^-] \ll 1$, то получаем уравнение

$$v = \frac{k_2 K [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}][\text{OH}^-]}{1 + K[\text{OH}^-]},$$

где $k_{\text{набл}} = k_2 K$.

Два наблюдения, подтверждающие этот механизм, приведены ниже:
 – введение конкурирующих нуклеофилов (например, азида или нитрита) приводит к реакции, катализируемой основанием по точно такому же пути, с образованием азидного или нитритного комплекса в качестве продуктов, это свидетельствует о том, что OH^- выступает в качестве основания, а не нуклеофила;

– обмен Н (в координированном аммиаке) на D в щелочной D_2O происходит намного быстрее, чем реакция замещения.

Действительно, реакция гидролиза $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ в присутствии N_3^- даёт смесь $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_3)]^{2+}$ в пропорциях, которые не зависят от концентрации OH^- при фиксированной концентрации N_3^- . Этот результат согласуется с тем, что H_2O выступает в качестве нуклеофила, а OH^- — лишь в качестве основания в реакции гидролиза (рис. 52); при этом молярное отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_3^-$ не меняется в условиях эксперимента.

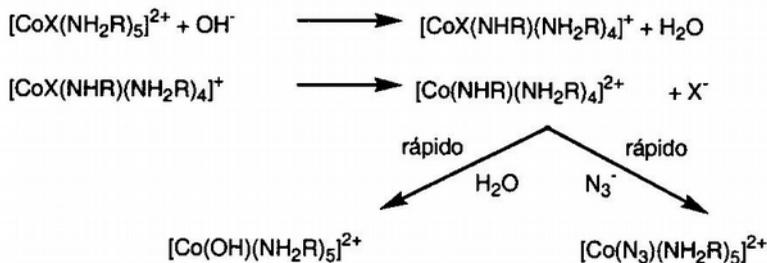


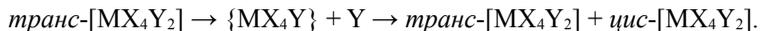
Рис. 52.

Аналогично ведет себя $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]^+$ в присутствии OH^- и NO_2^- . Второе наблюдение демонстрируется экспериментом Грин – Таубе: если гидролиз $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$) проводить в смеси $\text{H}_2(^{16}\text{O})$ и $\text{H}_2(^{18}\text{O})$ при заданной концентрации OH^- , то соотношение между $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(^{18}\text{OH})]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(^{16}\text{OH})]^{2+}$ остаётся постоянным и не зависит от X^- . Это доказывает, что нуклеофилом является H_2O , а не OH^- . Там, где сопряжённое основание не может образоваться, каталитический эффект гидроксида исчезает: скорость аквации $[\text{Co}(\text{py})_4\text{Cl}_2]^+$ практически не зависит от pH.

Роль сопряжённого основания объясняется тем, что электронодефицитный интермедиат с к. ч. 5 стабилизируется лигандами, способными выступать в качестве π -доноров, способных к дополнительной подаче электронной плотности на металл. Амид NH_2^- как раз является таким лигандом.

Изомеризация и рацемизация октаэдрических комплексов

Несмотря на то, что сам октаэдр является стереохимически жёстким координационным полиэдром, в результате потери одного лиганда интермедиат с к. ч. 5 претерпевает псевдо-вращение Берри. Следовательно, если время жизни интермедиата достаточно большое, может наблюдаться изомеризация, механизм которой уже описывался:



А как может протекать рацемизация хиральных комплексов $[\text{M}(\text{L-L})_3]$ и $\text{цис-[M}(\text{L-L})_2\text{XY}]$ (L-L — хелатный лиганд)?

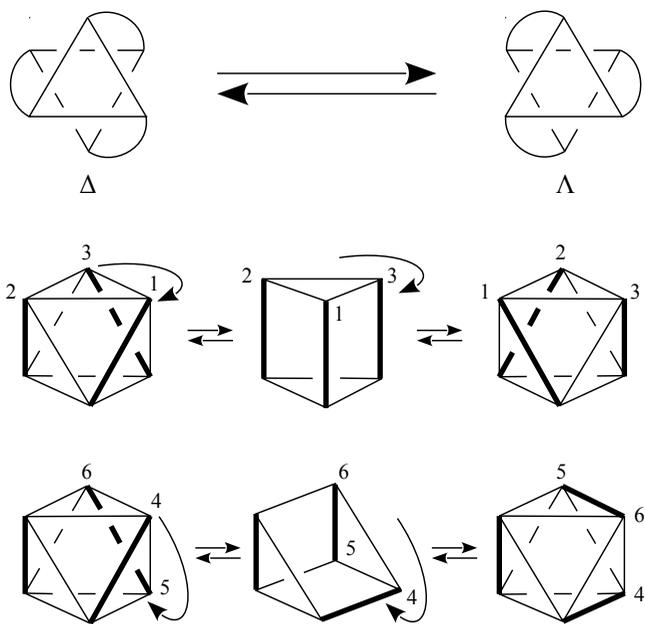
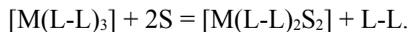


Рис. 52

Для комплексов $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ скорости обмена с ^{14}C -меченными лигандами совпадают со скоростями рацемизации. Это согласуется с диссоциативным процессом, в котором интермедиат является рацемическим или рацемизуется быстрее, чем происходит рекомбинация с L-L:



Такой диссоциативный механизм, однако, встречается редко. Кинетические данные обычно говорят о внутримолекулярном процессе. Например, для $[Cr(ox)_3]^{3-}$, $[Co(ox)_3]^{3-}$ и $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ скорость рацемизации превышает скорость лигандного обмена. Для объяснения этого предложены твист-механизмы (скручивания Бейлара и Рея-Датта), представленные на рис. 53. Каждое переходное состояние является тригональной призмой, и эти механизмы отличаются только способом вращения одной треугольной грани по отношению к другой. Лиганды все время остаются координированными. Предполагают, что рацемизация $[Ni(en)_3]^{2+}$ происходит по твист-механизму.

Другой внутримолекулярный механизм рацемизации включает разрыв одной связи M–L с образованием пятикоординационной формы, которая может претерпевать псевдovращение в течение того времени, пока донорный атом остается некоординированным. На рис. 53 показаны возможные пути взаимопревращения Δ - и Λ -энантиомеров комплекса $[M(L-L)_3]$:

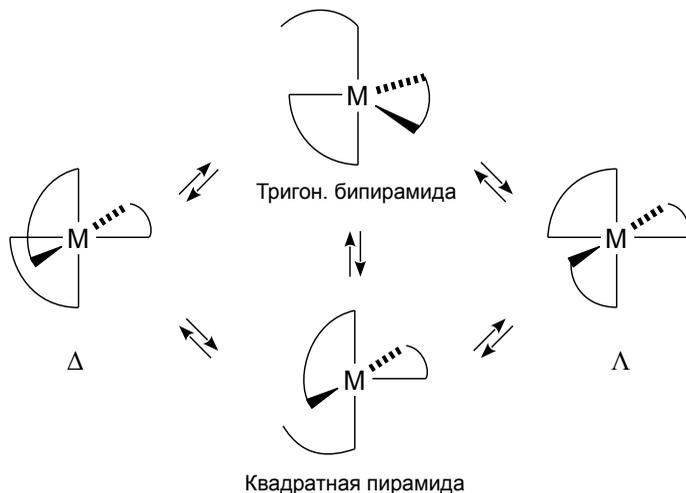


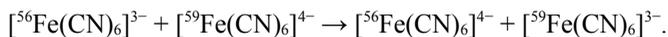
Рис. 53.

Найдено, что в водном растворе рацемизация *трис*-оксалатных комплексов происходит быстрее, чем замещение оксалатного лиганда на две молекулы H_2O , при этом у $[Rh(ox)_3]^{3-}$ некоординированные атомы кислорода оксалатного лиганда обмениваются с ^{18}O (в $^{18}OH_2$) быстрее, чем координированные атомы, а скорость обмена координированных атомов сравнима со скоростью рацемизации. Это согласуется с механизмом, включающим диссоциа-

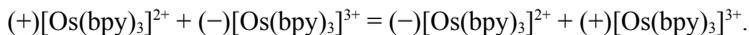
цию одного конца оксалатного лиганда, как для изотопного обмена координированных атомов кислорода, так и для рацемизации.

3.4. Процессы электронного переноса

Простейшие окислительно-восстановительные реакции включают только перенос электронов и могут контролироваться с помощью изотопных меток, например реакция



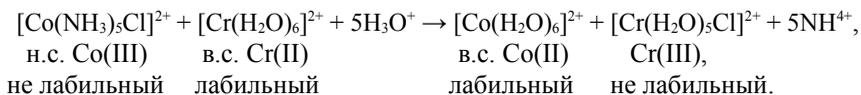
Найдено, что, если смешать $^{54}\text{MnO}_4^{2-}$ с MnO_4^{2-} , быстро выпадает BaMnO_4 . В случае переноса электрона между $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ и $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{3+}$ скорость реакции может быть измерена с помощью изучения потери оптической активности:



Процессы электронного переноса делятся на два класса по Таубе: внешнесферные и внутрисферные. Во внешнесферном механизме электронный переход происходит без соединения реагентов друг с другом посредством мостиковых лигандов. Внутрисферный механизм включает образование мостикового промежуточного соединения. В некоторых случаях кинетические данные позволяют различить эти два механизма, но для многих реакций эти данные не просто проанализировать.

Внутрисферный механизм

В 1953 г. Таубе (который получил Нобелевскую премию по химии в 1983 г.) сделал классическую демонстрацию внутрисферной реакции, грамотно выбрав систему, в которой восстановленные формы были лабильными по отношению к замещению, а окисленные формы были инертными:



Весь Cr(III) присутствовал в $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, и эксперименты с мечеными атомами в присутствии избытка немеченых Cl^- показывали, что все хлоридные лиганды в $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ происходят из $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Поскольку

атом кобальта не мог потерять Cl^- до восстановления, а атом хрома не мог соединиться с ним после окисления, хлор должен связываться с обоими центрами в процессе реакции. Образование промежуточного соединения (рис. 54) согласуется с этими наблюдениями.

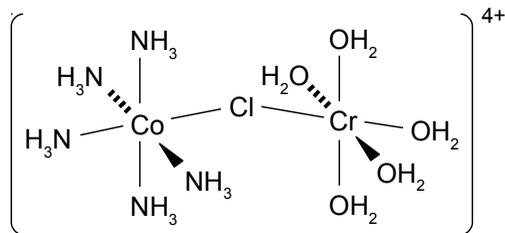


Рис. 54.

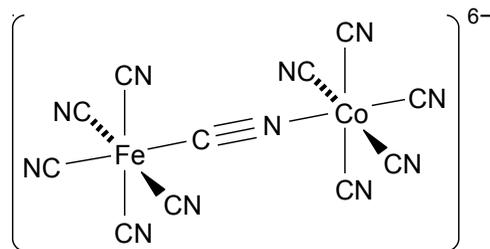


Рис. 55.

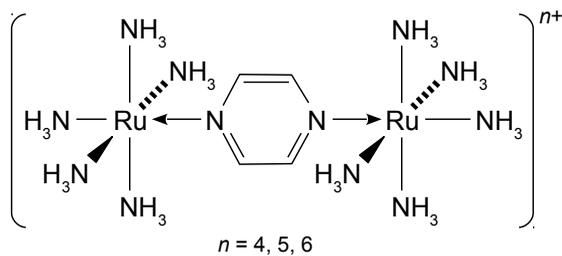


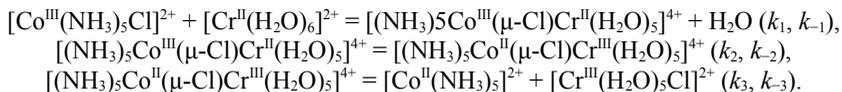
Рис. 56.

В этом примере Cl^- переходит от одного металла к другому. Такой переход часто (но не обязательно) наблюдается. В реакции между $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ образующийся интермедиат (рис. 55), достаточно устойчивый, чтобы выделить его бариевую соль, медленно гидролизуется, давая

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ без переноса мостикового лиганда. Хорошими мостиковыми лигандами являются галогениды, OH^- , CN^- , NCS^- , пиразин, 4,4'-бипиридин. Пиразин выступает в качестве мостика для переноса электрона в катионе Крейтц – Таубе и других формах (рис. 56).

Стадии внутрисферного механизма: образование мостикового комплекса, перенос электрона и разложение комплекса в продукты реакции.

Следующие уравнения иллюстрируют внутрисферный механизм:



Продукт реакции $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ гидролизуеться на быстрой стадии и превращается в $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Большинство внутрисферных реакций имеют кинетику второго порядка, что усложняет интерпретацию кинетических данных. Каждая из вышеперечисленных стадий может быть скоростьюопределяющей. В реакции между $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ лимитирующей стадией является разрушение мостикового комплекса, но обычно скоростьюопределяющей стадией является электронный перенос. Образование мостикового комплекса является лимитирующей стадией, если лигандное замещение протекает медленнее, чем электронный перенос. В случае первой реакции замещение в $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (в. с. d^4) происходит очень быстро, и лимитирующей стадией является электронный перенос. Тем не менее, если взять $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (d^3) вместо $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, то константа скорости этой реакции будет схожей с константой скорости замещения воды в $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. То же самое характерно и для реакций между $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$ или $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{N}_3)]^{3-}$. Это указывает на то, что мостиковая группа оказывает слабое влияние на скорость реакции восстановления, и что скорость определяющей стадией является замещение лиганда, необходимое для образования мостика (зависимость скорости от уходящей группы H_2O).

Для следующей реакции лимитирующей стадией является перенос электрона, и константа скорости зависит от X.



Константа скорости увеличивается в ряду F^- , Cl^- , Br^- , I^- , что коррелирует с возрастающей способностью галогена выступать в качестве мостика. Если $\text{X} = \text{OH}^-$, то константа скорости примерно такая же, как в случае $\text{X} = \text{Br}^-$, но для $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ k очень мала и зависит от pH.

Тиоционат может кординироваться либо через N-, либо через S-донор-

ный атом. Реакция $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS-S})]^{2+}$ с $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ приводит к смеси связевых изомеров — $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS-N})]^{2+}$ (70%) и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS-S})]^{2+}$ (30%). Этот результат можно объяснить образованием двух различных мостиковых структур (рис. 57). Если образование мостика происходит через атом N, то образуется первый продукт (фиолетовый), через S — второй продукт (зеленый). Второй продукт является неустойчивым и изомеризуется в первый.

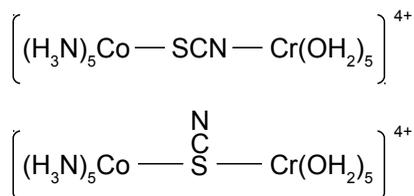


Рис. 57.

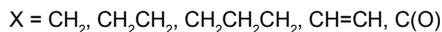
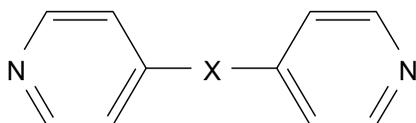


Рис. 58.

Сопряжённые органические анионы (например, ox^{2-}) приводят к более быстрым внутрисферным реакциям, чем несопряжённые анионы (например, сукцинат $^-\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$). Реакция $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ с $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{3+}$ (X варьируется, как показано на рис. 58) протекает быстрее, если X даёт сопряжённый мостик для эффективного переноса электрона, нежели если X является коротким насыщенным мостиком типа CH_2 . Тем не менее, быстрый электронный перенос происходит и в случае очень гибких спейсеров, даже если это насыщенные непроводящие цепи. Это объясняется тем, что металлические центры становятся ближе друг к другу, а также сменой механизма на внешнесферный.

Внешнесферный механизм

Если оба реагента являются кинетически инертными, перенос электрона должен осуществляться туннелированием или внешнесферным

путем. Для реакции, такой как реакция $[^{56}\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ с $[^{59}\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $\Delta G^\circ \approx 0$, но необходима энергия активации, чтобы преодолеть электростатическое отталкивание между ионами одинакового заряда, чтобы удлинить или укоротить связи так, чтобы они были эквивалентными в переходном состоянии, а также, чтобы изменить сольватную сферу вокруг каждого комплекса.

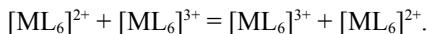
В самообменных реакциях, правая и левая части уравнения идентичны; имеет место только электронный перенос.

Приближение Франка-Кондона говорит, что молекулярный электронный перенос происходит намного быстрее, чем молекулярное колебание.

	Reaction	$k / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
No net chemical reaction (self-exchange)	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+} + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$	$>10^6$
	$[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Os}(\text{bpy})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Os}(\text{bpy})_3]^{3+} + [\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$	$>10^6$
	$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+} + [\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} + [\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$	40
	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	3
	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+} + [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} + [\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$	10^{-4}
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10^{-6}
Net chemical reaction	$[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-} \rightarrow [\text{Os}(\text{bpy})_3]^{3+} + [\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$	2×10^9
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	10^8
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{IrCl}_6]^{2-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + [\text{IrCl}_6]^{3-}$	4×10^5

Рис. 59.

Скорости внешнесферных реакций находятся в широком диапазоне и приведены на рис. 59. Ясно, что реагенты должны близко приблизиться, чтобы электрон мигрировал от восстановителя к окислителю. Такая пара восстановитель-окислитель называется комплексом-предшественником. Когда происходит перенос электрона, существует важное ограничение, налагаемое на него приближением Франка – Кондона. Рассмотрим реакцию самообмена:



В целом реакции не происходит и, следовательно $\Delta G^\circ = 0$ и $K = 1$. Почему реакции такого типа имеют столь разные скорости? Обычно, длины связей M-L в комплексе M(III) короче, чем в соответствующем комплексе M(II) . Рассмотрим сейчас гипотетическую ситуацию. Что происходит, если элек-

трон переходит с основного колебательного состояния $[\text{ML}_6]^{2+}$ на основное колебательное состояние $[\text{ML}_6]^{3+}$, каждое из которых имеет своё характеристическое расстояние M-L ? Приближение Франка – Кондона устанавливает, что электронные переходы происходят гораздо быстрее, чем колебания ядер. Из этого следует, что потеря электрона от $[\text{ML}_6]^{2+}$ даёт $[\text{ML}_6]^{3+}$ в колебательно возбуждённом состоянии с удлинённой связью M-L . Аналогично, добавление электрона к $[\text{ML}_6]^{3+}$ даёт $[\text{ML}_6]^{2+}$ в колебательно возбуждённом состоянии с укороченной связью M-L . Эти состояния затем возвращаются в равновесные геометрии с потерей энергии. Если это описание было бы правильным, мы имели бы ситуацию, которая не подчиняется первому закону термодинамики. Каким образом реакция с $\Delta G^\circ = 0$ может всё время терять энергию при переносе электрона между $[\text{ML}_6]^{2+}$ и $[\text{ML}_6]^{3+}$? Ответом, конечно, является то, что этого не может быть.

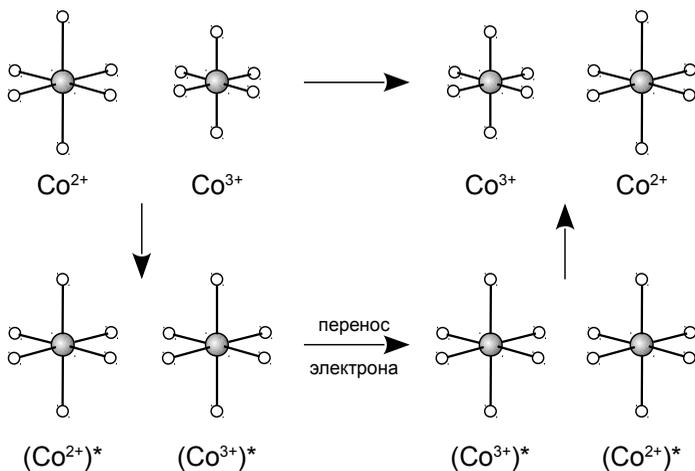


Рис. 60.

Перенос электрона может иметь место только тогда, когда длины связей в состояниях M(II) и M(III) одни и те же, т. е. связи в $[\text{ML}_6]^{2+}$ должны укоротиться, а связи в $[\text{ML}_6]^{3+}$ должны, наоборот, удлиниться (рис. 60). Это описывается как ограничение Франка – Кондона. Энергия активации, необходимая для того, чтобы достичь возбуждённые колебательные состояния, варьируется в зависимости от системы, отсюда константы скорости самообмена варьируются в широком интервале. В случае $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ оба комплекса являются низкоспиновыми, и длины связей Fe-N равны 1,97 и 1,96 Å соответственно. Перенос электрона включает только переход с t_{2g}^5 на t_{2g}^6 . Таким образом, электронный перенос достаточно

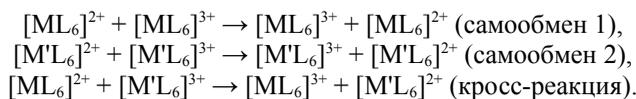
быстрый ($k > 10^6$ мл·моль⁻¹·с⁻¹). Большие изменения в длинах связей, необходимые для образования переходного комплекса, приводят к более медленным скоростям электронного переноса. Например, константа скорости реакции между $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (Ru–N: 2,14 Å, н. с. d⁶) и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Ru–N: 2,10 Å, н. с. d⁵) составляет 10^4 мл·моль⁻¹·с⁻¹.

Перенос электрона между $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (Co–N: 2,11 Å) и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Co–N: 1,96 Å) требует не только изменения в длинах связей, но и изменение спинового состояния: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ является высокоспиновым d⁷ ($t_{2g}^5 e_g^2$), а $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ является низко спиновым комплексом ($t_{2g}^6 e_g^0$). Перенос электрона между возбуждёнными состояниями приводит к конфигурации $t_{2g}^5 e_g^1$ для $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}\}^*$ и $t_{2g}^6 e_g^1$ для $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}\}^*$. Каждое из этих электронно возбуждённых состояний должно претерпевать изменение спинового состояния, чтобы достигнуть основного состояния. Следовательно, энергия активации для этой реакции имеет вклад как от изменения в длинах связей, так и от изменения спинового состояния. В таких случаях энергия активации имеет высокое значение, и скорость переноса низкая ($k \approx 10^{-6}$ мл·моль⁻¹·с⁻¹).

Как объяснить, что скорость реакции между $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ намного быстрее, чем между $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ или $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, хотя все три процесса происходят между в. с. Co(II) и н. с. Co(III). Это связано со способностью лигандов phen использовать свои π-орбитали для облегчения межмолекулярной миграции электрона от одного лиганда к другому.

Реакции самообмена, показанные на рис. 59, происходят между катионами в водном растворе. Скорость этих реакций, как правило, не зависит от природы и концентрации аниона. С другой стороны, скорость электронного переноса между анионами в водном растворе в целом зависит от катиона и его концентрации. Например, реакция между $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ с K⁺ проходит по пути, катализируемому ионами калия. Было показано, что при добавлении макроциклического лиганда 18-краун-6 или криптанда[222], чтобы связать ионы калия, реакция протекает по катион-независимому механизму. Константа скорости для этой реакции составляет 10^4 мл·моль⁻¹·с⁻¹, в то время как для катион-независимого пути $k = 2,4 \cdot 10^2$ мл·моль⁻¹·с⁻¹, что на два порядка меньше. Этот важный результат показывает, что катион необходим для интерпретации данных констант скоростей для реакций переноса электрона между комплексными анионами.

Принятый метод тестирования для внешнесферного механизма заключается в применении теории Маркуса – Хаша, которая связывает кинетические и термодинамические данные для двух реакций самообмена с данными для кросс-реакции:



Каждая реакция самообмена имеет $\Delta G^\circ = 0$. ΔG^\ddagger для реакции самообмена может быть записана как сумма четырёх слагаемых:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta_w G^\ddagger + \Delta_o G^\ddagger + \Delta_s G^\ddagger + RT \ln(k'/hZ),$$

где T — температура в К, R — молярная газовая постоянная, k' — константа Больцмана; h — константа Планка, Z — эффективная частота столкновения в растворе $\approx 10^{11}$ мл·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. $\Delta_w G^\ddagger$ — это энергия, относящаяся к сближению восстановителя и окислителя, и включает в себя работу, затраченную на преодоление электростатического отталкивания; $\Delta_o G^\ddagger$ — это энергия, связанная с изменениями в длинах связей; $\Delta_s G^\ddagger$ возникает из-за перераспределения в сольватной оболочке; последнее слагаемое отвечает за потерю поступательной и вращательной энергии при образовании переходного комплекса. Члены этого уравнения могут быть рассчитаны, и, таким образом, можно оценить ΔG^\ddagger . Константа скорости k может быть затем рассчитана по уравнению:

$$\begin{aligned}
& k = \kappa Z \exp(-\Delta G^\ddagger/RT), \\
& \kappa \text{ (коэффициент переноса)} \approx 1; Z \approx 10^{11} \text{ 10}^{11} \text{ мл}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}.
\end{aligned}$$

Результаты этих расчётов были сопоставлены с экспериментальными данными, что подтвердило достоверность этой теории.

Теперь рассмотрим выше указанные реакции самообмена и кросс-реакцию. Сделаем следующие обозначения: k_{11} и ΔG^\ddagger_{11} для самообмена 1; k_{22} и ΔG^\ddagger_{22} для самообмена 2; k_{12} и ΔG^\ddagger_{12} для кросс-реакции; константа равновесия — K_{12} , стандартная энергия Гиббса реакции — ΔG°_{12} .

Уравнение Маркуса – Хаша описывается выражением

$$k_{12} = (k_{11}k_{22}K_{12}f_{12})^{1/2}$$

и используется для внешнесферного механизма. f_{12} определяется соотношением

$$\lg f_{12} = \frac{(\lg K_{12})^2}{4 \lg \left(\frac{k_{11}k_{12}}{Z^2} \right)},$$

где Z — частота столкновений. Следующее уравнение даёт логарифмическую запись уравнения Маркуса – Хаша:

$$\lg k_{12} = \frac{1}{2} \lg k_{11} + \frac{1}{2} \lg k_{22} + \frac{1}{2} \lg K_{12} + \frac{1}{2} \lg f_{12}.$$

Чаще всего $f \approx 1$ и $\lg f \approx 0$. Тогда получаем уравнение

$$\lg k_{12} \approx \frac{1}{2} \lg k_{11} + \frac{1}{2} \lg k_{22} + \frac{1}{2} \lg K_{12}.$$

Значения k_{11} , k_{22} , K_{12} и k_{12} могут быть получены экспериментально или k_{11} и k_{22} — теоретически. K_{12} определяется из разности потенциалов гальванической ячейки. Если рассчитанное значение k_{12} согласуется с экспериментальным значением, это служит надёжным доказательством, что кросс-реакция протекает по внешнесферному механизму. Отклонение от уравнения указывает на то, что действует другой механизм.

Мы можем записать последнее уравнение в терминах энергии Гиббса:

$$\Delta G^\ddagger_{12} = \frac{1}{2} \Delta G^\ddagger_{11} + \frac{1}{2} \Delta G^\ddagger_{22} + \frac{1}{2} \Delta G^\circ_{12}.$$

В серии схожих реакций, в которых участвует один и тот же реагент, график зависимости ΔG^\ddagger_{12} от ΔG°_{12} является линейным с наклоном линии, равным $\frac{1}{2}$, если реакция протекает по внешнесферному пути.

Теория Маркуса – Хаша находит важное применение в бионеорганических редокс системах. Например, цитохром c является редокс активным металлопротеином и содержит гем, содержащий Fe(II) и Fe(III). Перенос электрона от одного железного центра к другому осуществляется туннелированием через протеин. Для исследования электронного переноса между цитохромом c и молекулярными комплексами (например, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) были разработаны модельные системы, и кинетические данные согласуются с теорией Маркуса, что указывает на внешнесферный процесс. Расстояние между металлическими центрами для электронного переноса в металлопротеинах и модельных системах существенно больше, чем для переноса между простыми металлокомплексами, и составляет вплоть до 25 Å. Скорость электронного переноса уменьшается экспоненциально с увеличением расстояния r , между двумя металлическими центрами: $\nu \propto e^{-\beta r}$, где β — параметр, который зависит от молекулярного окружения.

Таблица 12.

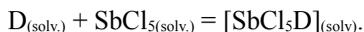
Донорные числа DN_{SbCl_5} и диэлектрические проницаемости
некоторых растворителей

Растворитель	DN_{SbCl_5}	Диэлектрическая проницаемость
1,2-Дихлорэтан	—	10,1
Хлористый сульфурил	0,4	10,0
Хлористый тионил	0,4	9,2
Хлористый ацетил	0,7	15,8
Хлористый бензоил	2,3	23,0
Нитрометан	2,7	35,9
Нитробензол	4,4	34,8
Уксусный ангидрид	10,5	20,7
Бензонитрил	11,9	25,2
Оксихлорид селена	12,2	46,0
Ацетонитрил	14,1	38,0
Сульфолан	14,8	42,0
Пропандиол-1,2-карбонат	15,1	69,0
Цианистый бензил	15,1	18,4
Этиленсульфит	15,3	41,0
Изобутиронитрил	15,4	20,4
Пропионитрил	16,1	27,7
Этиленкарбонат	16,4	89,1
Дифторфосфениловая кислота	16,4	27,9
Метилацетат	16,5	6,7
<i>n</i> -Бутиронитрил	16,6	20,3
Ацетон	17,0	20,7
Этилацетат	17,1	6,0
Вода	18,0	81,0
Дихлорфосфениловая кислота	18,5	26,0
Диэтиловый эфир	19,2	4,3
Тетрагидрофуран	20,0	7,6
Хлорфосфениловая кислота	22,4	—
Триметилфосфат	23,0	20,6
Трибутилфосфат	23,7	6,8
Диметилформамид	26,6	36,1
<i>N,N</i> -Диметилацетамид	27,8	38,9
Диметилсульфоксид	29,8	45,0
<i>N,N</i> -Диэтилформамид	30,9	—
<i>N,N</i> -Диэтилацетамид	32,2	—
Пиридин	33,1	12,3
Гексаметилфосфорамид	38,8	30,0

ГЛАВА 4. НЕВОДНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

С точки зрения координационной химии растворители подразделяются на координирующиеся и некоординирующиеся (Р. С. Драго, 1965 г.). На практике трудно найти совершенно некоординирующийся растворитель даже среди таких веществ, как жидкие инертные газы. Такой растворитель вряд ли оказался пригодной средой для проведения большинства химических реакций. Координирующие растворители подразделяются на донорные, которые способны реагировать с акцепторами неподеленной пары, и на акцепторные, которые стремятся реагировать с акцепторами неподеленной пары. Растворители первого класса в первую очередь сольватируют катионы металлов, в то время как растворители второго класса сольватируют в первую очередь анионы. В свете теории Бренстеда каждую из этих групп растворителей можно разделить на протонные и апротонные растворители.

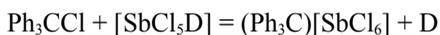
Большинство используемых органических растворителей обладает донорными свойствами, поэтому при реакциях комплексообразования происходит конкуренция между лигандами и молекулами растворителя. Такие реакции можно рассматривать как реакции замещения молекул растворителя, координированных к атому металла, конкурирующими лигандами L или X^- . Осуществление реакции замещения или обмена лигандов зависит от относительной силы двух доноров (молекул растворителя D и лигандов L и X^-). Как можно оценить донорную силу конкретного растворителя и выстроить их в ряд по убыванию (или возрастанию) этого параметра? Как абсолютное свойство молекул донорная сила коррелирует с энергиями ионизации. На практике же измеряют относительную донорную силу относительно «удобного» стандартного акцептора: в инертном растворителе измеряют значения ΔH и ΔG реакций различных растворителей-доноров с этим акцептором. Стандартный акцептор должен реагировать с молекулами доноров по хорошо известной схеме (желательно с образованием комплекса стехиометрии 1 : 1 в качестве единственного продукта). В качестве такого акцептора Линдквистом в 1960 г. был предложен пентахлорид сурьмы $SbCl_5$. В качестве растворителя используют 1,2-дихлорэтан (ДХЭ). Реакции протекают по схеме:



Из экспериментальных данных определяется *донорное число* (DN) растворителя как величина $-\Delta H$ реакции образования $[SbCl_5D]$ (при максимально большом разбавлении, чтобы приблизиться к условиям газофазных реак-

ций): $DN(\text{SbCl}_5) = -\Delta H(\text{SbCl}_5\text{D})$ (таблица 12). Физический смысл донорного числа заключается в том, что оно характеризует общую величину взаимодействия с акцепторной молекулой, включая вклады как от специфического (координационного) взаимодействия, так и от неспецифического (ион-дипольного и диполь-дипольного) взаимодействия, а также отражает стерические эффекты в случае координации объемных молекул растворителей. Возникает вопрос – не слишком ли произвольно выбрана эта характеристика? Что касается выбора ΔH вместо ΔG , то наблюдается линейная зависимость между $-\Delta H(\text{SbCl}_5\text{D})$ и $\lg K(\text{SbCl}_5\text{D})$, которая показывает, что для всех рассматриваемых реакций энтропийный вклад одинаков. Были также определены термодинамические параметры реакций растворителей с такими акцепторами как $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$, SbBr_3 , H^+ (в виде фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), I_2 , $[\text{VO}(\text{асас})_2]$. Во всех случаях наблюдается линейная корреляция между соответствующими величинами ΔH . Полученные закономерности хорошо работают для апротонных растворителей. В случае воды и спиртов появляется дополнительный фактор — изменение энергии водородных связей. При координации нескольких молекул растворителя, или при общем большом размере координационной сферы необходимо учитывать стерические факторы, а в случае переходных металлов — эффекты стабилизации полем лигандов. Так, при координации иона ванадила VO^{2+} с 5 донорными молекулами оказывается, что *суммарное* взаимодействие с молекулами ацетонитрила ($DN = 14,1$) сильнее, чем с молекулами пропиленкарбоната ($DN = 15,1$) и триметилфосфата ($DN = 23$). Сточки зрения координационной химии для того чтобы растворитель обеспечивал хорошую растворимость, он должен иметь большое донорное число и благоприятные стерические свойства; высокая диэлектрическая проницаемость играет менее существенную роль, лишь способствуя диссоциации на ионы.

При растворении акцептора AX_n в донорном растворителе D происходит образование сольватного комплекса — продукта присоединения $[\text{AX}_n\text{D}_m]$. Этот сольватный комплекс может затем реагировать с конкурирующим лигандом L. Примером служит образование аммиачных комплексов в водном растворе. Частный случай — когда $L = \text{X}^-$; при этом образуется анионный комплекс $[\text{AX}_{(n+m)}]^{m-}$. Для образования анионного комплекса X^- должен быть более сильным донором, чем D. При уменьшении донорного числа растворителя константа образования анионного комплекса, появляющегося в результате присоединения конкурирующего лиганда X^- , возрастает. Легко показать, что для реакций типа

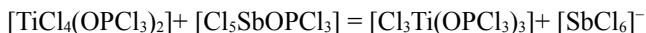


константа равновесия $K(\text{SbCl}_6^-)$ находится в обратной линейной зависи-

мости от донорного числа растворителя (Шпандау, 1952):

$$\lg K(\text{SbCl}_6^-) = -a\text{DN}(\text{SbCl}_5) + b.$$

Величина $K(\text{SbCl}_6^-)$ уменьшается по меньшей мере на 7 порядков при переходе от $>10^5$ в 1,2-ДХЭ до $<10^{-2}$ в пиридине. Малоустойчивые анионные комплексы (например, бромидные и иодидные комплексы металлов класса А — жёстких кислот Льюиса по Пирсону) лучше синтезировать в акцепторных растворителях, например, в жидком SO_2 . Для синтеза хлоридных комплексов подходят жидкие SOCl_2 и SO_2Cl_2 ($\text{DN} = 0.4$ и 0.1 соответственно), имеющие низкие донорные числа. Например, так получают комплексы $[\text{PaCl}_6]^-$ из PaCl_5 и Et_4NCl . Аналогично получают хлороуранаты $[\text{UCl}_6]^-$. В воде ($\text{DN} = 18$) легко образуются фторидные, азидные, цианидные и роданидные комплексы металлов класса «а», но она служит плохой средой для получения хлоридных, бромидных и иодидных комплексов металлов этой группы. В сильнодонорных растворителях, наоборот, будет иметь место вытеснение X^- из AX_nD_m с образованием катионных комплексов $[\text{AX}_{n-p}\text{D}_{m+p}]^{p+}$ (такой ионизации способствует также высокая диэлектрическая проницаемость среды). Отщепление аниона в сольватном комплексе протекает легче в присутствии хорошего акцептора X^- . Например, смешение растворов неэлектролитов TiCl_4 и SbCl_5 в POCl_3 в соотношении 1 : 1 приводит к резкому возрастанию электропроводности, максимум которой отвечает реакции:



Интересным вариантом такого взаимодействия (при сопоставимой силе X^- и D) как доноров, является процесс образования аутокомплексов, когда $[\text{AX}_n\text{D}_m]$ находится в равновесии с $[\text{AX}_{n-p}\text{D}_{m+p}]^{p+}$ и $[\text{AX}_{(n+m)}]^{m-}$. Этот процесс весьма характерен для галогенидов переходных металлов в растворителях с $\text{DN} = 15\text{--}30$. (таблица 13).

Апротонные донорные растворители — самые распространенные из неводных растворителей в координационной химии. Их применение в синтезе координационных соединений подробно рассмотрено в монографии: Кукушкин В. Ю., Кукушкин Ю. Н. «Теория и практика синтеза координационных соединений», Ленинград, Наука, 1990. Одним из самых популярных растворителей является ацетонитрил CH_3CN (т. кип. 86°C , $\text{DN} = 14,1$, диэлектрическая проницаемость — 38,8). Одним из его преимуществ, по сравнению с водой и спиртами, является низкая сольватация анионов, поскольку водородные связи не могут образовываться в этом растворителе. Поэтому ацетонитрил можно использовать для синтеза фторидных

комплексов. Отсутствие водородных связей делает F⁻ очень сильным донором (по сравнению с водными растворами), при этом удается избежать гидролиза. Таким образом был получен ряд любопытных фторокомплексов непереходных элементов:

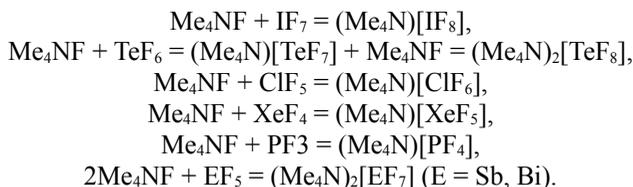


Таблица 13.

Примеры поведения некоторых систем в растворителях с разными донорными числами (донорные числа даны в скобках)
A⁻ — образование анионных комплексов

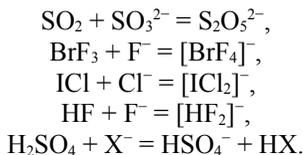
Система \ Растворитель (DN)	POCl ₃ (11)	AN (14)	PDC (15)	TMP (23)	DMSO (30)
Sb ⁵⁺ + Cl ⁻	A ⁻	Ауто-комплекс		Ионизация	Ионизация
Co ²⁺ + Br ⁻		A ⁻	Ауто-комплекс	Ауто-комплекс	Ионизация
Co ²⁺ + Cl ⁻		A ⁻		A ⁻	Ауто-комплекс
Fe ³⁺ + Cl ⁻	A ⁻	A ⁻	A ⁻	Ауто-комплекс	Ионизация
Fe ³⁺ + N ₃ ⁻		A ⁻		A ⁻	Ауто-комплекс
Fe ³⁺ + CN ⁻		A ⁻		A ⁻	A ⁻
VO ²⁺ + Cl ⁻		A ⁻	A ⁻	Ауто-комплекс	Ионизация
VO ²⁺ + N ₃ ⁻		A ⁻	A ⁻	A ⁻	Ауто-комплекс

Примечание. Более детально этот вопрос обсуждается в гл. VIII.

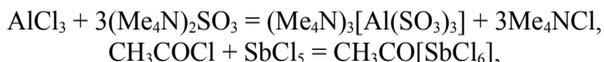
❖ Какую геометрию должны иметь анионы [ClF₆]⁻, [XeF₅]⁻, [PF₄]⁻?

Акцепторные растворители имеют тенденцию взаимодействовать с электронной парой доноров, в то время как они обладают низкими донор-

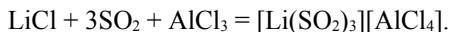
ными числами. Сольватация анионов акцепторными растворителями может рассматриваться как процесс комплексообразования или переноса протона:



Из акцепторных растворителей следует особо отметить жидкий диоксид серы SO_2 ($T_{\text{кпл.}} = -10^\circ\text{C}$, $\varepsilon = 15,4$). Акцепторные свойства проявляются с специфической сольватации галогенид-ионов с образованием малоустойчивых комплексов, например, фторсульфинатов в реакции $\text{NOF} + \text{SO}_2 = \text{NO}[\text{SO}_2\text{F}]$. Акцепторные свойства жидкой SO_2 вызывают ионизацию трифенилметана: $\text{Ph}_3\text{CCl} + \text{SO}_2 = \text{Ph}_3\text{C}^+ + \text{SO}_2\text{Cl}^-$. Аналогично сольватируются сульфиты (с образованием аниона $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ со связью сера-сера) и амины, например, Et_3N образует аддукт $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{SO}_2$. Поэтому жидкий диоксид серы хорошо растворяет галогениды, сульфиты, псевдогалогениды (например, роданиды) и может быть использован как среда для получения соответствующих комплексов:



однако попытка генерировать метильный катион из CH_3F и SbF_5 привела к образованию необычной соли $[\text{CH}_3\text{-O-S=O}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$. По сути, это частный случай координации SO_2 к катиону по η^1 -типу через атом кислорода, наподобие того как это имеет место в реакции:



Роль основания в жидком SO_2 мог бы играть ион SO_3^{2-} , а роль кислоты — SO^{2+} (точнее, его эквивалент SOCl_2 , поскольку реально этот катион никогда не наблюдался), и реакции типа



можно рассматривать как аналог реакций нейтрализации в этом растворителе.

При получении галогенидных комплексов в жидком диоксиде серы сле-

дует иметь в виду, что пента и гексахлориды переходных металлов (Nb, Ta, W, Mo, U) претерпевают сольволиз, например, $WCl_6 + SO_2 = WOCl_4 + SOCl_2$, поэтому продуктами могут быть не галогенидные, а соответствующие оксогалогенидные комплексы.

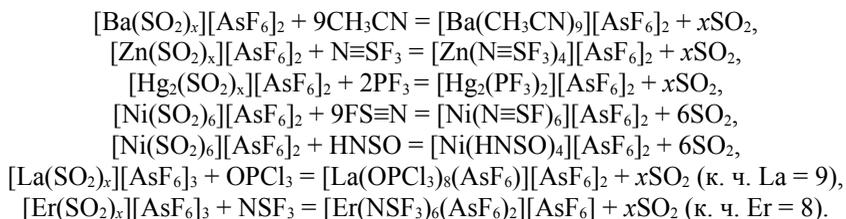
Низкое донорное число SO_2 сделало возможным получение в среде этого растворителя комплексов с такими слабыми лигандами как S_8 (в виде $[Ag(S_8)_2][AsF_6]$), дициан C_2N_2 ($[Ag(NC-CN)_2][AsF_6]$), HCN, ClCN, диородан $(NCS)_2$ и его аналоги $(NCS)_2S_x$ ($x = 1, 2$), во всех случаях для координации использован $Ag[AsF_6]$, $N \equiv SF_3$, OPF_3 и др. Ионы с электронной оболочкой d^{10} можно заставить образовывать несвойственные им комплексы с PF_3 , такие как $[Cu(PF_3)_2]^+$ и $[Ag(PF_3)_2]^+$ или комплексы Zn^{2+} и Cd^{2+} с бензолом, координированным по η^2 -типу. В качестве анионов выступают, как правило, $[AsF_6]^-$ или $[SbF_6]^-$. Таким образом, даже такие слабые и нетипичные доноры вытесняют SO_2 из координационной сферы. Поэтому комплексы, содержащие координированные молекулы SO_2 лучше всего получать окислением металла (Mg, Ca, Sr, Ba, Ln, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) раствором AsF_5 в жидком диоксиде серы:



SbF_5 как более сильная кислота Льюиса вытесняет AsF_5 :



Отношение числа координированных молекул SO_2 к максимальному координационному числу обычно меньше 1, поскольку часть координационных мест занимает атомами фтора η^1 - $[AsF_6]^-$, как в цис- $[Fe(OSO)_4(AsF_6)_2]$, что еще раз свидетельствует о слабости SO_2 как донора. Он легко вытесняется из координационной сферы:



Подробно о применении диоксида серы в качестве растворителя в координационной химии можно прочитать в обзоре: R. Mews, E. Lork, P.G. Watson, B. Görtler, *Coord. Chem. Rev.* 2000, 197, 277–320.

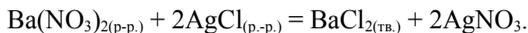
Следует упомянуть и о том, что SO_2 окисляется при очень высоких положительных потенциалах (около +5 В относительно насыщенного каломельного электрода), и может быть использован как растворитель для работы с соединениями в высоких степенях окисления. В частности, в литературе обсуждается возможность генерации Cs^{3+} при электрохимическом окислении CsAsF_6 в жидком SO_2 (С. Jehoulet, А. Bard, *Angew. Chem.* 1991, 103, 882-884).

Протонные донорные растворители

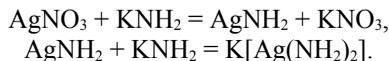
Донорные свойства аммиака сильнее, чем у воды. Однако определить донорное число в растворителе с водородными мостиками очень трудно, так как влияние водородных связей неизвестно. К протонным донорным растворителям относят жидкий аммиак, гидразин, карбоновые кислоты, спирты, амины и амиды. К протонным акцепторным растворителям относят галоидоводороды, цианистый водород, серную, азотную и фосфорную кислоты. Ниже приведены константы автопротолиза (т. е., реакций переноса протона между молекулами растворителя) важных протоонных растворителей ($-\lg K$, 25°C):

аммиак	30,
уксусная кислота	13,
этанол	19,
фтористый водород	10,
муравьиная кислота	6,
серная кислота	3,6,
фосфорная кислота	2.

В жидком аммиаке хорошо растворимы нитраты, цианиды и роданиды. Растворимость солей при переходе от фторидов к иодидам обычно возрастает, при этом растворимость галогенидов серебра изменяется в обратном порядке по сравнению с растворимостью в воде. Галогениды и псевдогалогениды щелочноземельных металлов гораздо менее растворимы, чем соответствующие соединения щелочных металлов. В жидком аммиаке осуществимы многие реакции обмена, которые не идут в воде (*или идут в обратном направлении*):

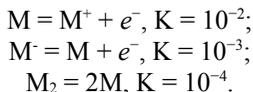


Жидкий аммиак может быть использован для получения амидов и амидных комплексов:



Аналогично образуются $[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_2)_6]^{2-}$ и др.

Жидкий аммиак уникален по своей способности растворять щелочные, щелочнощелочные металлы, а также европий и иттербий с образованием голубых растворов. Эти растворы обладают очень высокой электропроводностью, гораздо более высокой, чем электропроводность растворов любых других электролитов в любых растворителях. Были предложены следующие равновесия:



Низкая концентрация протонов (в виде NH_4^+) в жидком аммиаке – на несколько порядков меньше, чем в воде, позволяет стабилизировать соединения, чрезвычайно чувствительные к протонам (и вообще к электрофилам), что невозможно в воде или в других растворителях с более высокими константами автопротолиза. Сюда относятся уже упомянутые амиды и амидные комплексы, а также производные переходных и непереходных металлов в аномально низких степенях окисления. Это:

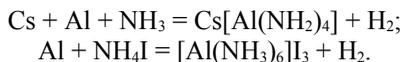
а) анионные безлигандные кластеры непереходных металлов, например анионы Pb_7^{4-} , Pb_9^{4-} , Sn_9^{4-} , E_n^{3-} ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $n = 3, 5, 7$);

б) цианидные и карбонильные комплексы переходных металлов, например, анионы $[\text{M}(\text{CN})_4]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$), образующиеся при восстановлении $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ избытком металлического калия в жидком аммиаке, или карбонилат-анионы, образующиеся при восстановлении нейтральных карбониллов щелочными металлами ($[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$);

в) анионы слабых ЭН-кислот (ацетилениды, анионы PH_2^- , AsH_2^- , SiH_3^- , GeH_3^- и их органических аналогов;

г) анионы щелочных металлов (кроме Li) и сольватированный электрон e^- ($t_{1/2}$ которого в воде составляет 10^{-3} с).

В некоторых случаях жидкий аммиак проявляет характер протонсодержащего растворителя:

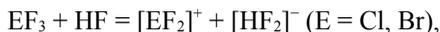


Эти реакции напоминают образование $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ при растворении алюминия в растворах щелочей и кислот, соответственно.

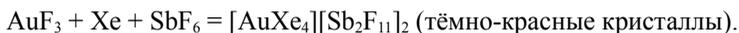
Как аналоги жидкого аммиака могут рассматриваться гидразин, жидкий сероводород, формамид, ацетамид, спирты, безводные муравьиная и уксусная кислоты.

Протонные акцепторные растворители

К протонным акцепторным растворителям относят такие среды как жидкие HF, HCl, HBr, HI и HCN, безводная H₂SO₄ и другие сильные кислородсодержащие кислоты. Одним из наиболее изученных растворителей является жидкий фтористый водород (т. кип. 19,5°С, ε = 84,0). Жидкий фтористый водород аутоионизируется по схеме 3HF = H₂F⁺ + HF₂⁻ и, в отличие от водных растворов HF, обладает примерно на 17 порядков более высокой кислотностью. Он способен протонировать спирты, карбоновые кислоты, альдегиды, кетоны, эфиры, ароматические углеводороды и амины. Любопытно, что многие углеводы и белки хорошо растворимы в HF, не разрушаясь. Азотная кислота ведет себя как основание, а хлорная кислота – как довольно сильная кислота. NHF₂ (но не NF₃!) протонируется с образованием [NH₂F₂]⁺. Фториды металлов со степенью окисления ≤4 ведут себя как основания, увеличивая концентрацию HF₂⁻:



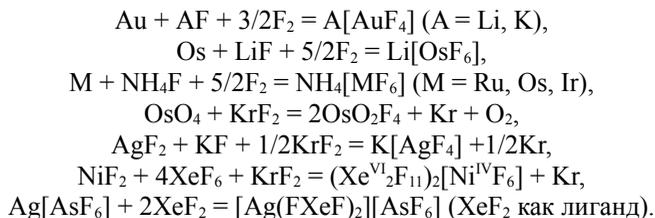
а высшие фториды являются кислотами: 2HF + SbF₅ = H₂F⁺ + [SbF₆]⁻. Смеси HF с SbF₅ являются более сильными кислотами, чем просто жидкий HF. Таким образом, жидкий фтористый водород — подходящая среда для синтеза фторокомплексов, хотя такие фториды как TiF₄, SiF₄, UF₆ нерастворимы в жидком HF и не взаимодействуют с ним. Аналогами аквакомплексов являются катионные комплексы типа [Mn(HF)₆]²⁺ и [Cr(HF)₆]³⁺, существование которых доказано с помощью электронных спектров поглощения. Жидкий фтористый водород может стабилизировать некоторые степени окисления, неустойчивые в водных растворах, причем как anomalно низкие (Ti²⁺, Sm²⁺, U³⁺, Au⁺), так и anomalно высокие ([NiF₆]²⁻, [AgF₄]⁻, [CrF₆]⁻ и др.). В некоторых случаях удаются осуществить уникальные химические превращения. Например, ксенон восстанавливает AuF₃ (в присутствии SbF₅ как акцептора фторид-ионов) в жидком фтористом водороде с образованием комплексов Au²⁺ и Au⁺, в которых атом золота координирован Хе как лигандом:



В избытке ксенона происходит восстановление до Au(I), стабилизирован-

ного в виде катионного комплекса $[F_3AsAuXe]^+$. HgF_2 в аналогичных условиях дает катион $[HgXe]^{2+}$. Это первые примеры координации инертного газа (между прочим, изоэлектронного хорошо известным галогенидам) в качестве лиганда. Успех синтеза определяется выбором растворителя и использованием SbF_5 для освобождения координационной сферы, в результате чего конкурентная координация других лигандов (кроме Хе) подавляется.

Жидкий фтористый водород может быть использован как среда для работы с такими сильными окислителями, как элементарный фтор, дифторид криптона или фториды металлов в высших степенях окисления:



Тетрафтороаргентаты $[AgF_4]^-$ взаимодействуют с сильными кислотами Льюиса (AsF_5 , SbF_5) с образованием сначала нерастворимого AgF_3 (красно-коричневый осадок), который далее растворяется при добавлении избытка пентафторида с образованием растворов, содержащих мощный окислитель — катионные частицы $[AgF_2]^+$, вероятно, сольватированные HF и способные окислять O_2 (в O_2^+) и Хе (в XeF_2). Аналогично, из $[NiF_4]^{2-}$ и $[CuF_6]^{3-}$ можно получить соответствующие бинарные фториды NiF_4 и CuF_3 , представляющие собой модные окислители (CuF_3 превращает Хе в дифторид при 213 К!). Поскольку существует $Cs_2[CuF_6]$, можно также надеяться на получение еще более сильного окислителя — CuF_4 .

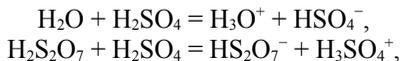
Безводная серная кислота представляет собой вязкую жидкость (т. пл. 10,3 °С, т. кип. 290–317 °С с разл.), молекулы которой связаны сильными водородными связями. Она служит хорошим растворителем благодаря своим координирующим свойствам и высокой диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 120,0$ при 10 °С). Ионизация серной кислоты происходит по схеме:



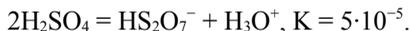
Ситуация, однако, осложняется тем, что параллельно имеет место дегидратация:



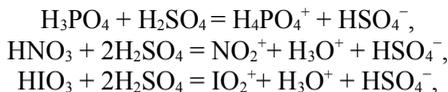
что приводит к установлению новых равновесий, поскольку вода — более сильное, чем H_2SO_4 , основание, а $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ — более сильная кислота:



что в сумме дает итоговое равновесие:



Многие вещества, не проявляющие основных свойств в воде, в серной кислоте ведут себя как основания. Сюда относятся кетоны, эфиры, карбоновые кислоты, нитрилы, фосфины и нитросоединения. Сульфаты и бисульфаты щелочных металлов будут являться основаниями в безводной серной кислоте. Как основания ведут себя фосфорная кислота, азотная кислота и иодная кислота:



Хлорная кислота не диссоциирует в серной кислоте, а перхлораты можно рассматривать как основания:



Хлористый водород также ведет себя как основание, подвергаясь сольволизу с образованием хлорсульфоновой кислоты:

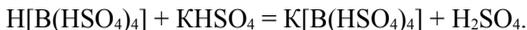


Кислотные свойства проявляют пиросерные кислоты $\text{H}_2\text{S}_{(1+x)}\text{O}_{4+3x}$, фторсульфоновая кислота HSO_3F и особенно комплексные кислоты, например, $\text{HB}(\text{HSO}_4)_4$, которая образуется по реакции:

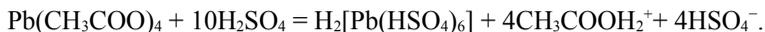


*Количество ионов, образующихся в растворе на 1 моль растворенного вещества, может быть получено из криоскопических измерений.

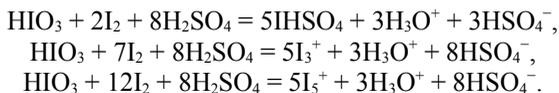
Кондуктометрическое титрование показывает протекание реакции нейтрализации:



Таким же образом были получены другие сильные сульфато-кислоты — $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{HSO}_4)_6]$ и $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{HSO}_4)_6]$:

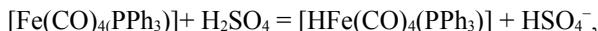


Иод(V) в растворах серной кислоты может быть восстановлен добавлением I_2 сначала до I(III) (желтый сульфат Кретгена $(\text{IO})_2\text{SO}_4$), I(I) и далее с образованием поликатионов I_3^+ и I_5^+ (не путать с полииодными анионами I_3^- и I_5^-):



Такие катионы не могут быть получены в водном растворе, поскольку H_2O вызывает обратное диспропорционирование на I_2 и IO_3^- .

Серная кислота способна протонировать комплексы переходных металлов как по атому металла:



так и по лиганду:



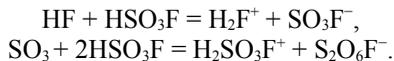
В последнем случае образуются комплексы не существующей в свободном виде изонитрильной формы синильной кислоты.

Свойства кислот HSO_3Cl , HSO_3F , HPO_2F_2 и $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ как растворителей близки к серной кислоте.

Во фторсульфоновой кислоте существуют равновесия:



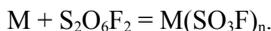
Имеющая место в некоторой степени диссоциация $\text{HSO}_3\text{F} = \text{SO}_3 + \text{HF}$ приводит к появлению дополнительных равновесий:



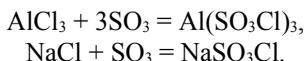
Добавление SbF_5 связывает SO_3F^- и усиливает кислотные свойства:



Ещё более кислая среда получается при добавлении в систему SO_3 , который образует фторсульфатные комплексы $[\text{SbF}_{5-n}(\text{SO}_3\text{F})_{n+1}]^-$, основные свойства которых падают по мере роста n . Так, малорастворимые средние фторсульфаты (например, $[\text{Co}(\text{SO}_3\text{F})_2]$) растворяются как в избытке фторсульфата (с образованием анионных комплексов), так и при добавлении SbF_5 (с образованием катионных комплексов). Аналогично SbF_5 ведут себя BF_3 , AuF_3 , TaF_5 , PtF_4 . Удобным способом получения безводных персульфатов является реакция металла с пероксосульфурилфторидом ($\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$, $\text{F}-\text{S}(\text{O})_2-\text{O}-\text{O}-\text{S}(\text{O})_2-\text{F}$, который легко получить фторированием SO_3):

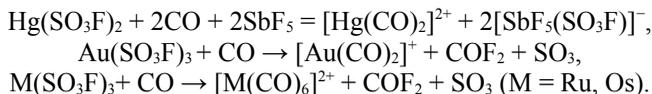


В эту реакцию вступают даже благородные металлы. Хлорсульфаты лучше всего получать реакцией хлоридов металлов с SO_3 (как растворитель можно использовать жидкий SO_2):



Они легко гидролизуются водой по связи $\text{S}-\text{Cl}$.

Смесь $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$ способна протонировать алканы, ксенон, H_2 , Cl_2 , Br_2 , CO_2 (но не Ar , O_2 , N_2) и является хорошей средой для стабилизации очень чувствительных к основаниям катионных комплексов халькогенов и галогенов: I_2^+ , I_3^+ , I_5^+ , Br_3^+ , Q_4^{2+} ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), Q_8^{2+} ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), Te_6^{4+} и малоустойчивых комплексов переходных металлов, например, неклассических карбониллов, в которых отсутствует стабилизирующее дативное взаимодействие:



За счёт равновесия $\text{HSO}_3\text{F} = \text{SO}_3 + \text{HF}$ фторсульфоная кислота является неплохим фторирующим агентом:



BaH_4TeO_6 образует пентафтортеллурическую кислоту HOTeF_5 .

Дисерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (т. пл. $35,1^\circ\text{C}$, $\varepsilon = 50$) способна протонировать даже хлорную кислоту:



Ион $[\text{H}_2\text{ClO}_4]^+$ легко теряет воду с образованием катиона $[\text{ClO}_3]^+$.

❖ Напишите уравнение аутоионизации ортофосфорной кислоты. Почему добавление BF_3 к безводной фосфорной кислоте (т. пл. $42,35^\circ\text{C}$) приводит к резкому возрастанию электропроводности?

❖ AsF_3 во фторсульфоновой кислоте ведет себя как слабое основание, а AsF_5 — как кислота. Напишите уравнения реакций. Предложите варианты строения катиона HAsF_3^+ .

❖ При растворении в HSO_3Cl трихлорид бора BCl_3 ведет себя как кислота, а PCl_5 — как основание. Напишите уравнения соответствующих реакций.

❖ $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2$ растворяется в жидком хлористом водороде с образованием проводящего раствора, который при кондуктометрическом титровании BCl_3 даёт четкий максимум при соотношении алкен– $\text{BCl}_3 = 1:1$. Напишите уравнения реакций.

Важной характеристикой протонных акцепторных растворителей является их кислотность. Которая количественно выражается через т. н. *функцию кислотности Гаммета* (H_0), определяемую через степень протонирования некоторого стандартного индикатора (B) по уравнению:

$$H_0 = \text{p}K_{\text{BH}^+} - \lg (c_{\text{BH}^+}/c_B),$$

причём в качестве B берутся различные нитроанилины (например, для 2,4,6-тринитроанилина (пикрамида) $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ равна $-10,10$). Величина H_0 играет роль аналога pH в неводных средах, сильно кислых средах. Среда с $H_0 \leq -12$ относится к категории *суперкислот*, ряд которых открывается 100% H_2SO_4 ($H_0 = -12$). Суперкислотами являются HClO_4 ($H_0 = -13$), HSO_3Cl ($H_0 = -13,8$), HSO_3F ($H_0 = -15,1$), $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ($H_0 = -14,1$). Увеличение кислотности достигается добавкой сильных кислот Льюиса, связывающих анионы (SbF_5 , AsF_5 , TaF_5 , BF_3 , NbF_5 , PF_5 , SO_3 ; фториды перечислены в

порядке уменьшения Льюисовской кислотности). Добавление 1% SbF₅ к HF (H₀ = -12) приводит к возрастанию H₀ до -20,5, а в системе 10% HSO₃F / 90% SbF₅ H₀ = -26,5). Величина H₀ — важная характеристика, поскольку многие электрофильные катионы существуют только в определенном интервале значений функции кислотности: например, в реакции I₂ + IF₅, в среде жидкого HF, образуются полииодидные катионы:



при этом в средах с H₀ ≤ -10 существует I₅⁺, с -15 ≤ H₀ ≤ -10 — I₃⁺, с H₀ ≤ -16 — I₂⁺. Поскольку фторид-ион вызывает диспропорционирование I₂⁺ и I₃⁺ (например, по схеме: 2I₃⁺ + 5F⁻ = I₅⁺ + IF₅), более высокие отрицательные значения функции H₀ означают большую степень протонирования F⁻, что подавляет диспропорционирование и стабилизирует I₂⁺ и I₃⁺.

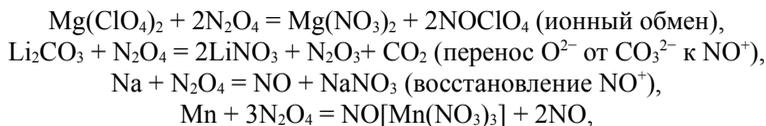
◆ Рассмотрите роль кислотности в процессе стабилизации S₄²⁺ и S₈²⁺, образующихся при растворении серы в олеуме.

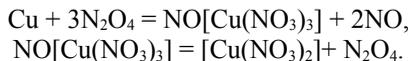
Применение сверхкислот в органической химии описано в пособии: В.Д. Штейнгарц, «Суперкислотная химия алканов», Новосибирск, 2009.

Апротонные акцепторные растворители

Тetraоксид диазота

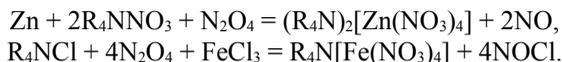
Как известно, диоксид азота(IV) в жидкой фазе (т. пл. -12,3 °С; т. кип. 21,3 °С, ε = 2,42 при 0 °С) существует в качестве димерных молекул со связями азот-азот. Его слабая аутоионизация (K ≈ 10⁻²⁵) происходит по схеме: N₂O₄ = NO⁺ + NO₃⁻, и несмотря на малую величину соответствующей константы, во многих реакциях N₂O₄ ведет себя именно как нитрат нитрозония. Вследствие низкой диэлектрической проницаемости ионные соединения малорастворимы, растворение часто сопровождается сольволизом. N₂O₄ можно использовать как растворитель для получения безводных нитратов и нитратных комплексов:





Безводный $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ может быть возогнан в вакууме и получен в кристаллическом виде.

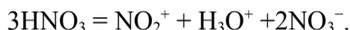
Нитратокомплексы образуются при добавлении нитратов алкиламмония или в результате сольволиза галогенидных комплексов:



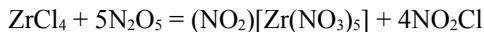
Разбавление N_2O_4 ацетонитрилом (DN = 14,1) или этилацетатом (DN 17,1) резко увеличивает скорость растворения металлов в этих системах за счёт установления равновесия:



Использование N_2O_4 для получения нитратных комплексов более предпочтительно, чем использование безводной азотной кислоты, поскольку аутопротолиз сопровождается дегидратацией:

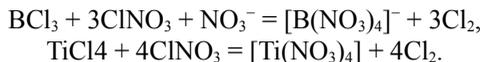


Ионы гидроксония могут выступать нежелательным источником воды. Поэтому безводная азотная кислота может быть использована для получения сравнительно прочных нитратных комплексов, например, $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^{2-}$. Добавление N_2O_5 связывает воду. Поскольку N_2O_5 сам имеет ионное строение ($[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$), возможно его использование для получения нитратокомплексов по реакциям сольволиза, например:



(движущая сила — образование летучего ковалентного нитрилхлорида). Аналогично можно получить $\text{NO}_2[\text{Al}(\text{NO}_3)_4]$.

Самым оригинальным подходом является использование окислительно-восстановительного диспропорционирования:



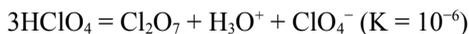
Использование этой реакции основано на том, что так называемый нитрат

хлора(I) (получается по реакции $\text{Cl}_2\text{O} + \text{NO}_2 = \text{ClNO}_3$), будучи ковалентным соединением (Cl-O-NO_2), реагирует с хлоридами с образованием Cl_2 .

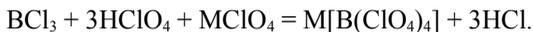
◆ Предложите способы получения $[\text{Ga}(\text{NO}_3)_4]^-$.

Перхлораты

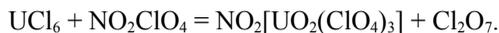
Получение безводных перхлоратов и перхлоратных комплексов представляет собой сложную проблему неорганического синтеза, поскольку перхлорат считается (и в значительной мере оправдывает это мнение) самым слабым из простых неорганических лигандов, настолько слабым, что именно перхлораты используют для создания необходимого ионного фона как некоординирующий лиганд. Поскольку безводная хлорная кислота склонна к аутодегидратации:



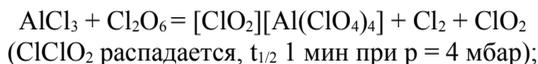
для связывания H_3O^+ приходится дополнительно добавлять Cl_2O_7 (“перхлоратный олеум”). В такой среде можно осуществить сольволиз BCl_3 :

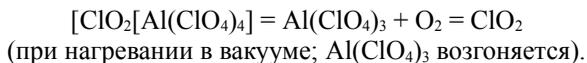


Тетрахлориды Ti, Zr, Hf в этих условиях образуют $\text{M}(\text{ClO}_4)_4$, которые могут быть возогнаны в вакууме с образованием монокристаллов, и атом металла имеет додекаэдрическую координацию бидентатными перхлоратными группами (к. ч. 8). NbCl_5 и TaCl_5 дают малоустойчивые взрывчатые $\text{M}(\text{ClO}_4)_5$. Попытки использовать 100% хлорную кислоту без добавок хлорного ангидрида дают лишь продукты гидролиза. В тех случаях, когда HClO_4 не реагирует (например, с UCl_6), можно использовать реакции сольволиза:



$\text{U}(\text{ClO}_4)_6$ получен не был. Cl_2O_6 (ковалентное соединение, но часто реагирует как $[\text{ClO}_2]^+[\text{ClO}_4]^-$) может быть использован для получения перхлоратов аналогично тому, как N_2O_4 используют для получения нитратов:

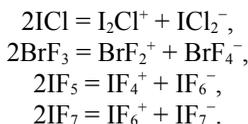




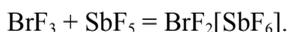
- ❖ Предложите способы получения солей $[\text{Sn}(\text{ClO}_4)_6]^{2-}$. Какой тип координации перхлорат-иона можно ожидать для этого комплекса?
- ❖ Рассмотрите возможные подходы к получению $\text{Xe}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Xe}(\text{NO}_3)_2$. Каковы наиболее вероятные продукты их термического разложения?
- ❖ ClClO_2 удастся изолировать в матрице инертного газа. При его облучении светом разной длины волны было доказано существование еще двух изомерных форм этой молекулы. Нарисуйте их.

Межгалогидные соединения

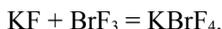
К этой группе относятся: моногалогениды ICl и IBr , тригалогениды ClF_3 , BrF_3 и ICl_3 , пентафториды хлора, брома и иода и IF_7 . Все они, в той или иной степени, подвергаются аутоионизации:



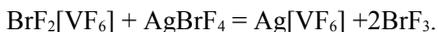
Наиболее изучено поведение BrF_3 (т.пл. 9, т.кип. 126 °С, удельная электропроводность $0,008 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 25 °С, реагирует со взрывом с водой и органическими веществами). В этом растворителе акцепторные фториды (AuF_3 , SnF_4 , PtF_4 , OsF_4 , SbF_5 , NbF_5 , TaF_5 , BiF_5) ведут себя как кислоты:



Фториды щелочных металлов ведут себя как основания:

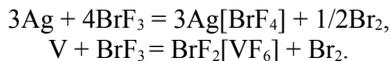


При проведении реакций нейтрализации кондуктометрически хорошо фиксируется точка эквивалентности:



Замечательным свойством трифторида брома является то, что он фторирует все, что в него попадает (помимо галогенидов, свободные металлы,

оксиды и соли оксокислот, включая силикаты). Например, метафосфаты образуют $[\text{PF}_6]^-$, бораты — в $[\text{BF}_4]^-$, ванадаты — в смесь $[\text{VOF}_5]^{2-}$ и $[\text{VF}_6]^-$, бихроматы — в соли $[\text{CrOF}_4]^-$, перманганаты — в соли $[\text{MnF}_5]^-$. Примерами фторирования металлов являются реакции с серебром и ванадием:



Даже золото, платина и рутений образуют соли $[\text{AuF}_4]^-$, $[\text{PtF}_6]^{2-}$ и $[\text{RuF}_6]^-$. Есть сообщения, что радон может превращаться в RnF^+ .

Подбором подходящего окислителя и акцептора моно получить ряд катионных комплексов галогенов, отвечающим несуществующим нейтральным межгалогидным соединениям. Гептафторид хлора ClF_7 неизвестен, но соли катиона $[\text{ClF}_6]^+$ можно получить окислением ClF_5 сильным окислителем – гексафторидом платины:



Соли $[\text{BrF}_6]^+$ получают окислением солей $[\text{BrF}_4]^+$ с помощью Krf_2 .

Комбинацией реакций окисления и сольволиза был получен новый оксофторид хлора (VII) состава ClO_2F_3 :

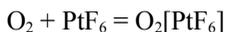


Сольволиз этой смеси NO_2F приводит к образованию $\text{NO}_2[\text{PtF}_6]$, ClO_2F и ClO_2F_3 .

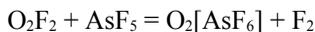
Реакция ClF с BF_3 даёт $[\text{Cl}-\text{Cl}-\text{F}][\text{BF}_4]$ через атаку неустойчивого катиона Cl^+ молекулой ClF . В присутствии Cl_2 удалось получить $[\text{Cl}_3][\text{AsF}_6]$, в котором присутствует катион Cl_3^+ - аналог Br_3^+ и I_3^+ :



Успех подобных реакций связан с использованием сильного акцептора — иона фтора, образующего крупный комплексный анион, стабилизирующий кристаллическую решетку и не склонный к координации и отдаче фторид-иона. Этот подход широко использовался для получения «необычных» катионов непереходных металлов:



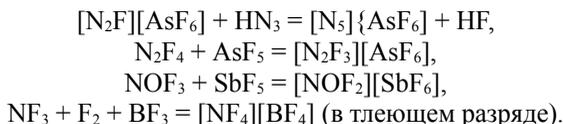
(эта реакция послужила толчком к открытию химии инертных газов),



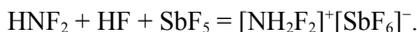
(или напрямую из смеси O_2 , F_2 и AsF_5 в автоклаве при 150–200 °С),



и далее



Несмотря на то, что протонирование NF_3 в галловой фазе — сильно экзотермический процесс, протонировать NF_3 не удается. Зато соль дифтораммония легко получается по схеме:



Протонируется сероводород:



Интересен путь синтеза катиона $[\text{SOF}_2\text{Cl}]^+$ реакцией $[\text{Cl}_2\text{F}][\text{AsF}_6]$ с SOF_2 , которую формально можно рассматривать как обмен ClF на SOF_2 в координационной сфере Cl^+ .

Соли ионов SF_3^+ и SOF_3^+ получают при действии AsF_5 или SbF_5 на соответствующие фториды.

Необычные линейные катионы получены по реакциям:



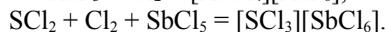
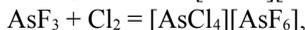
Au в максимально высокой степени окисления (+5) может быть получено по реакции:



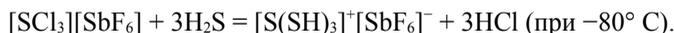
Химия соответствующих хлоридных комплексов изучена в гораздо меньшей степени. Можно упомянуть о получении солей $[\text{NOCl}_2]^+$ по следующей схеме, где протекают реакции окисления, сольволиза и комплексообразования:



и о получении солей $[\text{AsCl}_4]^+$ и $[\text{SbCl}_6]^+$:



Катион $[\text{SbCl}_6]^+$ претерпевает любопытную реакцию замещения:



- ❖ Какую структуру имеют катионные комплексы, полученные в данных реакциях?
- ❖ Какие реакции можно было бы использовать для получения гипотетических OF_3^+ и OF_4^+ ?
- ❖ Как можно получить и стабилизировать катион Xe_2^+ ?
- ❖ В какой форме наиболее вероятно стабилизация гипотетического $\text{Au}(\text{VII})$?

Как видно из приведенных реакций, успех синтезов часто определяется относительной силой двух галогенидов как акцепторов галогенид-иона. Для непереходных элементов можно сформулировать простые правила, позволяющие оценить вероятность переноса галогена к тому или иному акцептору:

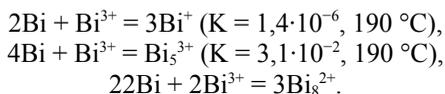
– самыми сильными акцепторами будут тригалогениды и пентагалогениды с электронной конфигурацией s^0p^0 (т.е. в высших степенях окисления). В первую очередь это BF_3 , SbF_5 , AsF_5 , SbCl_5 ;

– менее сильными являются высшие тетрагалогениды, например, SiF_4 , SnCl_4 .

Наличие неподеленных пар ослабляет акцепторные свойства, при этом тетрагалогениды — более сильные акцепторы, чем тригалогениды (что объяснимо, если рассматривать неподеленную пару как «заместитель», занимающий координационное место). Так TeCl_4 будет более слабым акцептором, чем SbCl_5 , но более сильным, чем SbCl_3 . В этом смысле галогениды сурьмы и мышьяка (V) и (III) занимают как бы противоположные позиции в акцепторном ряду. Кроме того, акцепторная способность (вероятность образования аниона) растет, а донорная — убывает в одной и той же группе по мере роста порядкового номера (и радиуса) элемента.

- ❖ Как можно получить соли SbCl_3^+ , SeCl_3^+ и TeCl_3^+ ?
- ❖ Образования каких частиц моно ожидать в реакциях XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 с SbF_5 ? ICl_3 с AlCl_3 ? $\text{ClF}_3 + \text{BiF}_3$?
- ❖ В реакции IF_7 со SbF_5 образуется $[\text{IF}_6][\text{SbF}_6]$. Чем можно объяснить направление переноса фторид-иона?

Для изучения процессов комплексообразования в расплавленных солях используют различные спектроскопические методы — электронную и колебательную спектроскопию, спектроскопию ЯМР и ЭПР. Спектроскопически показано образование ионов X_3^+ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) при растворении галогенов в галогенидных эвтектиках $\text{LiX}-\text{KX}$. При растворении металлического висмута в расплавах $\text{AlCl}_3-\text{NaCl}-\text{BiCl}_3$, $\text{AlBr}_3-\text{NaBr}-\text{BiBr}_3$ спектроскопически зафиксировано образование ионов Bi^+ , а также образование кластерных катионов:



Спектры растворов кадмия, цинка, ртути указывают на образование катионных частиц со связью металл-металл: Zn_2^{2+} , Cd_2^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg_3^{2+} . Многочисленные работы посвящены изучению комплексообразования ионов переходных металлов с помощью электронной спектроскопии. На примере Ti(III) , V(III) показано существование равновесия



Оно смещено в сторону октаэдрических комплексов в эвтектике $\text{LiCl}-\text{KCl}$ при $400 \text{ }^\circ\text{C}$, и в сторону тетраэдрических в расплавленных CsGaCl_4 и KAlCl_4 ($700 \text{ }^\circ\text{C}$). При растворении фторотитанатов $[\text{TiF}_6]^{3-}$ в расплавах KNCS ($200 \text{ }^\circ\text{C}$) или эвтектике $\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3$ ($200 \text{ }^\circ\text{C}$) образуются смешанные комплексы $[\text{TiF}_{6-n}(\text{NCS})_n]^{3-}$ и $[\text{TiF}_{6-n}(\text{NO}_3)_n]^{3-}$. Для изучения сернокислотных комплексов можно использовать тройную эвтектику сульфатов лития-натрия-калия. Например, при 600°C в этих условиях Cr(III) образует $[\text{Cr}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$. Фторидные комплексы можно изучать в расплаве $\text{LiF}-\text{BeF}_2$. При этом, например, показано образование аниона $[\text{CrF}_6]^{4-}$, претерпевающего Ян–Теллеровское искажение ($550 \text{ }^\circ\text{C}$). В тоже время в хлоридных расплавах существуют, по-видимому, тетраэдрические комплексы $[\text{CrCl}_4]^{2-}$. В нитратных расплавах Mn(II) , Co(II) , Ni(II) образуют комплексы

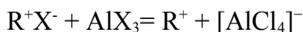
$[\text{M}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ с редким для иона с редким для иона 3d-металла додекаэдрическим окружением (к. ч. 8).

Колебательные спектры, как известно, чувствительны к изменению симметрии, и особенно удобны для изучения координации в расплавах солей многоатомных анионов, таких как роданид, нитрат, сульфат, фосфат, перхлорат и др., и для идентификации анионных галогенидных комплексов. Например, утверждается, что в расплаве $\text{BaCl}_2\text{--KCl--AgNO}_3$ зафиксирован анион BaCl_3^- симметрии D_{3h} . Зафиксировано образование тетраэдрических комплексов $[\text{M}(\text{NCS})_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Pb}, \text{Co}$) и октаэдрических комплексов $[\text{M}(\text{NCS})_6]^{4-}$ ($\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cr}$). Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} образуют сульфатные комплексы $[\text{M}(\text{SO}_4)_n]^{2-2n}$ ($n \geq 2$).

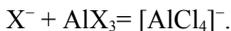
Спектроскопия ЭПР и ЯМР применяется редко. Достаточно подробно изучено поведение Mn^{2+} в разных средах (ЭПР). Также с помощью ЭПР подтверждено существование равновесия $[\text{MCl}_4]^- + 2\text{Cl}^- = [\text{MCl}_6]^{3-}$ и его сдвиг влево при повышении температуры для $\text{Ti}(\text{III})$.

Ионные жидкости

Хлоро- и бромалюминаты ряда крупных органических катионов (N-бутилпиридийный хлорид (BuPyCl), 1-метил-3-этилимидазолий хлорид (MeEtImCl), 1-метил-3-этилимидазолий бромид (MeEtImBr), обладают замечательным свойством — они являются жидкими при комнатной температуре (не застывая вплоть до -90°C). Поскольку они полностью диссоциированы в жидкой фазе, такие системы получили название ионных жидкостей. По сути это апротонные растворители, отличающиеся высокой термической устойчивостью и пренебрежимо низким давлением пара даже при повышенных температурах. Их образование отвечает равновесию:



или, сокращенно,



Ионные жидкости, отвечающие такому составу, являются нейтральными средами (в Льюисовском смысле). Избыток R^+X^- даёт основные, а избыток AlX_3 — кислые ионные жидкости. Нейтральные ионные жидкости устойчивы к окислению и восстановлению в широком интервале ($-2\text{ В} < \text{Е} < 2\text{ В}$). Главным недостатком является чувствительность к влаге, от следов которой можно избавиться добавлением небольших количеств EtAlCl_2 или SOCl_2 . Очевидным преимуществом ионных жидкостей является возможность изучения галогенидных комплексов без конкурирующих реакций

сольволиза. Для изучения анионных комплексов используются основные среды. Например, доказано образование хлорокомплексов с высоким отношением заряд — координационное число, обычно имеющих очень малые константы устойчивости: $[\text{CuCl}_4]^-$, $[\text{AgCl}_4]^-$, $[\text{CrCl}_6]^{3-}$, $[\text{NdCl}_6]^{3-}$, $[\text{NpCl}_6]^{3-}$, $[\text{OsCl}_6]^{3-}$, $[\text{UBr}_6]^{3-}$, $[\text{NbCl}_6]^{3-}$, $[\text{WBr}_6]^{3-}$. При этом становится возможным определение стандартных электродных потенциалов, например, в рядах и парах $[\text{NbCl}_6]^{3-}/[\text{NbCl}_6]^{2-}/[\text{NbCl}_6]^-$; $[\text{TaCl}_6]^{2-}/[\text{TaCl}_6]^-$; $[\text{WCl}_6]^{3-}/[\text{WCl}_6]^{2-}/[\text{WCl}_6]^-$. Комплексы $[\text{NbCl}_6]^{3-}$ и $[\text{WCl}_6]^{3-}$ вообще удаётся стабилизировать только в ионных жидкостях; в иных условиях образуются только биядерные комплексы $[\text{Nb}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ и $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$.

◆ Каково строение $[\text{Nb}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ и $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$, каков порядок связи металл-металл? Рассмотрите равновесие между $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ и $[\text{WCl}_6]^{3-}$. Как, меняя Льюисовскую кислотность MeEtImCl , можно смещать его в ту или иную сторону? Напишите уравнения реакций.

Ионные жидкости можно использовать для стабилизации степеней окисления, слишком неустойчивых в других средах. Например, при восстановлении $[\text{Ru}_2\text{Br}_9]^{3-}$ в MeEtImBr образуется $[\text{Ru}_2\text{Br}_9]^{4-}$; а окисление $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ приводит к $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{2-}$, который, при дальнейшем окислении мог бы дать $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^-$, который, однако, неустойчив и быстро распадается образованием $[\text{WCl}_6]^{2-}$.

◆ Определите кратность связи металл-металл в вышеприведенных ионах.

В кислых ионных жидкостях зафиксированы катионные комплексы: $[\text{NpCl}_x]^{(4-x)+}$ ($x = 1-3$), $[\text{UCl}_x]^{(4-x)+}$ ($x = 1-3$), $[\text{SmCl}]^{2+}$, $[\text{TmCl}]^{2+}$, $[\text{TmCl}_2]^+$ и др. Конечно, такое выделение координационной сферы является условным, поскольку оставшиеся координационные места должны занимать анионами $[\text{AlCl}_4]^-$.

Вместо хлорида алюминия для образования ионных жидкостей можно использовать BCl_3 , CuCl , FeCl_3 , SnCl_2 . Возможно получение ионных жидкостей с некоординирующими анионами — CF_3SO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$. Такие ионные жидкости используются в основном в органическом синтезе и в каталитических реакциях.

Сверхкритические жидкости

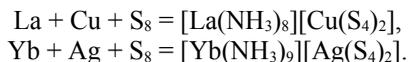
Сверхкритические жидкости (в основном вода и двуокись углерода) приобрели особенную популярность с 90-х гг. Понятие сверхкритический

обозначает, что вещество находится в области p – T диаграммы при $T > T_{кр}$ и $p > p_{кр}$. При достижении этой области исчезают различия между жидким и газообразным состоянием, и вещество становится сверхкритическим флюидом. Приведём критические параметры для ряда веществ: Xe 298,8 К, 5,12 МПа; NH₃ 405,6 К, 11,28 МПа; H₂O 647,3 К, 22,05 МПа. В отличие от «нормальной» воды, сверхкритическая вода ведет себя как неполярный растворитель: она плохо растворяет неорганические ионные соединения, но хорошо растворяет органические вещества. Сверхкритическая вода вызывает гидролиз многих солей и дегидратацию получающихся гидроксидов в оксиды. Варьируя температуру и давление, можно регулировать размеры получающихся частиц оксида. Этот процесс можно использовать для получения наночастиц TiO₂. Сверхкритический CO₂ находит коммерческое применение для декафеинизации кофе и экстракции действующего начала хмеля.

С точки зрения координационной химии наиболее интересен сверхкритический аммиак. Реакции в нём можно использовать для получения амминокомплексов, амидов и их комплексов, нитридокомплексов и нитридов. Например, Mn образует Mn₃N₂. Смесь Mn и I₂ образует [Mn(NH₃)₆]I₂, а смесь Mn с K или Rb образует соответствующие соли амидокомплекса [Mn(NH₂)₄]²⁻.

❖ Напишите уравнение реакции CrI₂ с *sc*-NH₃, приводящей к образованию [Cr₂(NH₃)₆(μ₂-NH₂)₃]I₃.

Сверхкритический аммиак оказался отличной средой для получения сульфидных комплексов, например, K₂AgSbS₄, KAg₂SbS₄, K₂Ag₆S₄. В присутствии ионов переходных металлов и лантаноидов возможно получение необычных двойных комплексных солей:



Сверхкритические NF₃, SF₆, AsF₅, HF могут быть использованы для получения фторидных комплексов. Например, монокристаллы TiF₄, VF₄, CrF₄, MnF₄, AgF₂ были получены из сверхкритического HF, а из AsF₅ был выделен первый комплекс, в котором присутствие HF как лиганда было доказано методом рентгеноструктурного анализа — La(HF)₂(AsF₆)₃.

Рекомендуемая литература

а) основная литература:

1. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987.
2. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия (2 т.). М.: Мир, 2004.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Ч. 3: Химия переходных элементов.
4. Гринвуд Н., Эршно А. Химия элементов. Т. 2. М.: БИНОМ, 2008.
5. Третьяков Ю. Д., Мартыненко Л. И., Григорьев А. Н., Цивадзе А. Ю. Неорганическая химия. Химия элементов (в 2 книгах). М.: Химия, 2001.
6. Соколов М. Н., Самсоненко Д. Г. Координационная химия. Часть II: Металлоорганические соединения, катализ с участием комплексов переходных металлов, кластерные соединения. Новосибирск: НГУ, 2011.

б) дополнительная литература:

1. Скопенко В. В., Цивадзе А. Ю., Савранский Л. И., Гарновский А. Д. Координационная химия. М.: Академенига, 2007.
2. Киселев Ю. М., Добрынина Н. А. Химия координационных соединений. М.: Академия, 2007.
3. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М., Высшая школа, 1985.
4. Неорганическая химия: В 3-х т. / А. А. Дроздов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов и др. М.: Академия, 2006, Т. 3. Кн. 1, 2: Химия переходных элементов.
5. Губин С.П. Химия кластеров. М.: Наука, 1987.
6. Губин С. П. Шульпин Г. Б. Химия комплексов со связями металл-углерод. Новосибирск: Наука. Сиб. Отд-ние, 1984.
7. Тоуб М. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1975.
8. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987.
9. Кукушкин В.Ю., Кукушкин Ю.Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. Л.: Наука, 1990.
10. Киперт Д. Неорганическая стереохимия, М.: Мир, 1985.
11. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций, М.: Мир, 1971.
12. Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов (2 т.). М.: Мир, 1989.
13. Грин М. Металлоорганические соединения переходных элементов. М.: Мир, 1972.
14. Лэнгфорд К., Грей Г. Процессы замещения лигандов. М.: Мир, 1975.
15. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976.