



И. В. Рыбальченко
Е. М. Баян
Е. С. Медведева

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: синтез, свойства, применение

учебное пособие



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**И. В. Рыбальченко, Е. М. Баян,
Е. С. Медведева**

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ:
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

Учебное пособие

Ростов-на-Дону – Таганрог
Издательство Южного федерального университета
2021

УДК 546(075.8)
ББК 24.12 я73
Р93

*Печатается по решению кафедры общей и неорганической химии
химического факультета Южного федерального университета
(протокол № 1 от 11 февраля 2020 г.)*

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии им. В. А. Когана Южного федерального университета *В. В. Луков*;
кандидат химических наук, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности и защиты окружающей среды
Донского государственного технического университета *Л. Е. Пустовая*

Рыбальченко, И. В.

Р93 Комплексные соединения: синтез, свойства, применение : учебное пособие / И. В. Рыбальченко, Е. М. Баян, Е. С. Медведева ; Южный федеральный университет. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2021. – 116 с.

ISBN 978-5-9275-3766-2

Учебное пособие содержит основные положения современных теорий, описывающих химическую связь координационных соединений, их строение и свойства. Отдельная глава посвящена обзору методов получения комплексных соединений. Также рассмотрены основные области применения координационных соединений. После каждой главы предлагаются вопросы для углубления знаний и задания для самоконтроля усвоения материала.

Пособие соответствует базовой части программ по дисциплинам «Методика постановки химического эксперимента», «Неорганический синтез» и рекомендовано для студентов, обучающихся по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» и направлениям подготовки 04.03.01 «Химия», 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов», а также может быть использовано студентами, обучающимися по другим направлениям химических, биологических, химико-технологических и других естественнонаучных факультетов учреждений высшего образования.

УДК 546(075.8)
ББК 24.12 я73

ISBN 978-5-9275-3766-2

© Южный федеральный университет, 2021
© Рыбальченко И. В., Баян Е. М.,
Медведева Е. С., 2021
© Оформление. Макет. Издательство
Южного федерального университета, 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
1. Комплексные соединения: основные понятия	6
1.1. Координационная теория А. Вернера	6
1.2. Номенклатура комплексных соединений	8
1.3. Классификация комплексных соединений	11
1.4. Изомерия комплексных соединений	13
1.5. Хелатные и внутрикомплексные соединения	18
Вопросы и задания для самоконтроля	20
2. Теории, позволяющие описать химическую связь, строение и свойства комплексных соединений	23
2.1. Метод валентных связей	24
2.2. Теория кристаллического поля	28
2.3. Теория поля лигандов	35
Вопросы и задания для самоконтроля	37
3. Физико-химические свойства комплексных соединений	39
3.1. Равновесия в растворах комплексных соединений	39
3.2. Окраска комплексных соединений	45
3.3. Магнитные свойства	48
3.4. Окислительно-восстановительные свойства	49
Вопросы и задания для самоконтроля	51
4. Методы синтеза комплексных соединений	54
4.1. Метод замещения лигандов	55
4.2. Окислительно-восстановительные реакции, включая электрохимическое получение комплексов	58
4.3. Темплатный синтез	61

4.4. Фотохимический метод	65
4.5. Каталитические реакции	66
4.6. Непосредственное взаимодействие реагентов	69
4.7. Термическая диссоциация твердых комплексов	69
Вопросы и задания для самоконтроля	70
5. Применение комплексных соединений.....	72
5.1. Получение, разделение и очистка металлов. Гальванопластика	72
5.2. Применение комплексных соединений в аналитической химии	89
5.3. Применение в медицине	98
5.4. Синтез лекарственных препаратов	105
5.5. Катализаторы органического синтеза	106
5.6. Специфические области комплексных соединений	110
Вопросы и задания для самоконтроля	111
Литература.....	112
Приложения	114
Приложение А	114
Приложение Б	115

ВВЕДЕНИЕ

Химия координационных соединений является динамично развивающейся областью знаний, совершенствуется как ее теоретический фундамент, так и методики синтеза данных соединений. Кроме того, материалы на основе координационных соединений становятся очень востребованными в различных областях и привлекают особое внимание химиков-синтетиков, материаловедов и специалистов в других областях. Поэтому квалифицированному химику необходимо ориентироваться как в методах получения, описания строения, физико-химических свойств, так и в областях применения комплексных соединений. Предлагаемое учебное пособие содержит разделы, посвященные строению и методам синтеза, а также разделы, описывающие физико-химические свойства и применение комплексных соединений. Основные понятия о комплексных соединениях формируются у студентов 1 курса химического факультета при обучении по дисциплине «Неорганическая химия». Однако студенты испытывают объективные трудности в применении различных теоретических методов для описания строения и прогнозирования свойств координационных соединений. Чтобы облегчить усвоение основных положений различных теорий, описывающих химическую связь, строение и свойства комплексных соединений, были написаны главы 1–3 данного пособия. Важным навыком химика является осознанный и обоснованный выбор методов синтеза веществ. Глава 4 посвящена обзору методов получения комплексных соединений. В главе 5 описаны основные области применения координационных соединений.

Авторы надеются, что предлагаемое учебное пособие поможет студентам приобрести знания и умения по постановке осмысленного химического эксперимента по синтезу комплексных соединений.

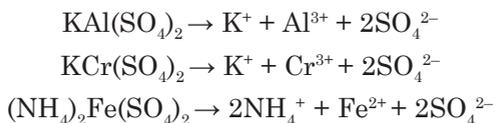
1. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

1.1. Координационная теория А. Вернера

Соли – это сложные вещества, которые являются продуктами полного или частичного замещения водорода в кислотах ионами металлов либо продуктами полного или частичного замещения гидроксильных групп в основаниях.

Однако возможно образование двойных солей при кристаллизации растворов, содержащих смесь солей. Например, если кристаллизовать смесь, состоящую из сульфатов калия и алюминия, то можно получить кристаллы алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Из смеси сульфата калия и хрома (III) при кристаллизации получим хромокалиевые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Соль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ можно получить при упаривании раствора смеси сульфатов аммония и железа (II).

Диссоциация в водных растворах с образованием катионов двух видов – это отличительная особенность двойных солей:



При этом качественными реакциями можно обнаружить все образованные ионы.

В то же время существуют соединения, похожие по составу на двойные соли, но имеющие ряд важных особенностей. Например, вещество с историческим названием «красная кровяная соль» имеет состав $K_3Fe(CN)_6$. Поэтому ее формулу можно записать в виде двойной соли: $3KCN \cdot Fe(CN)_3$, однако качественные реакции на составные ионы не дают положительных результатов. Таким образом, можно сделать предположение, что между ионами Fe^{3+} и CN^- имеется прочная связь, за счет которой образован сложный ион

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Его существование в растворе удается доказать химическими и физико-химическими методами.

Существование и строение таких сложных ионов объясняет координационная теория швейцарского химика А. Вернера (Нобелевская премия в области химии, 1913 г.). Согласно теории А. Вернера, в центре комплексного соединения находится атом – **комплексообразователь**. Он может координировать вокруг себя ионы с противоположным знаком или нейтральные молекулы, которые называют **лигандами**. В качестве комплексообразователя чаще всего могут выступать атомы или катионы металлов, у которых имеются свободные орбитали – это *p*-, *d*-, *f*-элементы: Al^{3+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} и др.; редко – некоторые отрицательно заряженные неметаллы: N^{3-} , O^{2-} , F^- . В качестве лигандов в комплексных соединениях могут выступать такие анионы, как OH^- , F^- , CN^- , CNS^- , NO^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др., или нейтральные молекулы H_2O , NH_3 , CO , NO и др. Вся эта конфигурация образует так называемую **внутреннюю координационную сферу**, которую при написании принято заключать в квадратные скобки. **Внешняя сфера** образуется за счет сил электростатического взаимодействия противоположных ионов, однако существуют комплексные соли, в которых внешняя сфера отсутствует.

Например, в координационном соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ион кобальта (III) является комплексообразователем, NH_3 и Cl^- – лиганды, а ионы хлора образуют внешнюю сферу комплексного соединения (рис. 1).

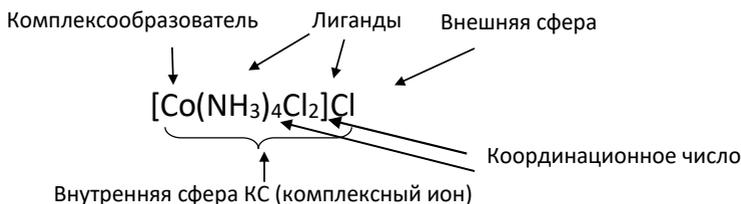


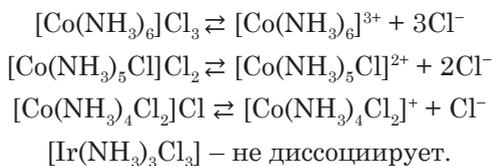
Рис. 1. Хлорид дихлоротетрааминкобальта (III)

Комплекс состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ имеет заряд «+», так как все комплексное соединение в целом должно быть электронейтраль-

ным. Заряд комплексообразователя определяется по обычной схеме, например, применяемой для определения степени окисления атомов в молекуле. Тогда, с учетом заряда иона Cl^- и NH_3^0 , получаем: $+1 = n + 0 - 2$ (n – заряд иона кобальта); таким образом, заряд кобальта равен $+3$.

Ионы, не входящие во внутреннюю координационную сферу, при попадании комплексного соединения в водный раствор отщепляются и придают раствору способность проводить электрический ток.

В соответствии с этим диссоциацию комплексных соединений можно записать так:



1.2. Номенклатура комплексных соединений

Наибольшее распространение имеет номенклатура, рекомендованная IUPAC. Однако часто употребляют и внесистемные или полусистематические названия по тривиальной номенклатуре.

Рассмотрим три разновидности современной химической номенклатуры комплексных соединений:

1. Тривиальная – в названиях никак не отражены состав и структура химического соединения.

Названия лишь отражают какие-либо свойства соединения (берлинская лазурь), способ или источник его получения (кислотный желатин, красная кровяная соль), фамилию или имя ученого, впервые получившего данное вещество (бертолетова соль, соль Мора), или иную особенность, подмеченную исследователями. Это ранний вариант номенклатуры химических соединений. По мере накопления химических знаний, пользоваться такой системой становилось сложнее. Данный вид номенклатуры в настоящее время используют в технической литературе и в лабораторном практикуме.

2. Полусистематическая – в названии частично отображен состав и структура соединения, например: железосинеродистый калий, ферроцианид калия.

Для представления формулы соединения необходимы дополнительные знания в области химии. В современной химической технологии этот вид номенклатуры максимально распространен.

3. Систематическая – в названиях полностью отражены химический состав и структура соединения.

Названия полностью описывают структурные особенности соединения, например, гексацианоферрат (II) железа (III) калия. При использовании такой номенклатуры названия получаются длинными и громоздкими, но максимально информативными. Одно и то же вещество можно называть по всем трем классификациям (табл. 1).

Таблица 1

Названия веществ по различным классификациям

Формула и название КС	$K_3[Co(NO_2)_6]$	$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$
Тривиальное название	соль Фишера	соль Чугаева
Полусистематическое название	кобальтинитрит калия	хлорид пентаамминхлороплатины
Систематическое название	трикалийгексанитристокобальтат(III); гексанитристокобальтат(III) калия; трикалийгекса[триоксонитрат(III)]кобальтат(III); гекса[триоксонитрат(III)]кобальтат(III) трикалия	(три)хлорид пентаамминхлороплатины(IV); пентаамминхлороплатины(IV) (три)хлорид
«Гибридное» название	гексанитристокобальтиат калия	пентаамминхлороплатехлорид
Формула и название КС	$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$	$K_4[(C_2O_4)_2Co(\mu-OH)_2Co(C_2O_4)_2]$
Тривиальное название	зеленая соль Магнуса	соль Дюррана
Полусистематическое название	платинохлоридтетрамминплатины	–

Продолжение табл. 1

Формула и название КС	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$	$\text{K}_4[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Co}(\mu\text{-OH})_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$
Систематическое название	тетрахлороплатинат(II) тетраамминплатины(IV); тетраамминплатина(II) тетрахлороплатинат(II)	ди- μ -гидрокситетраakis(оксалато)дикоальтат(III) (тетра)калия; тетракалийди- μ -гидрокситетраakis(оксалато)дикоальтат(III);
«Гибридное» название	тетраамминплатотетрахлороплатоат	ди- μ -гидрокситетраakis(оксалато)дикоальтат калия

В настоящее время не существует общепринятой системы составления комплексных соединений, и тем более нет единого подхода к названию сложных координационных соединений. Авторы, как правило, перечисляют лиганды внутренней координационной сферы в том порядке, который удобен и регламентируется издательством. Хотя Международным союзом теоретической и прикладной химии – ИЮПАК (IUPAC) приняты некоторые правила и предписания на этот счет. Проблемы при систематическом названии координационных соединений возникают на этапе перечисления находящихся в ней лигандов, особенно в тех случаях, когда они являются сложными органическими соединениями с различной дентатностью и координацией к центральному атому.

Из правил IUPAC для названия комплексных соединений:

1. Название координационного соединения – электролита – начинается с аниона, употребляемого в именительном падеже, затем следует название катиона в родительном падеже.
2. Число лигандов во внутренней сфере комплексной частицы указывают с помощью греческих приставок моно- (опускается по умолчанию), ди-, три-, тетра- и т. д.
3. Для сложных лигандов применяют приставки бис-, трис-, тетраakis- (например: $(\text{SO}_4)^{2-}$ – бис(сульфато); $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)^{4+}$ – тетраakis(этилендиамин)).
4. Лиганды сохраняют свои обычные названия, за исключением NH_3 – аммин-, H_2O – аква-, CO – карбонил-, NO – нитрозил-.
5. К анионным лигандам добавляется суффикс -o (CH_3COO^- – ацетато-, F^- – фторо-, OH^- – гидроксо-).

Амбидентатные лиганды – это такие лиганды, в состав которых входит несколько атомов-доноров, способных координироваться вокруг центрального атома несколькими способами.

SCN^- – тиоцианаток комплексы, пример: $\text{Hg}-\text{SCN}$

NCS^- – изотиоцианаток комплексы, пример: $\text{Zn}-\text{NCS}$

NO_2^- – нитрокомплексы, пример: $\text{Co}-\text{NO}_2$

ONO^- – нитриток комплексы, пример: $\text{Co}-\text{ONO}$

1.3. Классификация комплексных соединений

На сегодняшний день известно большое количество комплексных соединений, а многообразие их свойств не позволяет создать единую классификацию. Однако принято группировать вещества по некоторым критериям.

1. По заряду внутренней сферы

- **Комплексы**, имеющие положительный заряд, образованные за счет координирования нейтральных молекул вокруг положительного иона металла, называют **катионными**. Например: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$.
- **Комплексы**, имеющие отрицательный заряд, образованные за счет координирования вокруг положительного иона металла атомов или групп атомов, имеющих отрицательную степень окисления, называют **анионными**. Например: $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_2[\text{BF}_4]$.
- **Нейтральные комплексы** имеют суммарный заряд, равный нулю, и поэтому не имеют внешней сферы. Они образуются при координации вокруг атома молекул или при одновременной координации вокруг центрального положительно заряженного иона металла отрицательных ионов и молекул. Например: $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.

2. По количеству комплексообразователей

- Моноядерные – в состав комплекса входит один атом комплексообразователя, например: $\text{K}_2[\text{Be}(\text{SO}_4)_2]$.
- Многоядерные – в состав комплекса могут входить два и более атома комплексообразователя, например: $[\text{CrFe}(\text{NH}_3)_6(\text{CN})_6]$.

3. По типу лиганда

• **Гидраты или аквакомплексы.** Если в состав комплекса входят молекулы воды, то их называют аквакомплексы. Например: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. В эту же группу входят и хорошо известные кристаллогидраты, такие как:

- медный купорос $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- никелевый купорос $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- железный купорос $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- хромокалиевые квасцы $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ и пр.

Интересно и строение таких соединений, которое на примере медного купороса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ схематично изображено на рис. 2.

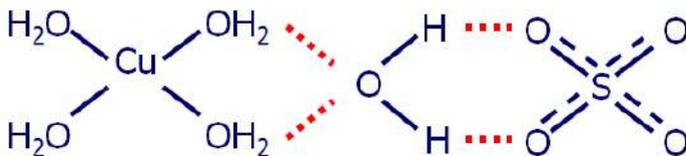


Рис. 2. Строение медного купороса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- **Аммиакаты.** Если в состав комплекса входят молекулы аммиака, то их называют амминокомплексы. Например: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.
- **Гидроксокомплексы** – это такие комплексы, в состав которых входят гидроксид-ионы: $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Cs}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$. Образование гидроксокомплексов характерно для ионов амфотерных элементов.
- **Ацидокомплексы** содержат в своем составе кислотные остатки в качестве лигандов. Это могут быть как кислородсодержащие, так и бескислородные кислоты (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др.). Например: $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2[\text{FeCl}_4]$.
- **Карбонилы (карбонильные комплексы).** Так называют комплексные соединения, в состав которых входят молекулы монооксида углерода. Например: тетракарбонилникель (0) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, пентакарбонилжелезо (0) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, октакарбо-

нилдикобальт (0) $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, додекакарбонилтрирутений $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, гексакарбонилванадат (I) калия $\text{K}[\text{V}(\text{CO})_6]$.

- **Гидридокомплексы (комплексные гидриды).** Так называют комплексные соединения, в состав которых входят гидрид-анионы в качестве лиганда. Например: $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, $\text{Na}[\text{AlH}_4]$, $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$.

Кроме того, комплексные соединения могут содержать несколько лигандов, относящихся к различным классам приведенной классификации. Например: $\text{K}[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Br}_3]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}$.

4. По химическим свойствам

- Кислоты – $\text{H}[\text{AuBr}_4]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$
- Основания – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
- Соли – $\text{Cs}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$
- Неэлектролиты – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

5. По количеству мест, занимаемых лигандом в координационной сфере

Лиганды с центральным атомом могут образовывать не только одну, но и несколько связей в координационной сфере. По этому признаку различают:

- Моодентатные лиганды – это такие лиганды, как молекулы H_2O , NH_3 , CO , NO и ионы CN^- , F^- , Cl^- , OH^- , SCN^- и др.
- Бидентатные лиганды – к такому типу лигандов относятся ионы $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, молекула этилендиамина $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{H}_2\text{N}$ (сокращенно en).
- Полидентатные лиганды, в состав которых входят несколько групп $-\text{CN}^-$ или $-\text{COOH}$ (ЭДТА); они также способны образовывать циклические комплексы, называемые хелатными (например: гемоглобин, хлорофилл и др.).

1.4. Изомерия комплексных соединений

Изомерами называют соединения, которые имеют одинаковый химический состав, но при этом отличаются физическими или химическими свойствами. Это отличие возникает в связи с различным положением одних и тех же групп атомов в изомерных соединениях.

Для комплексных соединений характерно несколько видов изомерии. Рассмотрим их.

1. Структурная изомерия

В структурных изомерах наблюдается различие в пространственном расположении атомов.

1.1. Изомерия положения (связевая) возникает в тех случаях, когда возможна различная координация лиганда. Например, ион NO_2^- в комплексных соединениях может координироваться либо через атом кислорода (рис. 3, а), либо через атом азота (рис. 3, б).

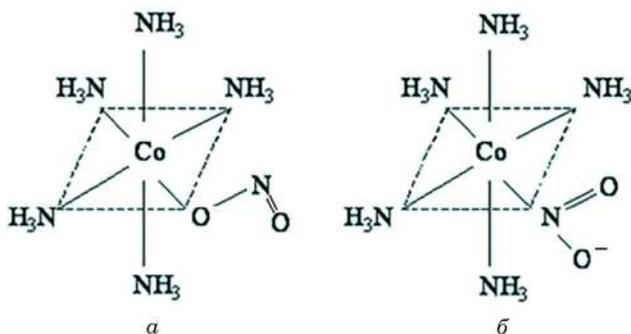


Рис. 3. Пример изомерии положения: координация иона NO_2^- через атом кислорода (а), через атом азота (б)

Тогда можно выделить два различных комплексных соединения: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ желто-коричневого цвета в растворе, в котором имеется лиганд нитро- ($-\text{NO}_2^-$), и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ розового цвета, в котором присутствует нитрито-лиганд ($-\text{ONO}^-$), где лиганд связан с комплексообразователем через атом кислорода.

Такая же связевая изомерия характерна для следующих комплексов:

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$, где тиоцианато-N-лиганд $-\text{NCS}^-$ связан с комплексообразователем через атом азота;
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})]^{2+}$, где тиоцианато-S-лиганд $-\text{SCN}^-$ связан с комплексообразователем через атом серы.

1.2. Координационная изомерия возникает, когда лиганд либо образует координационную связь непосредственно с металлом, либо находится за пределами координационной сферы. Например, для соединения $\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ возможны изомеры типа: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2. Стереоизомерия

Стереоизомеры имеют одинаковые химические связи, но различаются расположением их в пространстве.

2.1. Геометрическая изомерия (*цис*-, *транс*-изомерия) возникает вследствие различного пространственного расположения лигандов по отношению к комплексообразователю: *цис* – по одну сторону и *транс* – по разные стороны.

Плоскоквадратные комплексы при наличии двух разных лигандов L_1 и L_2 дают два изомера: *цис*- и *транс*-.

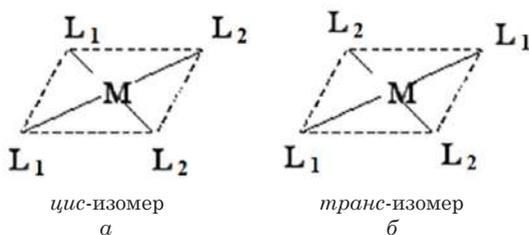


Рис. 4. Геометрические изомеры плоскоквадратного комплекса: *цис*-форма (*a*) и *транс*-форма (*б*)

Примером изомеризации плоскоквадратного комплекса являются *цис*- и *транс*-изомеры дихлородиаминоплатины (II), представленные на рис. 5.

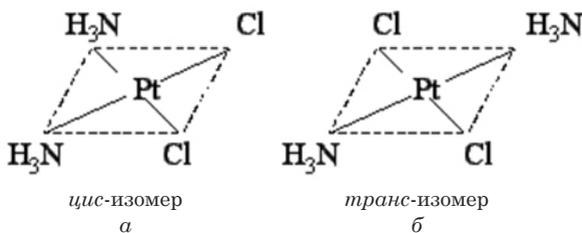


Рис. 5. Геометрические изомеры плоскоквадратного комплекса дихлородиаминоплатины (II): *цис*-форма (*a*) и *транс*-форма (*б*)

Этот вид изомерии характерен для октаэдрических комплексов и не наблюдается в тетраэдрических комплексах вследствие того, что все вершины тетраэдра соседствуют друг с другом.

На рис. 6 представлены геометрические изомеры октаэдрического комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$: *a* – *цис*-форма и *б* – *транс*-форма.

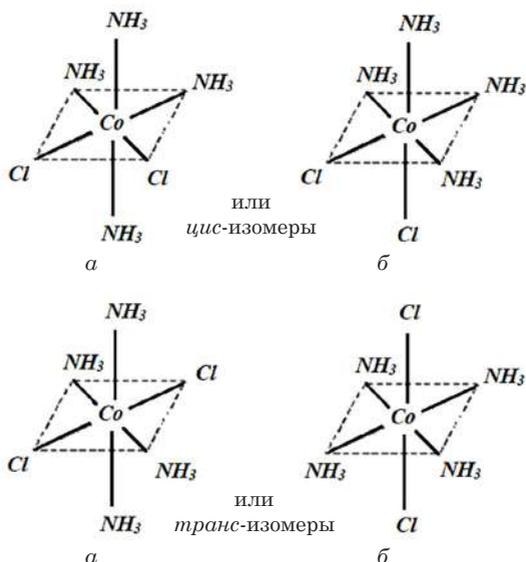


Рис. 6. Геометрические изомеры октаэдрического комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$: *цис*-форма (*a*) и *транс*-форма (*б*)

На рис. 7 показаны *цис*- и *транс*-изомеры дигидроксотетраамминкобальта (II).

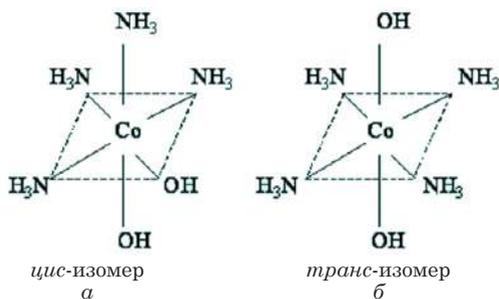


Рис. 7. Геометрические изомеры октаэдрического комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]^+$: *цис*-форма (*a*) и *транс*-форма (*б*)

2.2. Оптическая изомерия. Оптические изомеры (энантиомеры) представляют несовместимые зеркальные изображения. Их нельзя совместить до полного совпадения. На рис. 8 приведен пример двух оптических изомеров триоксалатокобальтат (III)-иона $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

Молекулы или ионы, у которых оптические изомеры являются зеркальным отражением друг друга, называются *хиральными*.

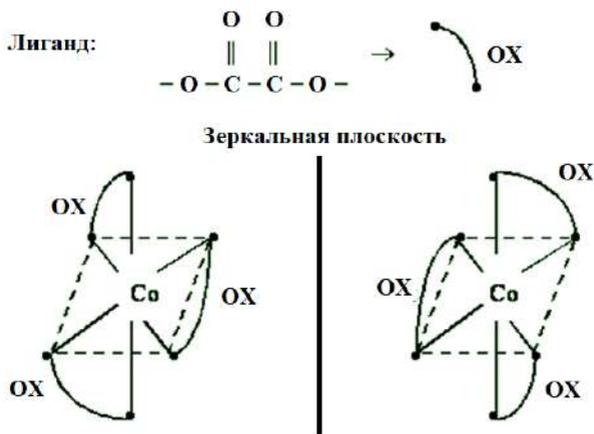


Рис. 8. Оптические изомеры комплексного иона $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

С помощью плоскополяризованного света возможно отличить такие изомеры. Если через растворы оптических изомеров пропускать поляризованный свет, его плоскость поляризации будет поворачиваться либо вправо, либо влево. Раствор оптического изомера, вращающего плоскость поляризации светового луча влево, т. е. против часовой стрелки, называется левовращающим (*L*-изомер), а раствор оптического изомера, вращающего плоскость поляризации светового луча вправо, т. е. по часовой стрелке, называется правовращающим (*D*-изомер).

При получении вещества, имеющего оптические изомеры, в лабораторных условиях может получиться не отдельные изомеры, а их смесь. Такая смесь, называемая *рацемической*, не вращает плоскость поляризации света (рис. 9).

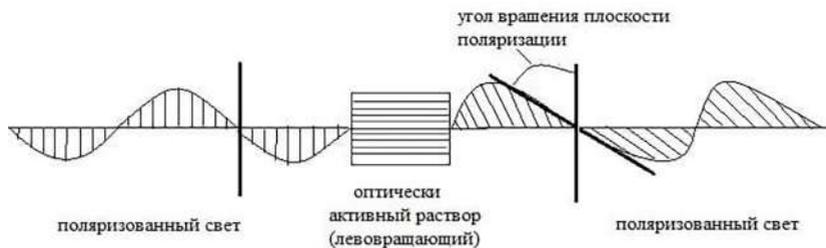


Рис. 9. Вращение поляризационного света

Оптическая изомерия была открыта более 150 лет назад и имеет большое значение для человечества. Например, достоверно известно, что оптические изомеры проявляют различную биологическую и фармакологическую активности. Активность большинства аминокислот животных организмов представляет собою вращение изомеров против часовой стрелки, т. е. с левым спином вращения. Однако в природе также встречаются и смеси оптических изомеров.

1.5. Хелатные и внутрикомплексные соединения

Хелатные комплексные соединения металлов, или хелаты, представляют собой комплексы металлов с полидентатными лигандами. Термин «хелат» предложен в 1920 году Морганом и Дрю. Хелаты могут быть комплексами катионного, анионного типа или комплексами-неэлектролитами; содержать во внутренней координационной сфере или только полидентатные, или одновременно один или несколько полидентатных и монодентатные лиганды, а также иметь или не иметь внешнесферные ионы.

Часто понятия хелатных и внутрикомплексных соединений отождествляются. Однако между ними есть некоторые тонкие различия. Так, внутрикомплексные соединения являются частным случаем хелатов.

Внутрикомплексные соединения – это координационные соединения металлов с одинаковыми или различными бидентатными ацидолигандами, связанными с одним и тем же атомом металла комплексообразователя через одну отрицательно заряженную и одну нейтральную донорные группы с образованием

одинаковых или различных внутренних металлоциклов – хелатных циклов. Они не содержат внешнесферных ионов и являются комплексами-неэлектролитами. Примером внутрикомплексных соединений могут служить глицинат меди (II) и оксихинолинат цинка (рис. 10).

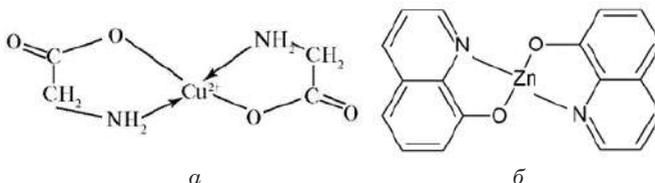


Рис. 10. Внутрикомплексные соединения: глицинат меди (II) (а), оксихинолинат цинка (б)

Большую группу хелатных комплексов образует **этилендиамин** $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (часто для краткости обозначаемый En или en), дающий пятичленные металлоциклы (рис. 11), например, в комплексе платины (II).

Два идентичных металлоцикла содержатся в комплексе кобальта (III) наряду с двумя монодентатными тиоцианогруппами (рис. 12).

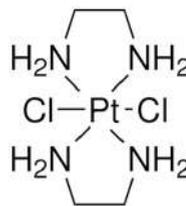


Рис. 11. Дихлорбис(этилендиамин)платина (II)

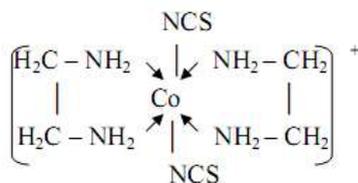


Рис. 12. Дироданобис(этилендиамин)кобальта(III)-ион

Этот комплекс применяется для определения серебра (I), висмута (III) в форме соединений $[\text{CoEn}_2(\text{NCS})_2][\text{Ag}(\text{NCS})_2]$ и $[\text{CoEn}_2(\text{NCS})_2][\text{Bi}_{14}]$.

К хелатным комплексным соединениям относятся такие практически важные вещества, как соединения металлов с основаниями Шиффа, комплексонаты, фталоцианины металлов, порфирины, хлорофилл, гемоглобин, цианокобаламин, инсулин, ферритин и многие другие.

Более подробно о роли хелатных комплексов в аналитической химии изложено в разделе 5.2.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Определите степень окисления иона-комплексобразователя в следующих комплексных ионах: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]^-$, $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

2. Укажите величину и знак заряда комплексных ионов: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Чему равны степень окисления и координационное число комплексобразователей в этих соединениях? Напишите уравнения диссоциации этих комплексных соединений.

3. Укажите названия соединений по различным классификациям, определите степень окисления комплексобразователя:

- | | |
|--|--|
| а) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; | б) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; |
| в) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; | г) $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$; |
| д) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$; | е) $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$. |

4. Напишите формулу комплексного соединения по названию:

- а) хлорид гексааквакобальта (II);
- б) нитрат гексааквахрома (III);
- в) гидроксидтетраамминмеди (II);
- г) тетрахлороурат (III) водорода;
- д) тетракарбонилникель;
- е) катион дигидроксононаамминдихрома (III);
- ж) хлорид дигидроксононаамминдихрома (III).

5. Определите координационное число комплексобразователя и дентатность лигандов в следующих КС:

- | | |
|---|---|
| а) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$; | б) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$; |
| в) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$; | г) гидроксидтетраамминмеди (II); |
| д) $\text{KFeIII}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; | е) тетракарбонилникель; |
| ж) $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. | |

- в) ковалентные донорно-акцепторные;
- г) металлические.

12. В качестве комплексообразователей могут выступать следующие атомы или ионы:

- а) атомы-доноры электронных пар;
- б) атомы-акцепторы электронных пар;
- в) ионы-доноры электронных пар;
- г) ионы-акцепторы электронных пар;
- д) радикалы.

13. Из предложенных лигандов выберите полиидентатные:

- а) NH_3 ;
- б) ЭДТА;
- в) CO_3^{2-} ;
- г) SO_4^{2-} ;
- д) CN^- ;
- е) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$;
- ж) триаминопропан.

14. Выберите из предложенных комплексных соединений хелатные комплексы:

- а) трикалийгексанитритокобальтат (III);
- б) тетрахлоороплатинат(II) тетраамминплатины (IV);
- в) тетрагидроксоалюминат калия;
- г) тетрароданоdiamминхромат (III) кальция;
- д) тетракарбонилникель;
- е) хлорофилл;
- ж) гемоглобин.

15. Координационное число комплексообразователя равно шести в следующих комплексах:

- а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$;
- б) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_2]$;
- в) $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{Cl})_2]\text{NO}_3$;
- г) $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{NO}_2)_4]$;
- д) $\text{Na}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$;
- е) $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

2. ТЕОРИИ, ПОЗВОЛЯЮЩИЕ ОПИСАТЬ ХИМИЧЕСКУЮ СВЯЗЬ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Первой прорывной теорией, позволившей описать строение и некоторые свойства комплексных соединений, была теория Альфреда Вернера, рассмотренная в предыдущей главе. Особенностью данной теории является то, что для объяснения связи между строением координационных соединений и их физико-химическими свойствами используется стереометрический подход, удачно описывающий как строение комплексного соединения, так и влияние отдельных фрагментов структуры вещества (например, лигандов) на свойства соединения в целом.

Кроме стереохимии для описания координационных соединений применялись хорошо известные классические теории химической связи, от исторически первой электростатической (ионной) теории до современных квантово-механических. На данном этапе развития химии строение веществ принято описывать с помощью аппарата квантовой химии. Однако для комплексных соединений строгие квантово-химические расчеты весьма трудоемки, поэтому часто для описания существующих комплексов и прогнозирования новых соединений применяются следующие упрощенные качественные или полуколичественные модели:

- электростатическое моделирование;
- теория кристаллического поля;
- метод валентных связей (МВС);
- метод молекулярных орбиталей (ММО) и теория поля лигандов (ТПЛ).

Упомянутые выше теории подробно описаны в ряде учебников и учебных пособий [9; 10; 15]. Авторы надеются, что читатели хорошо помнят основные принципы теорий химической связи, особенности описания строения и физико-химических свойств в рамках ТКП, МВС и ММО–ТПЛ. Поэтому в данном пособии рассмотрим

практическое применение наиболее широко используемых методов описания химической связи, строения и свойств координационных соединений.

2.1. Метод валентных связей

Метод валентных связей (МВС), рассматривающий донорно-акцепторное взаимодействие между центральным атомом (акцептором электронов) и лигандами (донорами электронов), является удобным качественным методом, который описывает состав и геометрическое строение КС.

Однако данный метод имеет и ряд существенных недостатков:

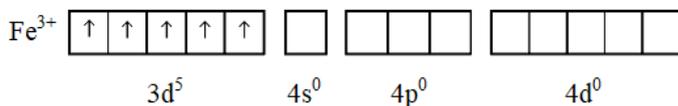
- количество КС, корректно описываемых МВС, ограничено;
- не предсказывает оптические и магнитные свойства комплексных соединений;
- не объясняет различную устойчивость КС;
- не дает энергетическую оценку различных форм комплексов;
- для описания строения МВС часто использует экспериментальные данные о КС, например их магнитные свойства.

Тем не менее МВС является очень удобным методом для объяснения свойств комплексов.

Рассмотрим образование некоторых координационных соединений по МВС.

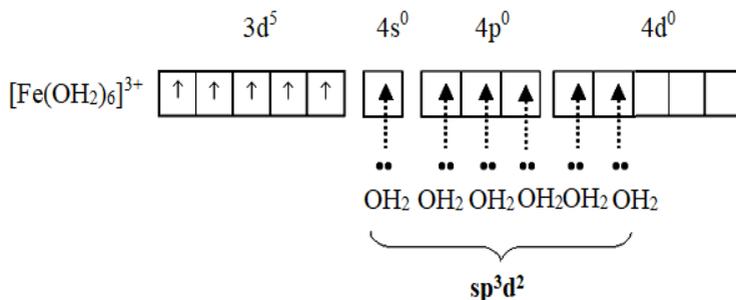
Пример 1. Для комплексообразователя железа (III) рассмотрим октаэдрические КС: парамагнитный аквакомплекс с сильными магнитными свойствами и гексацианоферрат, магнитная восприимчивость которого в 5 раз ниже, чем у $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$.

Для рассмотрения по данной теории нужно знать электронную конфигурацию иона-комплексообразователя Fe^{3+} : $[\text{Ar}]3d^5 4s^0 4p^0$:



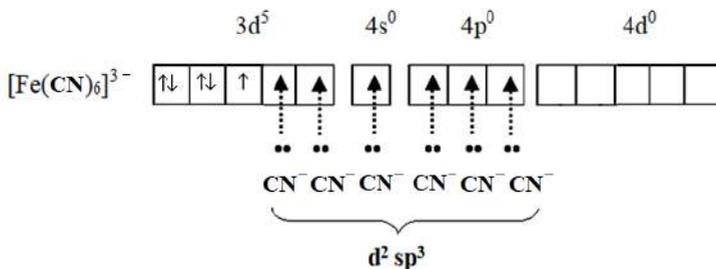
По условию аквакомплекс железа обладает сильными магнитными свойствами, и можно сделать вывод, что электроны в данном

КС не спарены и занимают пять $3d$ -орбиталей. Поэтому в σ -связывании с шестью лигандами воды ($[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ – октаэдрический) участвуют sp^3d^2 -гибридные орбитали катиона железа Fe^{3+} .



Как видно из представленных рассуждений, рассматриваемый комплекс $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ – внешнеорбитальный.

Согласно условию, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ парамагнитен, но магнитная восприимчивость этого комплекса ниже в 5 раз, чем у $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. Поэтому неспаренным остается один электрон, остальные образуют 2 пары на $3d$ -орбиталях. Следовательно, в σ -связывании с лигандами участвуют d^2sp^3 -гибридные орбитали Fe^{3+} .



Комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ является внутриорбитальным. Типы гибридизации d^2sp^3 , sp^3d^2 для рассматриваемых КС соответствуют октаэдрическому пространственному строению (табл. 2, рис. 13), что согласуется с условием примера.

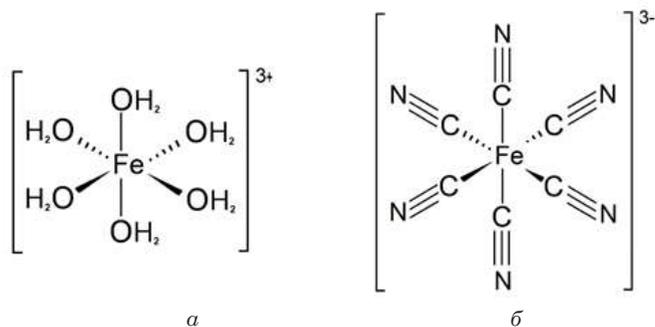


Рис. 13. Строение катиона гексаакважелеза (III) (а) и гексацианоферрат (III)-иона (б)

Таблица 2

Форма и относительная прочность гибридных связей

КЧ	Тип гибридизации	Пространственное строение	Пример КС
2	sp	Линейное	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
3	sp^2	Тригональное (треугольник)	$[\text{HgI}_3]^-$
4	sp^3	Тетраэдрическое	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	dsp^2	Квадратное	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	dsp^3, d^3sp, sp^3d	Тригональная бипирамида	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
5	dsp^3, d^2sp^2	Квадратная пирамида	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	d^2sp^3, sp^3d^2	Октаэдрическое	$[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3+}$ $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3+}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
7	d^3sp^3	Пентагональная бипирамида	$[\text{ZrF}_7]^{3-}$ $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$
8	d^4sp^3	Квадратная антипризма	$[\text{TaF}_8]^{3-}$

Пример 2. Определим тип гибридизации атомных орбиталей и пространственное строение диамагнитного карбонильного комплекса $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

Рассмотрев данные примеры, мы убедились в том, что МВС описывает механизм возникновения ковалентной связи между комплексообразователем и лигандом, а также строение известных соединений, опираясь на их магнитные свойства. Однако метод не может предсказывать геометрию гипотетических КС, не объясняет окраску комплексов и не приводит энергетических характеристик, позволяющих объяснить различную устойчивость комплексов.

2.2. Теория кристаллического поля

Теория кристаллического поля (ТКП) основана на электростатическом представлении о химической связи между катионом переходного металла и лигандами, являющимися источниками электростатического поля (так называемого «кристаллического поля»). Попытка применить квантово-химические представления в ТКП выражается в учете особенностей d - или f -орбиталей катиона металла, находящегося в кристаллическом поле, и распределения электронов на этих орбиталях. В ТКП учитывается, что разное пространственное расположение (октаэдрическое, тетраэдрическое, квадратное и другие кристаллические поля) и различная сила лигандов оказывают разное влияние на орбитали иона переходного металла.

Благодаря детальному рассмотрению орбиталей центрального атома и учету влияния кристаллического поля на них, ТКП позволяет прогнозировать магнитные и оптические свойства КС, сравнивать прочность КС, объяснять влияние лигандов на стабильность различных степеней окисления катиона металла, окраску КС, а также окислительно-восстановительные свойства и пр.

Вспомним, что в кристаллическом поле лигандов d -орбитали комплексообразователя за счет взаимодействия с лигандами (взаимного отталкивания) изменяют свою энергию. Например, в октаэдрическом поле орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, расположенные по осям координат, находятся ближе всего к лигандам (рис. 15), поэтому они сильнее всего отталкиваются от них, и, как следствие, энергия d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ повышается. Эти орбитали называют также d_{γ} . Орбитали d_{xz} , d_{xy} , d_{yz} расположены между осями координатной сетки, поэтому их взаимодействие с лигандами меньше, энергия ниже. Орбитали этой симметрии называют d_{ϵ} .

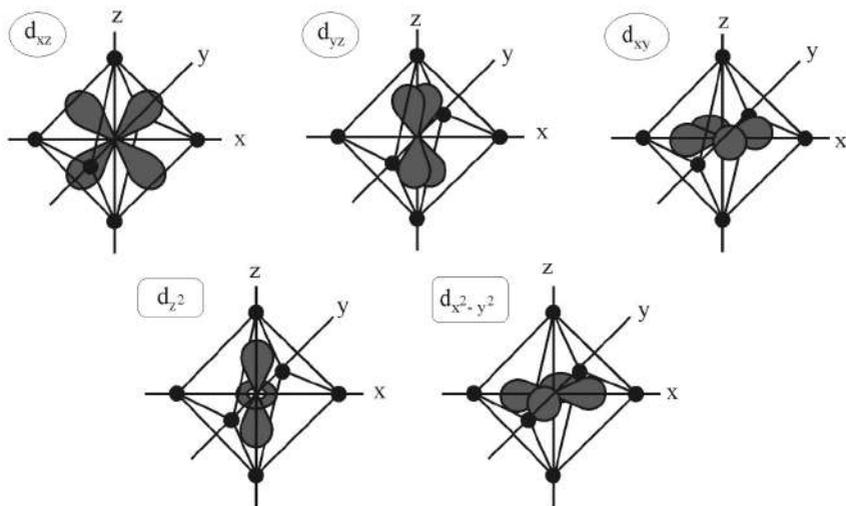


Рис. 15. d -Орбитали комплексообразователя в октаэдрическом кристаллическом поле лигандов

Общая энергия d -орбиталей комплексообразователя не изменяется, а перераспределяется между двумя энергетическими подуровнями, на которых расположены d_v и d_e (рис. 16).

Расщепление d -орбиталей комплексообразователя в различных кристаллических полях лигандов приведены на рис. 16, где Δ – **энергия расщепления**, которая зависит от симметрии поля лигандов, природы лигандов и комплексообразователя. Вспомните **эффект Яна Теллера** об изменении в вырожденном электронном состоянии конфигурации системы в более стабильное состояние (с меньшей энергией) с пониженной симметрией, чтобы вырождение оказалось снятым. В сильном поле лигандов вырождение проявляется для комплексообразователей с конфигурациями $d_e^6 d_v^1$ и $d_e^6 d_v^2$, а в слабом поле лигандов – для $d_e^3 d_v^1$.

Для октаэдрического и тетраэдрического полей $\Delta_{Td} \approx 4/9 \Delta_{Oh}$, потому что в тетраэдрическом поле нет d -орбиталей, расположенных близко к лигандам, т. е. энергия расщепления в тетраэдрическом поле меньше, чем в октаэдрическом.

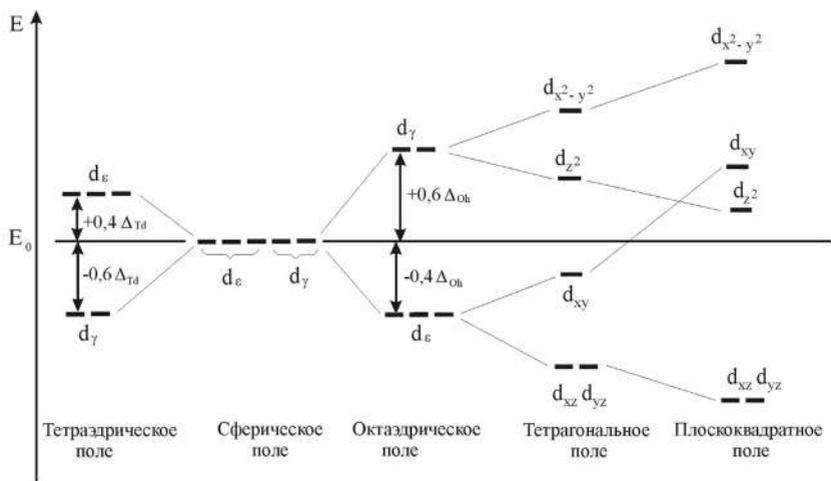
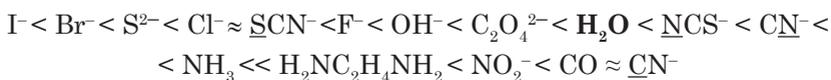


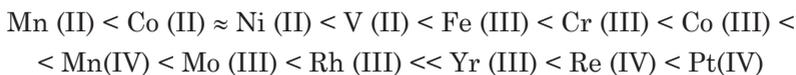
Рис. 16. Расщепление d -орбиталей комплексообразователя в различных кристаллических полях

Напомним, что Δ также сильно зависит от природы лиганда и определяется по спектрохимическому ряду. При одинаковом комплексообразователе Δ увеличивается слева направо в ряду:



По положению в спектрохимическом ряду принято выделять лиганды сильного (справа) и слабого поля (слева). Деление на лиганды сильного/слабого поля весьма условно, однако принято считать, что для $3d$ -металлов-комплексообразователей лиганды, находящиеся левее H_2O , слабые, а правее воды – сильные.

Зависимость энергии расщепления от природы комплексообразователя выражается рядом:



Отметим, что величина Δ увеличивается примерно на 30–50 % при переходе от $3d$ - к $4d$ - и от $4d$ - к $5d$ -ионам-комплексообразова-

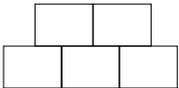
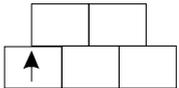
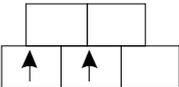
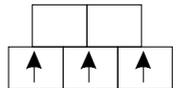
телям. Для КС, в которых комплексообразователь находится в степени окисления +3, величина энергии расщепления больше, чем для КС с катионами-комплексообразователями в степени окисления +2.

Заполнение электронами d -орбиталей происходит по известным классическим правилам, в том числе по правилу Хунда и принципу Паули, обеспечивая минимальную энергию системы комплексообразователь – лиганд. При заполнении нужно учитывать соотношение конкурирующих факторов: выигрыша в энергии за счет размещения спаренных электронов на низколежащих орбиталях ($\Delta > E_{\text{отт}}$ в сильном поле лигандов, комплекс является низкоспиновым или спин-спаренным) или выигрыша в энергии за счет максимального спина при небольшой энергии расщепления ($\Delta < E_{\text{отт}}$ для слабого поля лигандов, образуется высокоспиновый комплекс).

Распределение электронов на d -орбиталях комплексообразователя в зависимости от силы поля лигандов представлено в табл. 3.

Таблица 3

Распределение электронов на d -орбиталях комплексообразователя в слабом и сильном полях лигандов

d^n	Примеры комплексообразователей	Распределение электронов на d -орбиталях в кристаллическом поле лигандов	
		слабое поле	сильное поле
d^0	$\text{Ca}^{2+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Sc}^{3+}$		
d^1	$\text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+}$		
d^2	$\text{Ti}^{2+}, \text{V}^{3+}$		
d^3	$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$		

d^n	Примеры комплексообразователей	Распределение электронов на d -орбиталях в кристаллическом поле лигандов	
		слабое поле	сильное поле
d^4	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$		
d^5	$\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Os}^{3+}$		
d^6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Yr}^{3+}$		
d^7	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+}, \text{Rh}^{2+}$		
d^8	$\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Au}^{3+}$		
d^9	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^{2+}$		
d^{10}	$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ga}^{3+}$		

Пример 1. Используя ТКП, рассмотрим стабильность иона Fe^{2+} в водном растворе. Определим, как можно стабилизировать данный ион.

В водном растворе ион железа присутствует в виде аквакомплекса. Наиболее стабильное для Fe^{2+} координационное число – 6. Поэтому фактически задача сводится к оценке устойчивости этого

КС. Вода является лигандом слабого поля, поэтому в октаэдрическом поле лигандов энергия расщепления мала, образуется высокоспиновый комплекс. Электронная конфигурация иона-комплексобразователя Fe^{2+} : $[\text{Ar}]3d^6 4s^0 4p^0$, т. е. d^6 . Схема распределения электронов по орбиталям в этом комплексном ионе $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ будет выглядеть следующим образом (рис. 17):

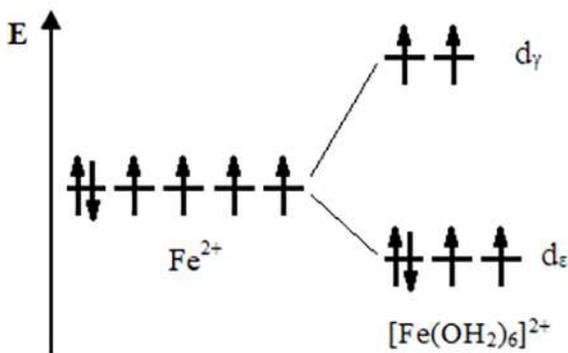


Рис. 17. Схема распределения электронов по орбиталям в октаэдрическом поле лигандов для ионов гексаакважелеза (II)

Исходя из того, что на d_e -орбиталях находится «лишний» электрон, отдав который получим высокоспиновый комплекс с максимальной устойчивостью. Поэтому можно сделать вывод, что $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ будет нестабилен в водном растворе, в присутствии растворенного в воде кислорода комплекс будет проявлять свои восстановительные свойства, отдавая электрон. Анализируя d^6 – конфигурацию комплексобразователя, делаем вывод, что стабилизировать Fe^{2+} можно в сильном поле лигандов, например в растворе, содержащем цианид-ионы. CN^- -лиганды вызывают значительное расщепление d -орбиталей, образующийся комплекс – низкоспиновый (рис. 18).

Действительно, комплексное соединение гексацианоферрат (II) калия является стабильным; хорошо известно как желтая кровяная соль – распространенный пигмент и реактив в аналитической химии.

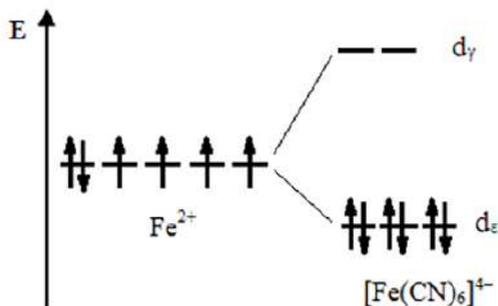


Рис. 18. Схема распределения электронов по орбиталям в октаэдрическом поле лигандов для гексацианоферрата (II)

Пример 2. Используя ТКП, определите, обладает ли магнитными свойствами комплексный ион $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Будут ли изменяться магнитные свойства при изменении лигандов на цианид-ионы?

Электронная конфигурация иона-комплексобразователя Mn^{2+} : $[\text{Ar}]3d^54s^04p^0$, т. е. d^5 . Как видно из схемы распределения электронов по орбиталям, в комплексном ионе $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (рис. 19) образуется высокоспиновый комплекс в слабом поле H_2O -лигандов. На d -орбиталях находятся 5 неспаренных электронов, что обеспечивает сильные магнитные свойства КС.

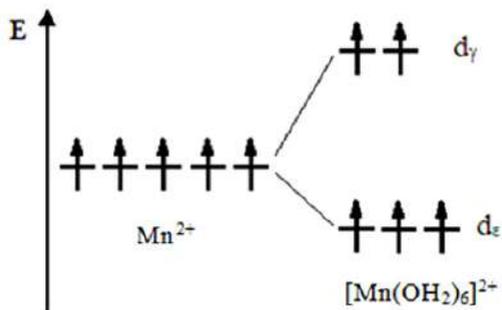


Рис. 19. Схема распределения электронов по орбиталям в октаэдрическом поле лигандов для иона гексааквамарганца (II)

При замене H_2O -лигандов на цианид-ионы (лиганды сильного поля) изменяется величина энергии расщепления, что приводит к изменению распределения электронов на d -орбиталях комплексообразователя. Теперь все 5 электронов располагаются на d_e -орбиталях: 2 пары и 1 неспаренный электрон, что приводит к уменьшению магнитных свойств комплексного иона.

Вместе с тем ТКП имеет ограничения, связанные с тем, что теория рассматривает лиганды как точечные заряды. Не учитывается возможность образования π -связей между катионом металла и лигандами, что иногда приводит к искажению результатов предсказания свойств КС. Кроме того, в ТКП рассматриваются катионы переходных металлов, поэтому теория не применяется к комплексам, в которых комплексообразователями являются ионы s - или p -элементов. Из-за того, что в основу теории легли электростатические представления о химической связи между катионом переходного металла и лигандами, ТКП описывает только комплексы с высокой долей ионности связи комплексообразователь – лиганд и плохо подходит для описания свойств КС с ковалентным типом связей.

В классическом варианте ТКП применяется крайне редко, так как не объясняет образования ковалентных связей в КС и не рассматривает размер и прочие характеристики лигандов. На смену ТКП пришла теория поля лигандов.

2.3. Теория поля лигандов

Наиболее широко применяемой на данный момент теорией, рассматривающей строение и химические связи в координационных соединениях, является метод молекулярных орбиталей, учитывающий и электростатическое взаимодействие комплексообразователь – лиганд, и возможность перекрывания атомных орбиталей. Расчеты по классическим моделям ММО весьма трудоемки, поэтому на основании теории кристаллического поля с элементами ММО была разработана теория поля лигандов (ТПЛ).

Пример 1. На примере образования $[FeF_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ рассмотрите схему формирования молекулярных орбиталей (МО) для октаэдрического комплекса без π -связывания.

По ТПЛ вначале комбинируются шесть атомных орбиталей лигандов с подходящими по симметрии для σ -перекрывания орбиталями комплексообразователя (s , p_x , p_y , p_z , $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}). Так образуются шесть связывающих и шесть разрыхляющих σ -МО. Остальные d -АО (d_{xy} , d_{xz} и d_{yz}) остаются без изменений, т. е. становятся несвязывающими МО (рис. 20). Таким образом, получаем конфигурацию: $(6\sigma_{св.})(3\pi_{несв.})(6\sigma^*)$.

Разница между энергиями несвязывающих π -МО и первой разрыхляющей σ^* -МО соответствует параметру (энергии) расщепления.

На рис. 20 представлены схемы распределения электронов по молекулярным орбиталям $[\text{FeF}_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

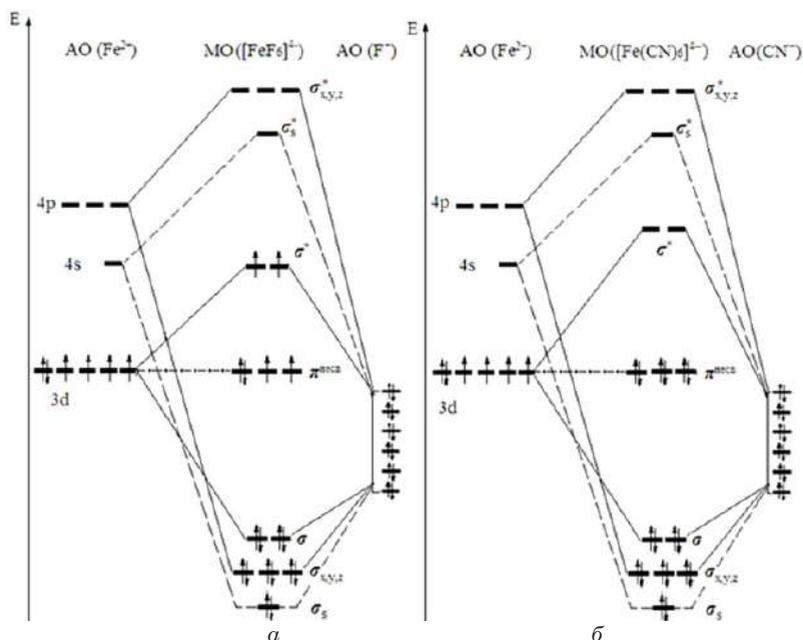


Рис. 20. Схемы распределения электронов по молекулярным орбиталям $[\text{FeF}_6]^{4-}$ (а) и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (б)

При заполнении молекулярных орбиталей электронами по принципу Паули и правилу Хунда получаем, что $[\text{FeF}_6]^{4-}$ будет высокоспиновым (рис. 20, а), а $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – низкоспиновым (рис. 20, б).

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Перечислите теории, описывающие строение и физико-химические свойства комплексных соединений. Укажите их особенности и границы применимости.

2. Почему в ТКП расщепление d -орбиталей комплексообразователя в октаэдрическом, тетраэдрическом и квадратном полях различно?

3. В чем принципиальное отличие МВС от ТКП?

4. Рассмотрите указанные координационные соединения никеля (2+), обладающие парамагнитными свойствами, по методам МВС и ТКП: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{NiCl}_4]^{2-}$. Сделайте вывод о достоинствах и недостатках указанных методов.

5. Используя МВС и ТКП, рассмотрите устойчивость и опишите свойства следующих комплексных ионов: гексацианоферрата (II), гексабромферрата (III), гексаакваникеля (II), тетрааквацинка (II).

6. Почему аквакомплексные соединения магния, цинка (II), кадмия, алюминия, цинка (II), серебра (I), золота (I) бесцветны?

7. Приведите схему распределения электронов по орбиталям для гексафторферрата (III) и предскажите свойства этого комплексного иона.

8. Используя ТКП, определите, обладает ли магнитными свойствами комплексный ион $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Будут ли изменяться магнитные свойства при изменении лигандов на цианид-ионы?

9. Известно, что соль Фишера (гексанитрокобальтат (III) калия), широко применяемый пигмент и аналитический реагент, не обладает магнитными свойствами. На основании этого предскажите формулу данного соединения и приведите энергетическую диаграмму расщепления d -подуровня.

10. По какой теории можно объяснить различие окрасок водных растворов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (розовый) и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (желтый)? Приведите соответствующие рассуждения.

11. Определите конфигурацию d -орбиталей в октаэдрическом комплексном ионе – гексаамминникеле (III). Предскажите формулу этого иона, приведите энергетическую диаграмму расщепления d -орбиталей и предскажите свойства соединения.

12. Опишите эффект Яна Теллера. Для каких комплексных ионов он проявляется? Приведите примеры.

13. По ТКП оцените, какая конфигурация будет более предпочтительна для комплексного иона Ni^{2+} с КЧ = 4 с лигандами сильного (слабого) поля? Рассмотрите в качестве примера хлоридный и цианидный КС никеля (II).

14. Используя известные вам теории строения координационных соединений, объясните, будут ли КС одинакового состава и структуры иметь различную стабильность?

15. Какие ионы будут стабильны в различных комплексах? Рассмотрите октаэдрические и тетраэдрические КС при условии сильного (или слабого) поля лигандов.

16. Соотнесите тип гибридизации орбиталей комплексообразователя (1-й столбец) с предпочтительным пространственным строением (2-й столбец) комплексного соединения:

- | | |
|--------------|--------------------------|
| 1) sp | а) квадратная |
| 2) sp^2 | б) квадратная антипризма |
| 3) dsp^2 | в) линейная |
| 4) sp^3d^2 | г) октаэдрическая |
| 5) sp^3d^2 | д) тетраэдрическая |
| 6) d^4sp^3 | е) тригональная |

17. Какая геометрическая форма комплексных соединений наиболее характерна для комплексообразователей с конфигурацией d^8 в сильном поле лигандов?

3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

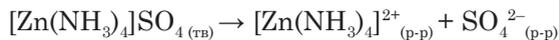
3.1. Равновесия в растворах комплексных соединений

В растворах комплексных соединений могут происходить разнообразные сложные превращения, определяемые природой как самого КС, так и растворителя. Возможна диссоциация комплексного иона или нейтрального комплекса, сопровождаемая замещением лиганда во внутренней сфере на молекулы растворителя. Кроме того, КС могут участвовать в разнообразных окислительно-восстановительных процессах, если в состав комплексного иона или растворителя входят ионы или молекулы с ярко выраженными окислительными или восстановительными свойствами.

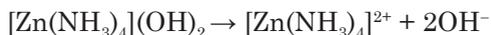
Комплексные соединения, так же как и соединения других типов, могут проявлять как свойства электролитов, так и свойства неэлектролитов.

Некоторые комплексные соединения нейтрального типа имеют молекулярное строение, поэтому плохо растворяются в воде и не диссоциируют, например карбонилы металлов $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, нейтральные комплексы платины типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, внутрикомплексные соединения (хелаты) и некоторые другие. Такие комплексные соединения при растворении в воде гидратируются как единое целое.

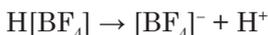
Большая же часть комплексных соединений имеет ионную кристаллическую структуру, в узлах кристаллической решетки таких веществ находятся ионы. При растворении комплексных ионных соединений в воде происходит **полный** распад на внешнюю и внутреннюю сферы (первичная диссоциация):



Это были примеры диссоциации **комплексных солей** катионного и анионного типа, хорошо растворимых в воде. В том случае, когда во внешней сфере комплексного соединения имеются гидроксильные ионы, такое соединение относится к классу **сильных оснований**, например гидроксид тетраамминцинка (II):



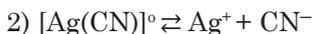
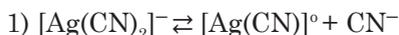
Если во внешней сфере комплексного соединения содержатся ионы водорода, то в водном растворе такое вещество также нацело распадается с отщеплением протона и образованием иона гидроксония. Это случай **сильных комплексных кислот**, например тетрафтороборат водорода (уравнение записано в упрощенной форме, без участия молекул воды):



В свою очередь, внутренняя сфера (непосредственно, комплексный ион) может диссоциировать в водном растворе. Такой распад комплексного иона называют **вторичной диссоциацией**. Вторичная диссоциация протекает так же, как и у слабых электролитов, — ступенчато; в незначительной степени и обратимо. Например:



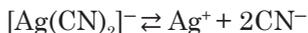
Вторичная диссоциация в две ступени:



В водной среде процесс диссоциации сопровождается последовательной заменой лигандов на молекулы воды, поэтому уравнения в идеале должны записываться следующим образом:

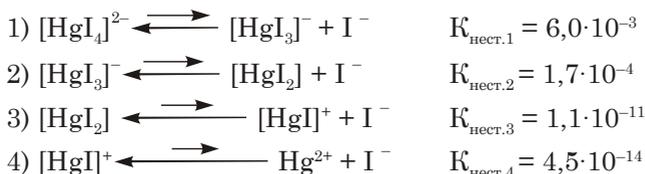


Однако для упрощения записи такими уравнениями не пользуются, хотя и подразумевают. Поэтому ступенчатые уравнения и суммарное уравнение диссоциации в упрощенном виде записывают без молекул воды:



Устойчивость и поведение комплексных ионов в водных растворах определяется значением константы диссоциации иона, в этом случае она называется **константой нестойкости** ($K_{\text{нест.}}$). Значения констант нестойкости для некоторых КС в водных растворах при 298 К приведены в Приложении А и для большего количества соединений – в различных справочниках, например [11].

В качестве примера приведем уравнения ступенчатой диссоциации тетраиодомеркурат-иона и значения констант нестойкости этого иона по каждой ступени:



Суммарное уравнение диссоциации: $\text{[HgI}_4\text{]}^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$

Используя закон действия масс, можно получить выражение для общей константы нестойкости данного комплексного иона:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^4}{[\text{[HgI}_4\text{]}^{2+}]} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \approx 5 \cdot 10^{-31}$$

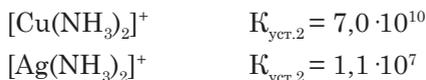
Константа нестойкости служит мерой прочности комплексного иона: чем меньше величина $K_{\text{нест.}}$, тем более устойчивым является комплекс.

Часто используют величину, обратную константе нестойкости, ее называют **константой устойчивости**:

$$K_{\text{уст.}} = 1 / K_{\text{нест.}}$$

Чем больше $K_{\text{уст.}}$, тем более устойчивым является данный комплексный ион.

Сравним устойчивость комплексов на примере аммиачных КС. На устойчивость и, соответственно, на значение константы устойчивости может влиять природа комплексообразователя. Сравним константы для комплексов меди (1+) и серебра (1+):



Так как $K_{уст.2}$ для аммиачного КС меди (2+) выше, то комплекс Cu (I) устойчивее, чем комплекс Ag (I).

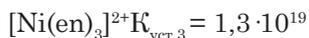
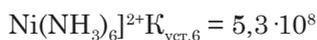
На устойчивость КС также влияет степень окисления комплексообразователя. Сравним константы для комплексов кобальта в степенях окисления (2+) и (3+):



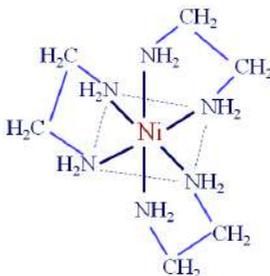
Так как $K_{уст.6}$ для КС $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ выше, то комплекс Co (III) устойчивее, чем комплекс Co (II).

Различие между комплексными и двойными солями состоит в том, что в двойных солях комплексообразователи очень слабо удерживают анионные лиганды. Поэтому двойные соли можно рассматривать как комплексные соединения с очень неустойчивой внутренней сферой, а значит, и высокими значениями полной $K_{нест.}$, примерно 10^{-1} ; 10^{-2} .

Следует также отметить, что хелатные комплексы являются более устойчивыми, чем КС с неорганическими монодентатными лигандами. Например, аммиачный комплекс никеля (II) менее устойчив, чем хелатный комплекс никеля (II) с этилендиамином (en):



Устойчивость хелатных КС объясняется их строением, образованием прочных полидентатных связей:

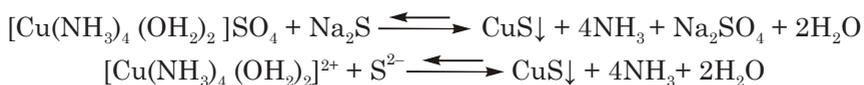


Устойчивость комплексных ионов и их способность распадаться в воде на ион-комплексообразователь и лиганды, зависят как от прочности связи между комплексообразователем и лигандами, так и от условий, в которых находится комплексное соединение. Поэтому, основываясь на принципе Ле Шателье, можно пытаться сдвигать равновесие процесса диссоциации в ту или иную сторону.

Например, полностью разрушить или уменьшить прочность комплексного иона можно за счет уменьшения концентрации одного из ионов, на которые он диссоциирует.

Примеры разрушения и образования комплексных ионов в растворе

1. Разрушить комплексный ион можно, если добавить вещество, которое образует плохо растворимое соединение с составными частями комплексного иона. Например, при добавлении к комплексному катиону тетраамминдиаквамеди (II) раствора сульфида натрия образуется осадок сульфида меди, ионы меди уходят из сферы реакции, равновесие диссоциации комплексного иона смещается вправо и комплексный ион разрушается:



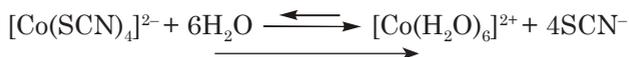
$$K_{\text{равн.}} = \frac{K_{\text{нест.}}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)]^{2+})}{\text{PP}(\text{CuS})} = \frac{9,3 \cdot 10^{-13}}{6,0 \cdot 10^{-36}} = 1,6 \cdot 10^{26}$$

2. Разрушить комплексный ион можно, если добавить вещество, которое образует с составными частями исходного комплексного иона другие более прочные комплексные ионы. Например, если к раствору аммиачного комплекса серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ прибавить цианидные ионы, то аммиачный комплекс серебра ($K_{\text{нест.}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2) = 7,2 \cdot 10^{-8}$) разрушается с образованием более устойчивого комплексного иона ($K_{\text{нест.}}(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) = 1,0 \cdot 10^{-21}$):



Данная реакция является **практически необратимой** из-за сильного смещения равновесия в сторону образования дицианоаргентат(I)-иона.

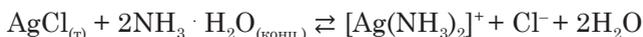
3. Разрушить комплексный ион с большой величиной константы нестойкости можно, если разбавить раствор водой. Например, ион $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ устойчив только в очень концентрированном растворе, содержащем большое количество роданидных ионов. Даже при небольшой степени разбавления очень быстро образуются аквакомплексы:



4. Разрушить аммиачные комплексные ионы можно при подкислении раствора. Аммиак имеет большое сродство к иону H^+ , поэтому при добавлении к аммиачному комплексу меди (+2), например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, раствора серной кислоты происходит разрушение аммиачного комплекса и образование вполне устойчивого иона аммония:



5. Рассмотрим образование аммиачного комплексного иона в концентрированном растворе аммиака. Например, при добавлении избытка **концентрированного** раствора аммиака к осадку хлорида серебра образуется вполне **устойчивый комплексный катион** диамминсеребра (I):



Концентрация ионов серебра Ag^+ , которые имеются в насыщенном растворе хлорида серебра (за счет диссоциации хлорида серебра $\text{AgCl}_{(\text{т})} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$), будет постепенно уменьшаться за счет связывания катионов серебра в довольно прочные комплексные катионы диамминсеребра (I) ($K_{\text{нест.}} = 5,8 \cdot 10^{-8}$). Равновесие процесса диссоциации все больше смещается в правую сторону, поэтому произведение концентраций катионов серебра и хлорид-ионов становится **ниже, чем значение произведения растворимости** соли AgCl ($\text{ПР} = 1,8 \cdot 10^{-10}$), в результате осадок растворяется.

Для оценки подобных равновесий вы можете пользоваться константами нестойкости и произведениями растворимости некоторых веществ в водных растворах при 298 К, приведенными в Приложении А.

3.2. Окраска комплексных соединений

Многие комплексные соединения имеют яркую окраску как в твердом состоянии, так и в водном растворе. Например, соли кобальта $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – розовые или красные, соли никеля $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ – фиолетовые, тетрагидрооксокупрат-ион $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ – синий, соли хрома $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ могут иметь зеленый цвет.

Окраску комплексных соединений можно объяснить, основываясь на положениях **теории кристаллического поля**: а именно – оценивая переход электронов с d_e -орбиталей на d_t -орбитали и обратно. Например, если через раствор с комплексным ионом пропускать свет видимой части спектра, то возможны **три случая**:

- поглощение видимой части электромагнитного спектра отсутствует: тогда данное вещество бесцветно, причем есть вероятность поглощения ультрафиолетовой части спектра (рис. 21);
- возможно полное поглощение света во всем интервале длин волн: тогда цвет комплекса воспринимается как черный, но таких соединений очень мало;
- поглощаются только волны определенной длины: тогда комплекс будет окрашен в цвет, дополнительный к поглощенному участку спектра. Например, если поглощается свет с длиной 700 нм (красный), то человеческий глаз воспринимает дополнительный к нему сине-зеленый цвет (рис. 21).

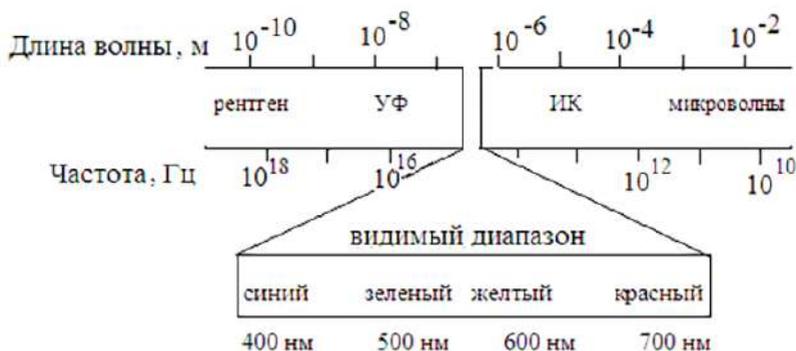


Рис. 21. Область электромагнитного спектра

Рассмотрим другой пример – при прохождении света через раствор соли гексаакватитана (III) в спектре поглощения есть полоса, которая соответствует желто-зеленой области, примерно 500 нм. Это можно объяснить переходом $3d$ -электрона титана (+3) с d_e -орбитали на d_γ -орбиталь (рис. 22):

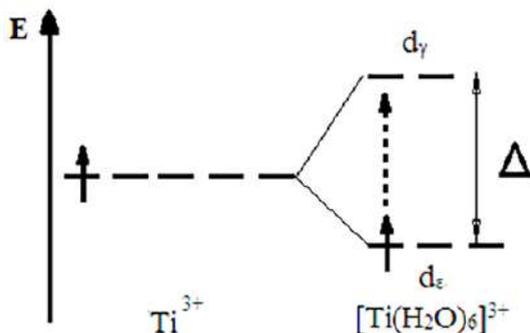


Рис. 22. Энергетическая диаграмма d -орбиталей $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$

Понятно, что соединения, в состав которых входят комплексообразователи с конфигурацией электронов d^0 или d^{10} , не будут иметь окраски.

Поглощение света и окраска соединений зависят не только от природы комплексообразователя, но и от природы лигандов. Чем более сильное поле создает лиганд (см. спектрохимический ряд лигандов), тем **больше будет параметр расщепления и тем меньше длина поглощенной волны**. Так водные растворы солей кобальта (II) $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ окрашены в различные оттенки красного цвета. Аммиачные растворы солей кобальта (II) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ будут окрашены в желтый цвет. Соли меди (II) в водном растворе имеют сине-голубой цвет ($[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$), а в аммиачной среде они окрашены в ярко-синий цвет ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$). В табл. 4 приведены сведения об окраске наиболее часто встречающихся в лаборатории комплексов, при этом указаны формы лишь некоторых КС, встречающихся в водных растворах. Следует также помнить, что аквакомплексы некоторых ионов в воде подвергаются гидролизу, поэтому окраска в водном растворе может отличаться от той,

что указана в таблице для истинного аквакомплекса. Например, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ практически бесцветен, имеет слабую бледно-фиолетовую окраску. Однако появление гидроксильной группы в составе внутренней сферы КС $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ приводит к появлению желтой окраски раствора, что можно наблюдать для реальных водных растворов солей железа, находящихся в любой лаборатории.

Таблица 4

Примеры комплексных соединений с различной окраской и условия их существования [9]

Комплексообразователь	Условия существования				
	Водный раствор	Раствор щелочи, 1 М	Раствор щелочи, конц.	Раствор аммиака, 1 М	Раствор аммиака, конц.
Fe(2+)	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ бледно-зеленый раствор	$\text{FeO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – белый осадок, крупные кристаллы – светло-зеленые	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$ или $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{4-}$ бесцветный	$\text{FeO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ белый осадок	$\text{FeO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ белый осадок $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ разрушается водой
Fe(3+)	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ почти бесцветный (бледно-фиолетовый) раствор	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ коричневый осадок	$[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ бесцветный	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ коричневый осадок	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ коричневый осадок $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ разрушается водой
Co(2+)	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ розовый раствор	$\alpha\text{-CoO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ бледно-розовый осадок	$[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ темно-синий; красно-фиолетовый	$\alpha\text{-CoO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ бледно-розовый осадок	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ желто-оранжевый раствор
Ni(2+)	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ярко-зеленый раствор	$\text{NiO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ светло-зеленый осадок	$\text{NiO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ светло-зеленый осадок	$\text{NiO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ светло-зеленый осадок	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ фиолетовый раствор
Cu(2+)	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ сине-голубой раствор	$\text{CuO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ синий осадок	$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ ярко-синий раствор	$\text{CuO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ синий осадок	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ сине-фиолетовый раствор

Ком- плексо- образова- тель	Условия существования				
	Водный раствор	Раствор щелочи, 1 М	Раствор щелочи, конц.	Раствор аммиака, 1 М	Раствор аммиака, конц.
Zn(2+)	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ бесцвет- ный рас- твор	$\text{ZnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ белый оса- док	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ бесцветный раствор	$\text{ZnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ белый оса- док	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ бесцветный раствор
Al(3+)	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ бесцвет- ный раствор	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ белый оса- док	$[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ бесцветный раствор	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ белый оса- док	$[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ бесцветный раствор
Cr(3+)	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ фиолето- вый или зеленый раствор	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ грязно-фио- летовый или серо-зеле- ный осадок	$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ изумрудно- зеленый раствор	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ грязно-фио- летовый или серо- зеленый осадок	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ желтый в не- водных средах

3.3. Магнитные свойства

Магнитные свойства, которые проявляют комплексные соединения, можно объяснить особенностями заселения электронами орбиталей комплексообразователя. При наличии неспаренных электронов комплекс является **парамагнитным**. Полное отсутствие неспаренных электронов определяет **диамагнитные свойства** комплексного соединения.

Приближенное значение магнитного момента μ (в магнетонах Бора, μ_B) можно рассчитать по формуле

$$\mu = \sqrt{n \cdot (n + 2)},$$

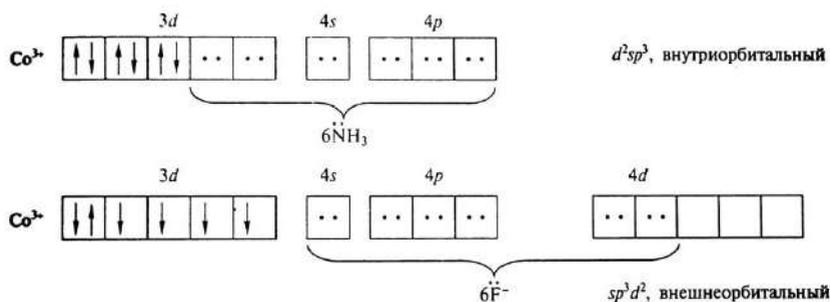
где n – число неспаренных электронов.

Чтобы различать два вида комплексов, были введены также и такие понятия: **внешнеорбитальные** и **внутриорбитальные**, **спин-свободные** и **спин-спаренные**, **высокоспиновые** и **низкоспиновые комплексы**.

Если при образовании комплексного соединения протекает процесс гибридизации с участием орбиталей **предвнешнего d -подуровня**, то такой комплекс в рамках теории МВС называют **внутриорбитальным**. Такие комплексы чаще всего являются **низкоспиновыми**. Характерный тип гибридизации в этом случае – d^2sp^3 или dsp^2 . Такие комплексные соединения являются **либо диамагнитными, либо слабо парамагнитными**, так как все электроны или почти все электроны комплексообразователя в этом случае будут спарены.

Если при образовании комплексного соединения протекает процесс гибридизации с участием орбиталей **внешнего d -подуровня**, такой комплекс называют **внешнеорбитальным**, он будет проявлять, чаще всего, **парамагнитные свойства**.

Рассмотрим несколько примеров.



Аммиачный комплекс кобальта (III) – все шесть электронов центрального иона находятся в спаренном состоянии, это диамагнитный комплекс, он является спин-спаренным или низкоспиновым.

Фторидный комплекс кобальта (III) является парамагнитным, спин-свободным и высокоспиновым.

3.4. Окислительно-восстановительные свойства

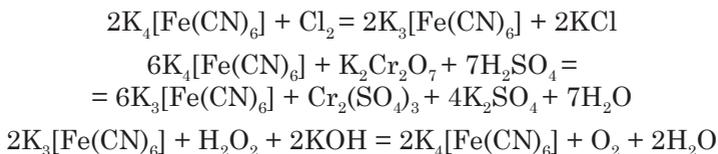
Окислительно-восстановительная активность комплексных соединений чаще всего не совпадает с активностью исходных простых ионов. Независимо от типа внутрикомплексного соединения свойства иона-комплексообразователя будут меняться, что связано как с возникновением дополнительных связей с лигандами, так и

с затруднением соприкосновений центрального иона с окружающими частицами.

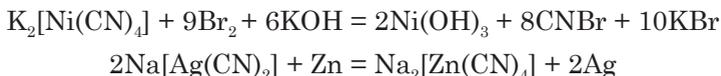
Чем больше прочность связей внутри комплексного иона, тем меньше в растворе будут проявляться собственные свойства иона-комплексообразователя, в том числе и его окислительно-восстановительные свойства. Стандартные электродные потенциалы (E°) для аквакомплексов и прочих координационных соединений могут сильно отличаться, что сказывается на их свойствах. Так, например, электродный потенциал E° системы ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) в стандартных условиях равен 0,77 В. Для цианидных комплексных ионов железа в этих же степенях окисления окислительно-восстановительный потенциал составляет $E^\circ(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = +0,36$ В. Таким образом, переход от гидратированных ионов железа к более устойчивым цианидным комплексным ионам приводит к ослаблению окислительных свойств центрального иона.

При протекании окислительно-восстановительных реакций, в которых принимают участие комплексные соединения, может происходить:

1. Изменение степени окисления иона-комплексообразователя без существенного нарушения состава комплексного иона, например:



2. Полное разрушение комплексного иона с образованием более простых по составу продуктов окисления либо восстановления или других комплексных соединений:



Восстановление положительных ионов-комплексообразователей можно проводить с помощью металлов-восстановителей или при помощи электрического тока, например, в гальваностегии – для проведения различных процессов – золочения, серебрения и т. д.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Перечислите теории, описывающие физико-химические свойства комплексных соединений.

2. На основании каких теорий и представлений возможно описать окраску комплексных соединений?

3. На основании каких теорий описывают магнитные свойства комплексных соединений?

4. Исходя из значений стандартных электродных потенциалов, определите, какой из комплексных ионов железа (II) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ или $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ может быть окислен иодной водой в стандартных условиях, если $E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$.

5. Приведите равновесия, которые устанавливаются в водных растворах следующих комплексных соединений:

- а) тетрагидроксоцинкат (II) калия;
- б) тетрахлороплатинат (II) натрия;
- в) гексацианоферрат (III) калия;
- г) гексагидроксохромат (III) натрия;
- д) сульфат тетраамминмеди (II);
- е) гидроксид диамминсеребра (I).

6. Составьте молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций замещения лигандов в растворе:



7. Почему комплексные соединения, образованные ионами Cu^+ , Zn^{2+} , Al^{3+} , не имеют окраски?

8. Составьте молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций, протекающих в водных растворах, между веществами:

- а) FeSO_4 и гексацианоферрат (III) калия;
- б) нитрат гексаакваалюминия (III) и вода;
- в) сульфат гексаамминникеля (II) и сульфид натрия;

- г) оксид меди (I) и избыток раствора аммиака;
 д) иодид серебра и избыток тиосульфата натрия.
9. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах:
- взаимодействие кремния со смесью азотной и плавиковой кислот;
 - растворение золота в царской водке;
 - взаимодействие хлорида гексааквакобальта (II) с нитритом калия в присутствии уксусной кислоты;
 - получение водорода при растворении алюминия в щелочном водном растворе.
10. Укажите причины и приведите примеры разрушения КС при:
- образовании малорастворимого соединения с комплексообразователем;
 - образовании более прочного комплексного соединения с комплексообразователем;
 - образовании плохо диссоциирующего электролита;
 - нагревании КС;
 - действии сильной кислоты на гидроксокомплексы;
 - протекании окислительно-восстановительной реакции.
11. Какой из следующих комплексных анионов является наиболее устойчивым?
- $[\text{HgCl}_4]^{2-}$;
 - $[\text{HgBr}_4]^{2-}$;
 - $[\text{HgI}_4]^{2-}$
12. Парамагнитные свойства характерны для следующих комплексных соединений, которые
- образованы лигандами слабого поля;
 - образованы лигандами сильного поля;
 - содержат неспаренные электроны;
 - имеют октаэдрическое строение;
 - имеют тетраэдрическое строение;
 - являются катионно-анионными.
12. Куда смещено равновесие реакции, протекающей в водном растворе при с. у.: $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^{2-} + 4\text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} + 4\text{NO}_2^-$? Для ответа используйте данные Приложения А.
- в сторону образования исходных веществ;
 - в сторону образования продуктов реакции;
 - равновесие никуда не смещено.

13. Куда смещено равновесие реакции, протекающей в водном растворе при с. у.: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 6\text{F}^- \rightleftharpoons [\text{FeF}_6]^{3-} + 6\text{CN}^-$? Для ответа используйте данные Приложения А.

- а) в сторону образования исходных веществ;
- б) в сторону образования продуктов реакции;
- в) равновесие никуда не смещено.

14. Значения стандартных электродных потенциалов комплексов рутения:

$$E^\circ([\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+} / [\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}) = +0,10 \text{ В};$$

$$E^\circ([\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} / [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = +0,05 \text{ В};$$

$$E^\circ([\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} / [\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^+) = -0,03 \text{ В};$$

$$E^\circ([\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} / [\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^+) = -0,04 \text{ В}.$$

На основании приведенных стандартных электродных потенциалов укажите, какие лиганды повышают восстановительные свойства иона Ru^{2+} :

- а) вода; б) аммиак; в) бромид-ионы; г) хлорид-ионы.

15. Кислотные свойства проявляют комплексы, содержащие лиганды, способные отдавать растворителю:

- а) электрон; б) гидроксогруппу; в) катион водорода.

16. Кислотные свойства комплексных соединений при увеличении числа лигандов – кислотных остатков:

- а) увеличиваются; б) уменьшаются; в) не изменяются.

17. Водородный показатель рН в водном растворе комплексного соединения $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ с основными свойствами:

- а) больше 7; б) равен 7; в) меньше 7.

4. МЕТОДЫ СИНТЕЗА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные соединения представляют собой сочетание различных металлов с разнообразными типами лигандов. Большое количество и тех и других позволяет варьировать состав комплексных соединений, их строение и свойства. С помощью определенного метода можно получить такие комплексные соединения, свойства которых будут удовлетворять нашим требованиям.

Самый простой способ классифицировать методы синтеза комплексных соединений – разделить их по типам реакций, на которых основан синтез, например реакции замещения и обмена, окислительно-восстановительные реакции.

Важно также помнить, что выбор синтеза зависит от природы желаемого комплекса (термодинамическая устойчивость, кинетическая инертность, лабильность). В таком случае методы синтеза можно поделить на две группы, одна из которых основана на термодинамическом подходе, а вторая – на кинетическом.

Реакции первой группы будут определяться термодинамическими факторами: отрицательным значением энергии Гиббса, т. е. насколько выгодно образование продукта по отношению к исходным соединениям. В таких методах механизм реакции не представляет особый интерес.

Для методов замещения лигандов важным является механизм реакции, скорости процессов образования целевых продуктов. При этом образование комплексов должно быть выгодно по энергии, однако может быть и так, что энергетически их образование будет менее выгодным, чем у других продуктов реакции.

Помимо выбора синтеза термодинамический и кинетический факторы зачастую определяют и области применения КС. Так, например, это важно для титриметрического анализа. При проведении прямого титрования катиона металла раствором комплексообразующего вещества реакция должна протекать очень быстро для того, чтобы корректно и удобно было фиксировать конечную точку титрования.

Именно поэтому знание основных методов описания химических связей в комплексных соединениях, физико-химических свойств КС, а также термодинамических и кинетических подходов к описанию процессов протекания реакций с участием координационных соединений очень важно и определяет как выбор метода синтеза комплекса, так и области его возможного применения.

В данной главе рассмотрим основные методы синтеза комплексных соединений.

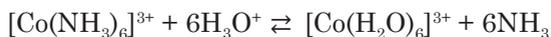
4.1. Метод замещения лигандов

Метод замещения или обмена лигандами является очень распространенным методом синтеза благодаря своей простоте.

Реакции замещения можно разделить по условиям протекания на процессы, протекающие в водном растворе, безводном растворе и без присутствия растворителя. Рассмотрим каждый вариант отдельно.

Замещение в растворе является наиболее распространенным методом получения комплексных соединений. Синтез основан на том, что соль металла взаимодействует с координирующим агентом в водной среде.

При исследовании поведения различных комплексных ионов в растворе видно, что у некоторых из них замещение лигандов происходит с большой скоростью, а у других комплексов процесс протекает очень медленно. Комплексы, в которых происходит быстрое замещение лигандов, называются **лабильными**. Комплексы, в которых замещение происходит медленней – **инертными**. Заметим, что эти понятия связаны со скоростью протекания процесса замещения, поэтому относятся к области кинетики и не определяют термодинамическую устойчивость КС. Например, тетраиодомеркурат (II) $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ -ион очень устойчив и при этом является лабильным комплексом. А инертный гексаамминкобальта (III) термодинамически неустойчив в подкисленном водном растворе и склонен переходить в форму аквакомплекса:

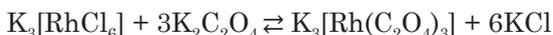


На основании подобных физико-химических подходов к оценке химической связи в комплексных соединениях, термодинамики и кинетики образования комплексных соединений происходит выбор того или иного метода синтеза и конкретной методики. Например, аммиачный комплекс меди (II) легко можно получить воздействием избытка раствора аммиака на водный раствор сульфата меди (II), содержащий ионы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$:



При этом молекулы аммиака мгновенно замещают четыре координированные молекулы воды при комнатной температуре, визуально процесс отражается изменением окраски раствора с голубой, характерной для аквакомплекса меди, на темно-синюю окраску, характерную для иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

Однако не все реакции комплексообразования идут быстро, некоторым нужно время. Как правило, для таких систем требуются жесткие условия проведения процесса. Например, в случае получения триоксалатородата (III) калия $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, концентрированные растворы гексахлорородата (III) калия $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ и оксалата калия нужно кипятить в течение 2 часов, затем провести выпаривание, пока продукт не начнет выкристаллизовываться. При этом будет протекать реакция:



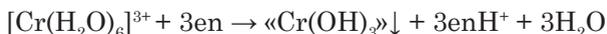
Важно отметить, что теоретически лиганды могут замещаться в любых комбинациях любых типов. Обычно при этом действует такое правило – количество координационных мест, которые являются занятыми у комплексообразователя, не изменяется.

При рассмотрении реакции замещения также нужно помнить принцип транс-влияния, который был установлен И. И. Черняевым в 1926 году. Он имеет важное значение для того, чтобы определить направление протекания равновесных реакций замещения лигандов. По этому принципу некоторые из лигандов облегчают замещение лигандов, которые находятся с ними в транс-положении.

Реакции получения комплексных соединений в безводных растворах по сравнению с реакциями в водных растворах применяются не так давно. Переход на безводные растворители обуслов-

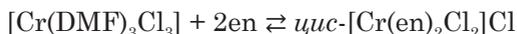
лен несколькими причинами, связанными с особенностями химии комплексообразователя или лиганда.

Во-первых, ион комплексообразователя может образовывать прочные связи металл – кислород, поэтому при проведении синтеза в условиях водного раствора могут образовываться оксо-, гидроксо соединения металла вместо целевого координационного соединения. Это характерно для таких ионов, как Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} . Например, если проводить синтез в водном растворе, то взаимодействие соли хрома (III) с этилендиамином (en) будет преимущественно проходить по схеме:

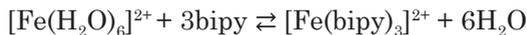


При проведении синтеза из безводной соли хрома (III) в неводном растворителе получится $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$.

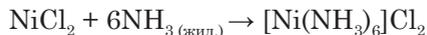
Широко распространенным растворителем является диметилформамид (DMF) – $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$. С его помощью можно получить *цис*- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, причем реакция идет с хорошим выходом:



Во-вторых, лиганд может не растворяться в воде. В этом случае можно растворить лиганд в смешивающемся с водой растворителе, затем добавить этот раствор к концентрированному водному раствору иона металла. Таким способом получают комплексы дипиридила (bipy) и фенантролина (phen). Например, комплекс $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ синтезируют при добавлении спиртового раствора дипиридила к водному раствору хлорида железа (II):



В некоторых случаях можно обойтись без растворителя и провести реакцию между безводной солью и жидким лигандом. Довольно часто бывает так, что жидкий лиганд, взятый в большом количестве, является еще и растворителем в данной реакции. Такой метод применим для получения аминов металлов. Соль металла добавляют к жидкому аммиаку, после чего реакционную смесь выпаривают и высушивают. Так можно получить, например, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ по реакции:

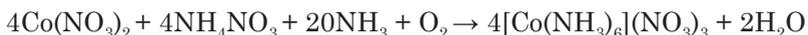


Аналогичный комплекс с хромом (III) получают по описанной выше схеме, при этом сам жидкий аммиак предотвращает образование гидроксида хрома (III).

4.2. Окислительно-восстановительные реакции, включая электрохимическое получение комплексов

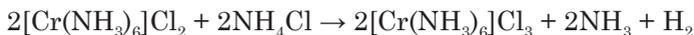
Окислительно-восстановительные реакции также применяют для получения комплексных соединений. Возможно проведение реакций в различных агрегатных состояниях: жидкой фазе, твердом или газообразном состоянии. Рассмотрим это на конкретных примерах.

Для получения комплексов кобальта (III) **в водном растворе** исходным веществом являются соли двухвалентного кобальта, которые окисляют различными окислителями, например кислородом, перекисью водорода, перманганатом калия и пр. Синтез проводят в щелочной или нейтральной средах, от состава раствора зависит состав получаемого комплекса. Например, получение гексаамминкобальтинитрата может быть описано следующей реакцией:

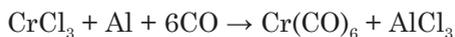


При проведении синтеза нитрат двухвалентного кобальта растворяют в воде, добавляют нитрат аммония, немного активированного угля и концентрированный раствор аммиака. В течение нескольких часов через раствор пропускают воздух для окисления кобальта (II) в кобальт (III).

Инертные КС невозможно синтезировать по реакциям обмена в водных растворах, так как эти реакции имеют низкие скорости. Так, хлорид гексаамминхрома (III) нельзя получить в водной среде действием даже концентрированного раствора аммиака на соли хрома (III). Поэтому для получения таких комплексов используют окислительно-восстановительные реакции, скорость которых не зависит от скорости обмена лигандов. Хлорид гексаамминхрома (III) получают в 2 стадии. На первой стадии при взаимодействии хлорида хрома (II) с избытком аммиака в водном растворе образуется $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. На второй стадии проводят окислительно-восстановительную реакцию в аммиачном буфере в присутствии хлорида аммония:



Карбонилы различных металлов синтезируют **в неводных средах** из галогенидов металлов восстановлением под высоким давлением в системе с оксидом углерода (II). В качестве восстанавливающих агентов применяют водород, некоторые металлы (алюминий, медь и пр.) или алкилы металлов (триэтилалюминий, диэтилцинк и пр.). Так можно получить гексакарбонил хрома из хлорида хрома (III) с алюминием в качестве восстановителя:



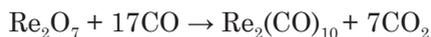
Этот процесс протекает в бензоле под действием катализатора.

Также окислительно-восстановительные реакции применяют для получения комплексных соединений **в расплавах**. Например, в присутствии хлорида алюминия хлорид висмута можно восстановить металлическим висмутом до висмута (I):



Аналогичным методом можно получать комплексы **в газовой фазе**. Если газообразный хлорид железа (III) пропустить над хлоридом калия, то в разряженной атмосфере обнаружится $[\text{KFeCl}_4]$. Таким путем были получены фторидные комплексы бериллия, фторидные и хлоридные для алюминия и других металлов.

Некоторые карбонилы металлов можно синтезировать, используя монооксид углерода в качестве восстановителя. Например, так можно получить декакарбонилдирений:



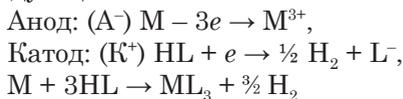
Электрохимический синтез комплексных соединений

Электрохимический синтез комплексных соединений является одним из наиболее доступных и применяемых методов получения новых координационных соединений с интересными свойствами. Впервые данный метод был применен Гердесом для получения гексааминов платины (IV) путем электролиза с использованием растворимого платинового анода. В начале XX века Л. А. Чугаев электрохимическим синтезом получил аммиакаты кобальта, амми-

акаты платины и хелаты никеля с диметилглиоксимом и этилендиамином. Затем идеи использования электролиза для получения КС нашли развитие в исследованиях других ученых различных стран.

Электрохимический анодный синтез и его разновидности позволяют получать координационные соединения переходных металлов (Cu^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Nd^{3+} и других *d*-, *f*-металлов) с карбоксилсодержащими лигандами, ацетилацетоном и прочими лигандами.

В электрохимическом синтезе часто используются растворимые электроды (катод или анод). Сущность метода может быть описана следующей схемой:



По сравнению с традиционными методами синтеза комплексных соединений электрохимический метод обладает таким важным преимуществом, как возможность регулирования процесса получения труднодоступных соединений и проведения процесса в мягких условиях. При этом выход продукта получается достаточно высоким, а вещества – чистыми, так как метод позволяет избежать загрязнения конечного продукта. Помимо этого, с помощью электрохимического синтеза можно получить безводные и смешанные комплексы.

У электрохимического синтеза также есть и ряд недостатков. Например, ограничения в применяемых фоновых электролитах и растворителях. Чтобы повысить электропроводность системы, в качестве фонового электролита используют перхлораты или тетрафторбораты.

Для проведения синтеза КС используют метод при постоянном токе, недостатком которого является адгезия образующегося КС к поверхности электрода, что препятствует проведению процесса. Выбор растворителей ограничивается такими веществами, как вода, ацетонитрил, диметилсульфоксид или диметилформамид. Не стоит забывать, что не любые электролит и растворитель будут подходить для определенного синтеза. По этой причине следует учитывать такие факторы, как электрохимическая инертность к исходным, промежуточным и конечным продуктам реакции.

Процесс образования комплексного соединения за счет растворения металла включает следующие стадии:

1. За счет диффузии осуществляется массоперенос, на который может влиять электрическое поле заряженного лиганда.
2. Адсорбция молекул или ионов лигандов в области двойного электрического слоя, который контактирует с поверхностью металла.
3. Хемосорбция лигандов на поверхности металла.
4. Удаление катионов металла-комплексобразователя из кристаллической решетки. Эта стадия является электродной реакцией и называется стадией переноса заряда.
5. Адсорбция на поверхности и десорбция с поверхности комплексобразователя первичных продуктов растворения.
6. Химическое превращение первичных продуктов (иногда в адсорбированном состоянии).
7. Удаление продуктов реакции с металлической поверхности с дальнейшим переносом заряда, также данный процесс всегда включает в себя диффузию.

Электрохимический синтез может иметь несколько способов проведения: анодный синтез в среде лиганда, анодный синтез с использованием биполярного амальгамного электрода.

4.3. Темплатный синтез

Такой метод получения комплексных соединений довольно специфичен. Основывается он на образовании сложных органических лигандов в процессе взаимодействия металла (в виде атома, иона или комплекса, содержащих для реакции свободные или занятые лигандами позиции) с более простыми органическими соединениями. Ион металла выступает в качестве матрицы, на которую закрепляются исходные лиганды, что способствует пространственной ориентации лигандов и тем самым определяет направление реакции их взаимодействия.

Выделяют несколько разновидностей темплатного эффекта:

1. Кинетический эффект: ион металла ускоряет протекание тех или иных стадий реакции, способствуя образованию конечного продукта.
2. Термодинамический эффект: роль иона металла заключается в смещении равновесия за счет связывания образующего-

ся продукта. Синтезируемое соединение представляет собой весьма прочный комплекс.

Конечный результат в этих обоих случаях одинаков. Добавка темплатного агента в соединение позволяет получить то самое соединение, которое без добавки не образуется либо же образуется с низким выходом. Из этого вытекает следующее: роль иона металла состоит в прямом подавлении побочных процессов, а также в направлении реакции по выгодному для него пути.

Для того чтобы темплатный синтез успешно был проведен, необходимо соблюдение определенных требований, которые можно сформулировать как «максимальное соответствие иона металла полости макроцикла».

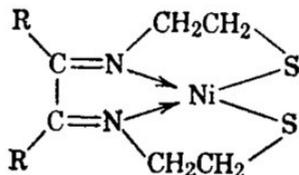
Необходимо, чтобы ион металла, выполняющий роль «шаблона», имел определенные размеры, соответствующие размерам полости макроцикла, и электронные характеристики, обеспечивающие образование достаточно прочных связей ионов металла.

Разнообразие типов структур лигандов, получаемых в результате темплатных синтезов, в большинстве случаев определяется именно разнообразием стереохимии темплатных ионов. Например, тот же ион меди, преимущественно образующий тетрагональные комплексы, вызывает тетрамеризацию *o*-аминобензальдегида.

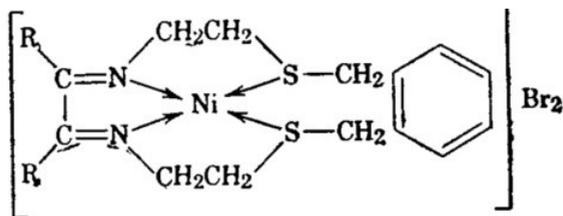
Процессы темплатного синтеза и замещения ионов металлов могут сопровождаться не только изомеризацией лигандов, но и присоединением молекул растворителя.

Темплатным синтезом можно получить соединения металла с альдимидами и кетимидами.

При конденсации α -дикетингов и меркаптоэтиламидов в основном образуются тиазолины вместо тетрадентатных лигандов, но в присутствии никеля (II) конденсация приводит к образованию нужных веществ с хорошим выходом:



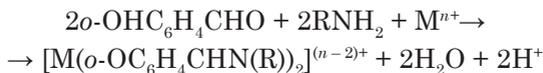
Атомы серы алкилируются бензилбромидом с образованием мономерного соединения. Алкилирование α, α' -дибромо-*o*-ксилолом приводит к образованию макроциклического соединения:



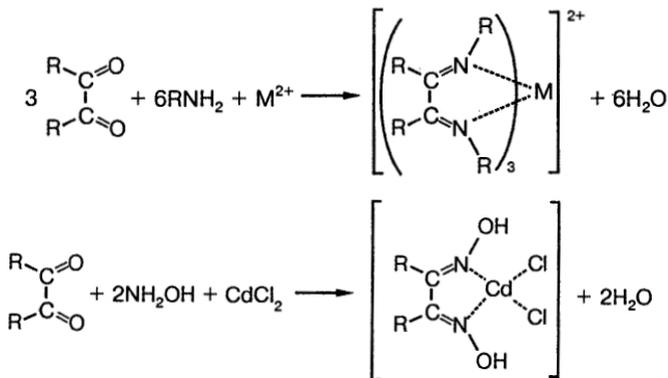
Здесь координационное соединение играет роль темплата (шаблона).

Ниже представлены примеры реакций получения комплексных соединений по методу темплатного синтеза:

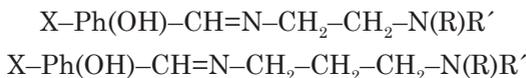
- 1) темплатный синтез КС с основаниями Шиффа:



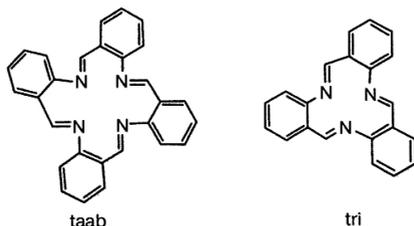
- 2) синтез комплексов металлов с α -дииминами:



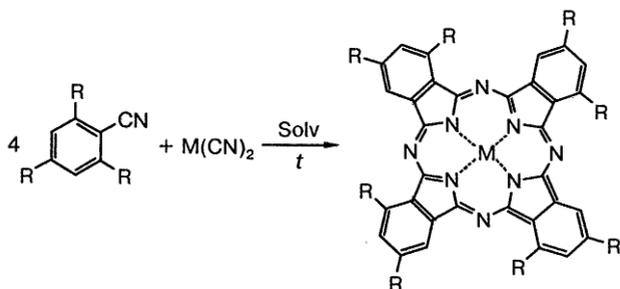
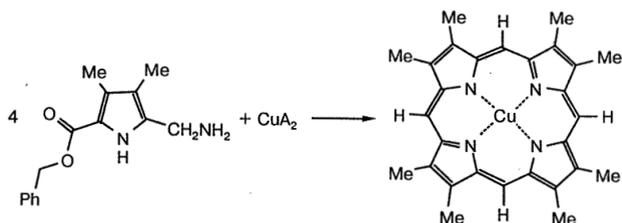
- 3) синтез КС с основаниями Шиффа с использованием диаминнов и их алкилпроизводных:



4) автоконденсация:



Большое значение темплатный синтез имеет для получения координационных соединений металлов с макроциклическими лигандами (порфиринами и фталоцианинами) соответственно:



R = H, Alk, Hal
M = Co, Ni, Cu

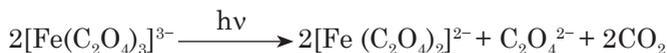
Провести темплатный синтез для многих координационных соединений становится возможным, поэтому число новых комплексных соединений очень быстро растет.

4.4. Фотохимический метод

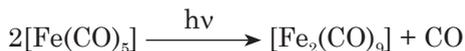
Метод возможно применить для синтеза различных соединений, но пока что его используют в основном в лабораторных масштабах. Основным положительным моментом в применении фотохимических реакций для получения координационных соединений является то, что под действием излучения протекают высокоселективные реакции, приводящие к образованию продуктов, которые было бы трудно получить с помощью других способов.

Активация соединений, вызванная поглощенным квантом света (фотоактивация), используется для получения новых координационных соединений и разделяется на несколько видов осуществления:

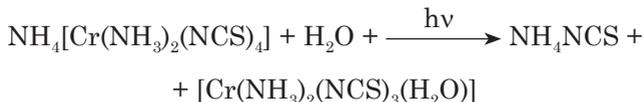
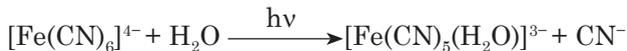
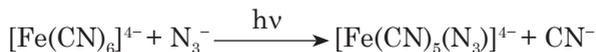
1. Фотохимическое разложение (фотолиз, термолиз):



Этим способом можно получать карбонилы металлов. Фотохимическое разложение моноядерных карбониллов приводит к образованию двух- или полиядерных карбониллов:



2. Реакции фотозамещения (обмена). К реакциям фотозамещения относятся реакции обмена лигандов в комплексных соединениях металлов переменной валентности при их облучении, например:



3. Фотоизомеризация комплексов.

4.5. Каталитические реакции

Как известно, каждая химическая реакция обладает определенной скоростью, одни реакции протекают почти мгновенно, другим нужно какое-то время. Для увеличения скоростей процесса можно использовать нагревание, но есть еще один способ – применение катализаторов. Вспомним, что существует два вида катализа: гомогенный катализ проходит в том случае, если катализатор и реагенты находятся в одной фазе; гетерогенный же протекает тогда, когда реагенты имеют одно агрегатное состояние, а катализатор – другое.

Гомогенный катализ, например, используют для получения некоторых комплексов платины (IV). Эти комплексы реагируют обычно очень медленно, но в присутствии небольшого количества платины (II) реакция идет легко, что не требует жестких условий проведения. С помощью катализа платиной (II) были синтезированы новые соединения платины (IV) и комплексы, полученные ранее другими методами.

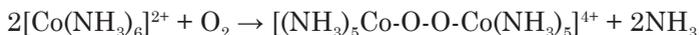
Раньше комплексы типа *транс*-[PtA₄X₂]²⁺ получали окислением [PtA₄]²⁺ при помощи X₂. Сейчас есть другая способ – взаимодействие *транс*-[PtA₄Y₂]²⁺ с избытком X⁻ в присутствии катализатора [PtA₄]²⁺. Например, получение *транс*-[Pt(NH₃)₄Br₂]²⁺ реакцией между *транс*-[Pt(NH₃)₄Cl₂]²⁺ и Br⁻ в присутствии [Pt(NH₃)₄]²⁺ не имеет преимуществ по сравнению с окислением [Pt(NH₃)₄]²⁺ бромом. Однако аналогичный тиоцианатный комплекс, *транс*-[Pt(NH₃)₄(SCN)₂]²⁺ не был получен до тех пор, пока не стало известно катализирующее действие платины (II).

Считается, что механизм катализирующего действия платины (II) заключается в образовании активных мостиковых комплексов и в реакции восстановления с участием двух электронов.

Гетерогенный катализ используется в методике получения [Co(NH₃)₆]Cl₃. В настоящее время известно, что реакции получения гексаамминокомплекса кобальта (III) катализируются, например, древесным углем. Катализатор позволяет быстро установить равновесие между пента- и гексаамминосоединениями при комнатной температуре и атмосферном давлении. На практике так и происходит: проводится окисление кислородом воздуха (или пе-

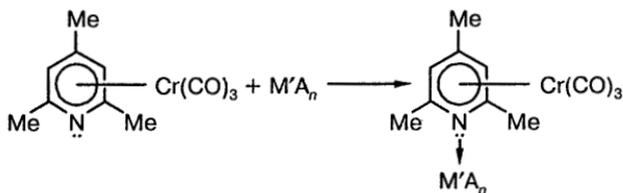
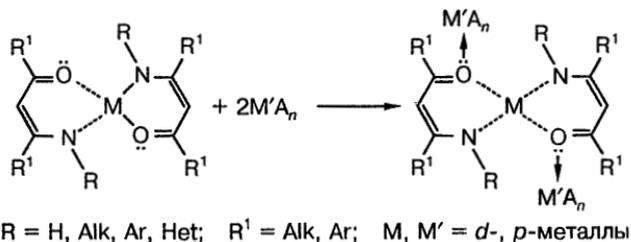
рекиью водорода) реакционной смеси, которая состоит из водного раствора CoCl_2 , избытка аммиака и NH_4Cl , в присутствии активированного угля. Дальнейшая обработка концентрированной соляной кислотой приводит к образованию $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

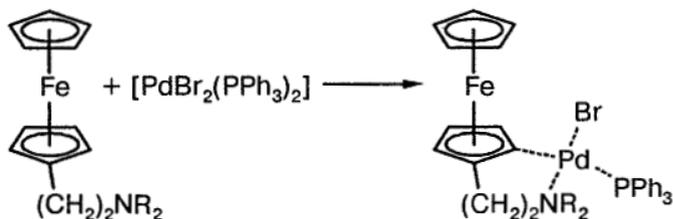
Для окисления комплексов необходимо образование активных мостиковых промежуточных соединений и перенос электронов по мостиковым группам. Окисление воздухом $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ проходит через промежуточные соединения. Молекула кислорода может соединиться с двумя катионами $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ с образованием перекисных мостиковых соединений кобальта (II):



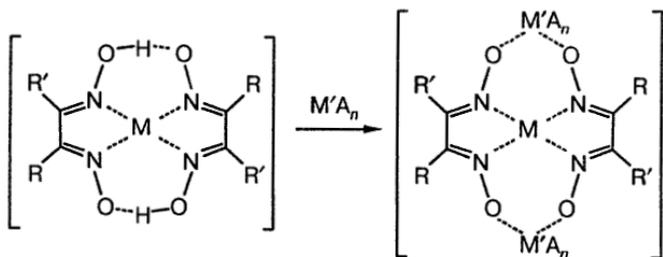
Для образования $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ необходимо, чтобы мостиковое соединение прореагировало с аммиаком. Без катализатора скорость взаимодействия настолько мала, что реакция фактически не идет. Именно здесь древесный уголь вносит свой вклад как катализатор, ускоряя реакцию.

Одну из важнейших областей современной координационной химии представляют реакции с льюисовскими кислотами. Они используются для получения гомо- и гетерометаллических ди- и полиядерных комплексов:





Также сюда можно отнести и синтез клатратохелатов, которые образуются при взаимодействии оксиматов металлов с льюисовскими кислотами (солями и комплексами переходных и непере­ходных элементов):



Для более успешного использования к катализаторам предъяв­ляется список требований, который может меняться в случае кон­кретного процесса. Наиболее значимыми требованиями являются:

1. Специфичность, которая заключается в способности катали­заторов влиять на скорость одной реакции либо на ряд одното­пных превращений и ни в коем случае не воздействовать на ско­рость других реакций.

2. Селективность, которая характеризуется способностью уско­рять одну из нескольких возможных параллельно протекающих ре­акций, тем самым увеличивать выход наиболее важного продукта.

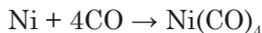
Применение каталитических процессов является оптимальным способом увеличения выхода продукта, сокращает расходы и, как правило, соответствует принципам «зеленой химии».

4.6. Непосредственное взаимодействие реагентов

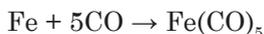
Под данный вид методов синтеза координационных соединений хорошо подходит пример синтеза карбониллов металлов из металлов и оксида углерода (II):



Реакции протекают, как правило, при повышенных температурах и давлениях. Наиболее просто получить таким способом карбонилы никеля и железа. Никель – единственный металл, который реагирует с CO при атмосферном давлении и температуре выше 80 °С:



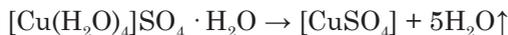
Мелко измельченное железо взаимодействует с монооксидом углерода при 200 °С и давлении CO 50–200 Бар [15]:



Карбонилы других металлов получают в более жестких условиях.

4.7. Термическая диссоциация твердых комплексов

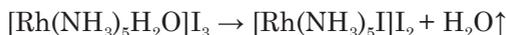
Напомним, что термической диссоциацией твердых комплексов называют процессы обратимого замещения в твердом состоянии при нагреве. Подобной диссоциации подвержены преимущественно твердые комплексные соединения. При повышении температуры летучие лиганды удаляются из координационной сферы, на их место могут становиться ионы внешней сферы, склонные к комплексообразованию [5]. Простым примером такого процесса является нагревание кристаллогидрата сульфата меди:



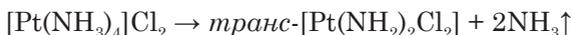
Из схемы реакции мы видим, что при нагревании молекулы воды уходят из внутренней сферы соли, и в итоге получается безводный сульфат меди. При этом процесс отщепления воды можно наблюдать, поскольку изначально соль имеет голубой цвет, а безводный продукт – почти белого цвета. Таким образом, замена

молекул воды, как лигандов, на сульфат-ион определяет обесцвечивание.

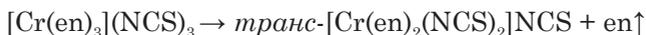
При высоких температурах координированные молекулы воды могут удаляться из акваамминных комплексов. Такое свойство очень удобно для приготовления галогеноамминных комплексов.



Аналогично из аминов металлов можно удалить аммиак и аминогруппы, что находит применение в приготовлении ацидоаминов металлов. Таким способом получают соединения типа *транс*-[PtA₂X₂], например *транс*-[Pt(NH₂)₂Cl₂].



Та же реакция для аналогичных пиридиновых систем протекает при температуре приблизительно на сто градусов меньше. Наилучшим способом синтезировать *транс*-[Cr(en)₂(NCS)₂]NCS является удаление этилендиамина из твердого [Cr(en)₃](NCS)₃ при 130 °С:



В реакциях такого типа не всегда получают *транс*-изомеры. Например, при нагревании [Cr(en)₃Cl₂]Cl₃ до 210 °С получится *цис*-[Cr(en)₂Cl₂]Cl изомер.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Каковы основные методы получения комплексных соединений?
2. Какие КС успешно получают электрохимическим способом?
3. В чем сущность темплатного метода синтеза?
4. Приведите примеры получения КС путем прямого взаимодействия комплексообразователя и лигандов.
5. Какие модификации метода замещения лигандов в растворах вам известны? В чем сходство и различие между ними?
6. Какие типы комплексов могут быть получены термической диссоциацией твердых комплексов?
7. На примере карбонильных комплексов приведите примеры химических реакций, отражающих различные способы синтеза.

8. Какие аммиачные комплексы могут быть получены в водных растворах, а какие только в неводных? Почему? Можно ли получить твердый $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ из водного раствора?

9. Какие КС можно получить в водной фазе при совместном использовании окислительно-восстановительных реакций и реакции обмена лигандов? Приведите примеры.

5. ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные соединения в настоящее время проникли во многие области науки и техники. Если в XX веке успехи в области синтеза КС относились преимущественно к области неорганической химии, то сейчас активно синтезируют как органические, так и металлорганические КС.

Сферы применения КС также очень разнообразны, рассмотрим основные из них.

5.1. Получение, разделение и очистка металлов. Гальванопластика

Гальванотехника – раздел прикладной электрохимии, описывающий физические и электрохимические процессы, происходящие при осаждении катионов металла на каком-либо виде катода.

Также под гальванотехникой понимается набор технологических приемов, режимных параметров и оборудования, применяемого при электрохимическом осаждении каких-либо металлов на заданной подложке.

Гальванотехнику открыл российский физик Борис Якоби. Первым изделием, полученным с помощью гальванотехники, стала монета. Якоби сначала использовал монету для получения матрицы-негатива, а с нее создал копию находящейся в обороте монеты. Осознав, что он открыл новый метод фальшивомонетничества, ученый уничтожил полученное изделие. Технология быстро распространилась в Российской империи. В частности, таким способом были созданы скульптуры на нефях Исаакиевского собора в Санкт-Петербурге. Борис Семенович получил за свое открытие Демидовскую премию и большую золотую медаль Парижской выставки.

Теория гальванотехники базируется на существующих представлениях о составе и свойствах электролитов, в частности, речь идет о диссоциации соединений на заряженные катионы и анионы, о способности катионов двигаться под действием внешнего электрическо-

го поля и восстанавливаться до металла, принимая электроны. В то же время практика гальванотехники требует формирования сплошного равномерного металлического слоя на поверхности подложки.

Теоретический материальный баланс гальванического процесса может быть определен по закону Фарадея. Однако фактический выход по току осаждаемого металла всегда оказывается меньше теоретически предсказанного. Отчасти это связано с тем, что в электролите всегда присутствуют посторонние катионы, которые или имеют иные отношения заряда к массе (например, примесь ионов серебра в растворе медного купороса), или не оседают на катоде, а выводятся из электролита при восстановлении (например, H^+). Оказывает свое влияние конечность скоростей движения ионов в электролите (потери на нагрев электролита), диффузионные явления, перемешивание электролита за счет вибрационных, конвективных и иных механических воздействий.

Гальванопластика – формообразование из цветного металла при помощи осаждения его из раствора (расплава) под действием электрического тока на матрице. Это один из разделов гальванотехники. Применяется для получения металлических копий предметов методами электролиза. Данный термин может использоваться и в качестве названия металлических предметов, полученных методом гальванопластики. Толщина металлических осадков, наносимых при гальванопластике, составляет 0,25–2 мм.

Наибольшее распространение гальванопластика получила при изготовлении точных художественных копий небольших скульптур и ювелирных изделий; в технике – при производстве грампластинок, печатных валов, металлических изделий с микронными параметрами.

Несмотря на появление новых технологий (трехмерного сканирования и трехмерной печати, литья в эластичные формы и по выплавляемым моделям и т. п.) гальванопластика остается наиболее востребованным методом получения точных металлических копий небольших художественных предметов и некоторых других типов изделий.

Гальваностегия – электролитическое осаждение тонкого слоя металла на поверхности какого-либо металлического предмета, детали.

В зависимости от требований, предъявляемых к эксплуатационным характеристикам деталей, различают покрытия:

- защитные (для защиты покрываемого металла от коррозии);
- защитно-декоративные (для защиты покрываемого металла от коррозии и придания его поверхности декоративного вида);
- декоративные (для придания поверхности покрываемого металла декоративного вида);
- специальные (для придания поверхности покрываемого металла определенных свойств, например диэлектрических, электропроводных, износостойких, противозадирных, под пайку, для повышения адгезии при гуммировании стальных изделий и т. д.);

Одни и те же покрытия в зависимости от области их применения могут относиться к защитным, защитно-декоративным или специальным.

Получаемые покрытия – осадки – должны быть плотными, а по структуре – мелкозернистыми. Чтобы достигнуть мелкозернистого строения осадков, необходимо выбрать соответствующие состав электролита, температурный режим и плотность тока. Выбор способа покрытия зависит от назначения и условий работы изделия.

Виды металлических покрытий

Гальваническое покрытие металлических изделий проводится не только в промышленных масштабах. Домашние условия тоже позволяют заняться этим видом деятельности. Гальванический способ покрытия реализуется нанесением различных металлов на изделие, каждый из них имеет свои особенности и цели в дальнейшей эксплуатации детали или предмета.

Серебрение – увеличивает эстетическую ценность, защищает от коррозии, улучшает отражающие, токопроводящие характеристики. Вид нанесения востребован при производстве статических реле, контакторов, электромагнитных реле, электромагнитных пускателей, микросхем и другой электронной продукции.

Никелирование – наиболее востребованное гальваническое покрытие стали, медных и алюминиевых изделий. Никелевый слой надежно защищает изделия или детали машин от ржавчи-

ны, образующейся под воздействием внешней среды, а также от видов коррозии, возникающих вследствие загрязнения агрессивными веществами рабочей среды – щелочами, кислотами, солями. Никелированные изделия демонстрируют высокую устойчивость к сильным механическим повреждениям, истиранию.

Хромирование – увеличивает износостойкость, твердость анодированных поверхностей, позволяет улучшить внешний вид, восстановить поврежденные детали до первоначальных параметров. В зависимости от изменений технологического режима получают гальваническое покрытие с различными параметрами и свойствами – серое матовое (увеличение твердости, но низкая износостойкость), блестящее (высокие показатели износостойкости, твердости), молочное пластичное (эстетичность, высокая степень антикоррозионной защиты, низкая твердость).

Цинкование – антикоррозионная обработка цельных стальных листов, частей автомобилей, строительно-отделочных материалов.

Гальваническое золотое покрытие – используется в ювелирном деле, электронной промышленности и других сферах. Слой золота придает деталям высокие отражающие свойства, эстетичность, защиту от коррозии, повышает токопроводящие качества.

Омеднение – часто используется для покрытия металла в целях защиты от коррозии, медь повышает токопроводящие качества, металл с таким покрытием применяется для производства электропроводников, эксплуатируемых на открытом воздухе.

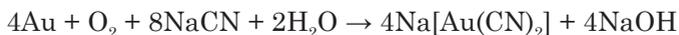
Латунирование – используется для защиты от коррозионного повреждения сталей, алюминия и сплавов. Слой латуни обеспечивает необходимую адгезию металлических деталей с резиной.

Родирование – специальное покрытие, наносимое для придания деталям высокой устойчивости в химических агрессивных средах, получения дополнительной механической износоустойчивости. Также покрытие родием придает изделиям декоративность, бережет серебряные предметы от окисления, тусклости.

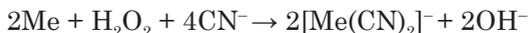
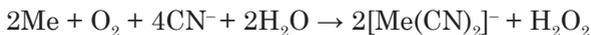
Основная сложность нанесения металлических покрытий на покрываемый предмет – создание нужного электролита с нужными катионами металлов.

Извлечение металлов из рудного сырья

Примером использования комплексных соединений для извлечения металлов из руд служит взаимодействие высокодисперсных частиц золота с цианидами (KCN , NaCN , $\text{Ca}(\text{CN})_2$). Такое золото, ассоциированное с кварцем, содержится в тонко вкрапленных рудах, которые предварительно измельчают до частиц размером 0,074–0,043 мм. Кроме того, это могут быть маленькие частички золота, прошедшие обработку на драгах и унесенные потоком воды. Процесс извлечения золота протекает по схеме:



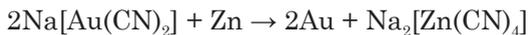
Аналогичным образом протекает процесс извлечения серебра. В общем виде эти реакции можно представить, как две последующие:



Золото и серебро окисляются кислородом воздуха до Me^+ , в результате чего в растворе появляются комплексные анионы $[\text{Me}(\text{CN})_2]^-$. Суммарно уравнение для серебра выглядит так:

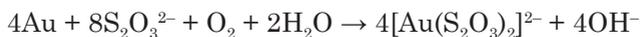


Комплекс $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ является очень прочным. Для выделения золота из комплексного соединения полученный раствор обрабатывают цинковыми стружками:



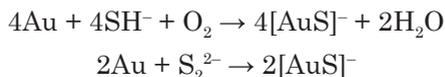
Этот метод извлечения золота был предложен в XIX веке инженером П. Багратионом.

Для выделения золота или серебра из цианистых водных растворов можно использовать алюминий, сорбцию активированным углем, ионообменными смолами, а также экстракцию. Золото также растворяется в растворе тиосульфата:



Аналогичная реакция известна и для серебра.

Также золото можно растворить в гидросульфидных и полисульфидных растворах:



Интересно, что золото растворяется в водных растворах аминокислот, пептидов, белков, нуклеиновых кислот:



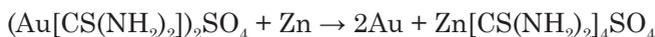
Для растворения золота можно использовать водный раствор тиомочевины, совместно с окислителем – хлоридом или сульфатом железа (III). Золото растворяется в хлорной и бромной воде, в растворе йода в йодистом калии, а также в йодистоводородной кислоте. В этих случаях также образуются комплексные соединения.

В технологии извлечения золота находят применение сорбционные процессы (сорбционное выщелачивание). При этом благодаря смещению химического равновесия процесса цианирования скорость цианирования возрастает в 3 раза. Для десорбции сорбированного аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ проводят операцию элюирования (вымывания) с помощью органических растворителей. Хорошие результаты дает использование водного раствора ацетона и азотной кислоты; а также слабых растворов тиомочевины. При этом образуется катионный комплекс $\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$. В случае извлечения серебра при элюировании образуется КС состава $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$.

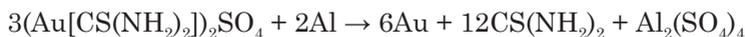
Из тиомочевинного комплекса золото можно вытеснить с помощью свинцовой стружки или пыли:



Аналогично протекает процесс при использовании цинка:



или алюминия:



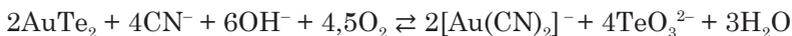
В табл. 5 представлены константы нестойкости и потенциалы при образовании золотом комплексных ионов [6].

Таблица 5

Константы нестойкости β и потенциалы образования ϕ_0 комплексных ионов

Комплексный ион	$\lg \beta$	Полуреакции окисления	ϕ_0 , В
Комплексные ионы Au^+			
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	41,0	$\text{Au} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e$	-0,54
$[\text{AuS}]^-$	39,9	$\text{Au} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons [\text{AuS}]^- + e$	-0,47
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	29,4	$\text{Au} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + e$	+0,15
$[\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2]^+$	25,5	$\text{Au} + 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightleftharpoons [\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2]^+ + e$	+0,38
$[\text{AuI}_2]$	22,1	$\text{Au} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons [\text{AuI}_2]^- + e$	+0,58
Комплексные ионы Au^{3+}			
$[\text{AuBr}_4]^-$	36,9	$\text{Au} + 4\text{Br}^- \rightleftharpoons [\text{AuBr}_4]^- + 3e$	+0,86
$[\text{AuCl}_4]^-$	29,5	$\text{Au} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{AuCl}_4]^- + 3e$	+1,00

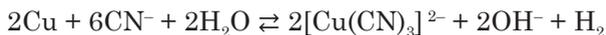
Природные теллуриды золота также способны взаимодействовать с цианидами:



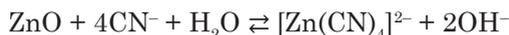
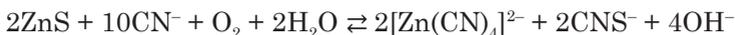
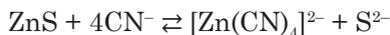
Металлическая медь также растворяется в растворах цианидов:



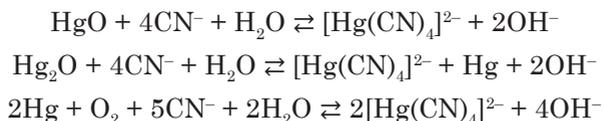
Медь способна окисляться водой и процесс цианирования может протекать в отсутствии кислорода:



Многие минералы цинка – сфалерит (ZnS), цинкит ZnO , смитсонит (ZnCO_3) – взаимодействуют с цианидами:



С цианид-ионами взаимодействуют также оксиды ртути и слабо взаимодействует металлическая ртуть:

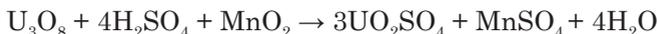


Кинетика процесса цианирования подробно рассмотрена в учебнике [6]. При этом выделяется 4 стадии: абсорбция кислорода раствором цианида; перенос ионов CN^- и молекулярного кислорода к поверхности металла; химический процесс на поверхности металла; перенос продуктов реакции ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, OH^- и H_2O_2) из реакционной зоны в объем раствора.

С процессом комплексообразования связано и карбонатное выщелачивание урана. В процессе происходит взаимодействие урановой смоляной руды с водным раствором карбоната при участии окислителя – кислорода [7]:



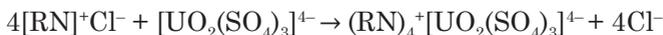
При кислотном выщелачивании урана, например, с помощью серной кислоты, происходит реакция:



Однако вместе с сульфатом образуются комплексные сульфатные анионы уранила: $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$.

Извлечение урана из сернокислых или карбонатных растворов в виде комплексных анионов $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ производят с помощью анионообменных смол типа $[\text{RN}]^+\text{X}^-$, где R – матрица смолы, X – обменный анион: Cl^- , OH^- , NO_3^- .

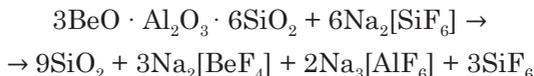
Процесс сорбции протекает по схеме:



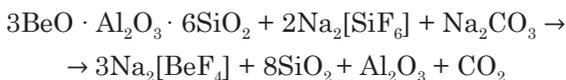
Металлы могут быть получены при термическом разложении комплексных соединений. Например, при термическом разложении комплексов платины может быть получена «платиновая губка» или нанодисперсная платина.

Комплексное соединение криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ нашло использование в электролитическом производстве алюминия.

Процесс комплексообразования имеет место в производственном цикле получения бериллия при извлечении металла из берилла фторидным способом [2]. На одной из стадий извлечения бериллия при 750 °С протекает реакция:



Возможен другой вариант вскрытия берилла фторидным способом:



Карбонилы многих металлов используются в качестве исходного сырья для получения металлов высокой чистоты. Так получают железо, кобальт, никель. Карбонил никеля $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ также используется как промежуточный продукт при выделении никеля из руды и его переработке.

Карбонилы представляют особую интересную область комплексных соединений – π -комплексы. Среди них повышенный интерес вызывают металлоцены или сэндвичевые соединения (рис. 23) [8].

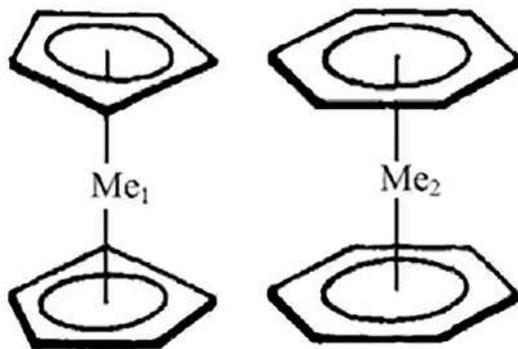


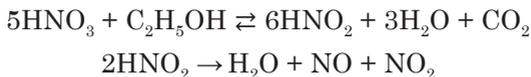
Рис. 23. Структуры сэндвичевых соединений:
 $\text{Me}_1 = \text{Fe}$ (ферроцен), V, Cr, Mn, Ru, Co, Ni;
 $\text{Me}_2 = \text{Ti}$, Cr (дибензолхром), Mo, W, V

Ферроцен нашел широкую область использования. Это регулирование процесса горения, влияние на процессы полимеризации, создание светочувствительных материалов, использование в качестве пигментов и др. Подробный обзор по химии ферроцена можно найти в [12].

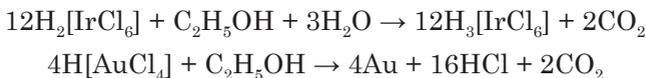
Способы разделения и очистки (аффинажа) металлов

Первыми работами по поиску способов разделения и очистке чистых платиновых металлов друг от друга были работы академика Н. С. Курнакова. Под его руководством в 1922 году в России была создана Аффинажная комиссия, которая и занималась этими вопросами на основе разработок, которые были проводились в Платиновом институте. Для получения платины, палладия, родия, рутения и иридия были использованы в качестве исходных веществ нитритные комплексы $\text{Na}_2[\text{M}(\text{NO}_2)_4]$, где $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$, и $\text{Na}_3[\text{M}(\text{NO}_2)_6]$, где $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$.

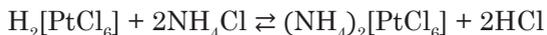
При аффинаже шлиховую платину и концентраты растворяют в соляной кислоте в присутствии окислителей – хлора или азотной кислоты. Обычно для этих целей используется царская водка. При этом образуются $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]$, $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, FeCl_3 , CuCl_2 [6]. Теперь в растворенном состоянии находится свыше 99 % платины и палладия, половина иридия, значительное количество родия. Осмий образует газообразный OsO_4 и удаляется с газообразными продуктами. Далее удаляют азотную кислоту при обработке этанолом [6]:



Одновременно протекают реакции:



Затем раствор при 100 °С обрабатывают 20 % раствором сахаразы. При этом золото полностью осаждается, иридий (IV) восстанавливается до иридия (III). Далее раствор обрабатывают хлоридом аммония до образования осадка гексахлороплатината аммония:



Иридий образует аквахлорокомплексную соль – $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$.

Хлороплатинат при прокаливании дает губчатую платину. Полученные золото и платину направляют на аффинаж – дополнительно очищают.

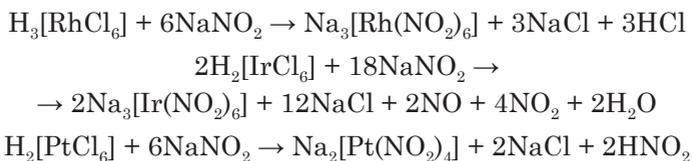
Для выделения иридия из комплексного соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ проводят окисление иридия до Ir (IV) азотной кислотой.

Платиновые металлы из раствора выделяют в виде малорастворимых соединений: $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$, $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$, $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_5(\text{NO})]$.

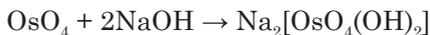
Осадок спекают с пероксидом бария, затем обрабатывают соляной кислотой. Платиновые металлы, за исключением осмия, образуют в растворе комплексные соединения.

Для осаждения сульфата бария добавляют серную кислоту. Осадок удаляют, раствор обрабатывают азотной кислотой для получения нитритных комплексов: $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$, $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_5(\text{NO})]$.

Кроме того, производят обработку раствора нитритом натрия. При этом происходит образование нитритных комплексов из хлоридных. Рассмотрим это на примере КС родия, иридия и платины:



Высший оксид осмия OsO_4 взаимодействует с гидроксидом натрия с образованием комплекса:



Полученное соединение обрабатывают тиосульфатом натрия:



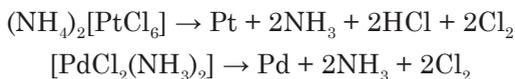
Затем осмат натрия обрабатывают хлоридом аммония с образованием комплекса:



Полученное при этом комплексное соединение $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ прокаливают при температуре 1000 °С. Образовавшийся технический осмий подвергают дальнейшей переработке. Раствор после выделения осмия обрабатывают нитритом натрия до образования осадка аммонийнатриевых гексанитритов родия и иридия.

Рутений получают термообработкой при 900 °С комплексного соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_5(\text{NO})]$.

Для получения металлов применяется высокотемпературная термообработка комплексных соединений, сопровождаемая реакциями внутримолекулярного окисления-восстановления, например:



Термическая обработка комплексных соединений обычно приводит к получению металлов в ультрадисперсном состоянии.

С процессами комплексообразования связан и аффинаж урана. Уранил-ион при взаимодействии с карбонатом аммония в растворе образует устойчивый карбонатный комплекс [7]:



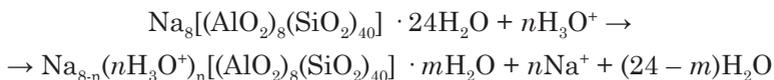
Другие методы извлечения металлов

При разработке технологической схемы концентрирования благородных металлов из шлакопылевых отвалов ГМК «Норильский никель» было изучено влияние комплексообразования на поведение иридия при его сорбции из насыщенных серноокислых растворов [4]. При этом отмечено присутствие в растворе комплексных анионов: $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{SO}_4)_9]^{10-}$, $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{4-}$.

Предложен оригинальный метод концентрирования анионных комплексов металлов из кислых хлоридных и сульфатно-хлоридных сред с использованием обратных мицелл и жидких мембран [3]. Установлены связи между эффективностью концентрирования и структурными параметрами мицелл.

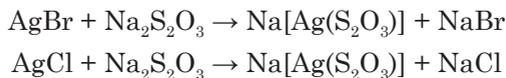
Повышенное внимание уделяется разработке сорбентов и сорбционных технологий, в особенности для извлечения металлов из

кислых растворов [1]. Такие природные сорбенты Камчатки, как морденит и клиноптилолит, оказались устойчивыми к воздействию кислот. Под воздействием кислой среды преобразуется координационная форма сорбента. Например, происходит образование водородной формы морденита:



Заметное воздействие на алюмосиликаты оказывают щелочи. При кислотности среды pH более 10,8 алюминий переходит в раствор, образуя комплексное соединение: $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

В классическом кино- и фотопроцессе комплексообразование используется для удаления избыточного галогенида серебра со светочувствительных материалов. После появления видимого изображения в эмульсионном слое светочувствительного материала остается огромное количество галогенидов серебра, что может привести под действием света к дальнейшему образованию металлического серебра. В этом случае говорят, что кино- и фотоматериал покрывается вуалью, изображение становится неразличимым. Для предотвращения этого нежелательного процесса галогенид серебра из эмульсионного слоя удаляют раствором фиксажа, содержащим тиосульфат натрия:



Происходит растворение нерастворившихся под действием света галогенидов (бромида и хлорида) серебра и их удаление из светочувствительного слоя.

В процессе флотации находят широкое использование реагенты-модификаторы, оказывающие влияние на гидратируемость поверхности минералов [13]. Некоторые из них (депрессоры) снижают адсорбцию собирателей и повышают гидрофильность поверхности минералов. Часто это связано с процессом комплексообразования. Так, цианиды образуют труднорастворимые комплексные соединения с металлами, которые на поверхности флотируемого минерала предотвращают адсорбцию ксантогената. Например, минералы,

содержащие ртуть, кадмий и медь, при избыточных количествах цианид-анионов CN^- образуют комплексные анионы: $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$.

Минералы, в состав которых входит цинк, железо, никель, платина и золото, чувствительны к действию цианидов. Ксантогенаты этих металлов растворяются в цианистых растворах с образованием цианидных комплексов, например, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Повышенный интерес вызывает разработанный метод синтеза гомологического ряда нитропроизводных 12-, 15-, 18- и 21-членных бензодитиакраун-эфиров [14]. Были получены комплексные соединения Pd (II) с гомологичными нитро- и формильными производными тиакраун-эфиров L: $[\text{PdLX}_2]$, где X = Cl, OAc.

Функциональные производные бензодитиакраун-эфиров по отношению к Pd (II) рассматриваются как селективные комплексообразователи. На рис. 24 приводятся структуры полученных комплексных соединений Pd (II) [14].

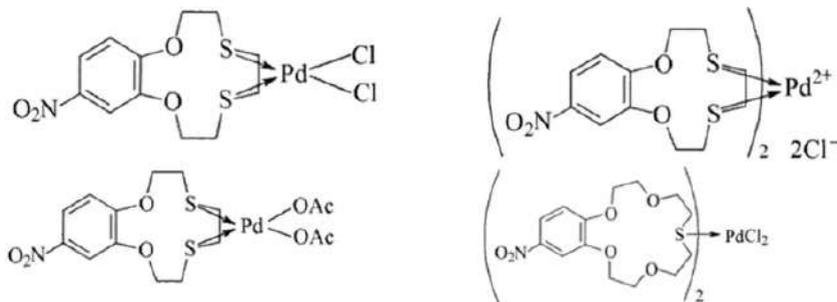
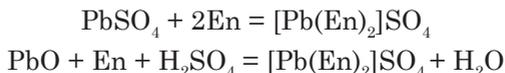


Рис. 24. Структуры комплексных соединений Pd (II)

Можно привести многочисленные примеры извлечения металлов из отходов с использованием процесса комплексообразования. Так, можно выделить такие ценные металлы, как алюминий, серебро, цинк, медь, галлий, железо, никель, рутений, родий, палладий, иридий, платину, цирконий и пр.

Экстракционные методы нашли использование для выделения ванадия, металлов из металлических шламов смешанного состава.

Оксиды и сульфаты свинца могут быть переведены в растворенное состояние посредством процесса комплексообразования:



где En – этилендиамин.

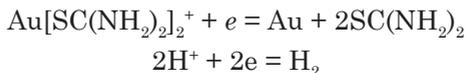
Комплексные соединения гальванических ванн

Электролиты цинкования содержат цинк в виде комплексных анионов типа $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. В щелочных цианидных электролитах встречаются анионы $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$ и $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$. В аммиачных электролитах цинк входит в состав комплексного катиона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}$, в пирофосфатных электролитах – в состав комплексного аниона $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$. Известны электролиты с высокой рассеивающей способностью, содержащие органические лиганды – этилендиамин, моноэтаноламин, триэтаноламин, полиэтиленполиамин, трилон, гликоколь и др. Щелочно-цианидные электролиты содержат комплексные соединения: $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ или $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ или $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.

Для осаждения металлического серебра можно использовать комплексное соединение $[\text{AgJ}_3]^{2-}$. Для гальванического серебрения применяют комплексные цианиды серебра $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, обеспечивающие хорошую адгезию покрытия.

При осаждении меди используют комплексные ионы: $[\text{Cu}(\text{МЭА})_3]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$, $[\text{Cu}(\text{ЭДА})_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)\text{ЭДА}]^{2-}$.

При катодном нанесении золота с использованием комплексного соединения протекают электрохимические процессы:



В технологии машиностроения для гальванического нанесения никеля применяют комплексное соединение $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

Комплексообразование играет важную роль и в процессе электрохимического легирования цинковых гальванических покрытий хромом в системе цинк (II) – хром (III) – глицин – вода. Глицин способен образовывать в растворах и на поверхности электрода героядерные комплексы.

Необходимо помнить, что ионы металлов находятся в водных растворах преимущественно в виде аквакомплексов или в виде аквагидроксикомплексов, если протекает гидролиз. Это ионы Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , In^{3+} , Cr^{3+} и др. За исключением серебра аквакомплексы ионов имеют октаэдрическое строение. Аквакомплексы ионов серебра характеризуются линейной или тетраэдрической структурой. Координационная связь образуется между ионом металла и кислородом воды. Разряду комплексного иона предшествует стадия частичной диссоциации комплекса.

Важное значение для гальванотехники имеют комплексы с разнородными лигандами – хелатные комплексы. Эти комплексы в водных растворах проявляют повышенную устойчивость. На рис. 25 показана структура хелатных комплексов меди (II) с этилендиамином (ЭДА) ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) и этилендиаминтетраацетат-ионом (ЭДТА⁴⁻): $(-\text{OOCCH}_2)_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_2\text{COO})_2$.

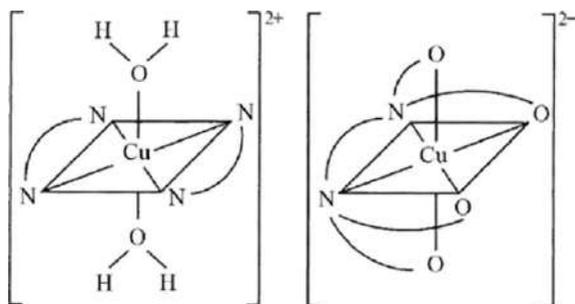
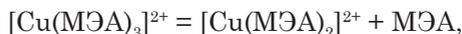


Рис. 25. Структура хелатных комплексов Cu (II) с ЭДА (слева) и ЭДТА⁴⁻ (справа)

Рассмотрим процесс восстановления комплексных соединений на электроде. Важную роль в доставке комплексных анионов или катионов к электроду играет молекулярная диффузия. Качество гальванического покрытия зависит от скорости восстановления комплексного иона. Если процесс восстановления КС протекает медленно, то возникает большое количество центров кристаллизации. Поэтому рекомендуется выбирать лиганды, которые образуют прочные координационные связи, за счет чего процесс восстановления комплексного иона протекает медленно. Так, энергия активации разряда комплекса меди (II) с этилендиамином в два раза превосхо-

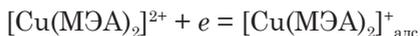
дит энергию активации аквакомплекса меди (II) и обеспечивает получение медного покрытия мелкокристаллической структуры.

Прежде чем произойдет перенос заряда, наблюдается отщепление одного лиганда:

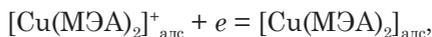


где МЭА – моноэтаноламин.

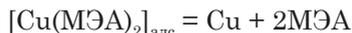
Далее идет медленный процесс:



и быстрый процесс:



и, наконец, происходит осаждение меди:



Таким образом, качество, структура, пористость и прочие свойства гальванического покрытия зависят от природы комплексного иона. Рассмотрим это на примере изменения толщины и пористости медного покрытия для разных режимов электролиза (табл. 6).

Таблица 6

**Толщина и пористость медного покрытия
для разных режимов электролиза**

Комплексный ион	Плотность тока, А/м ²	Время электролиза, мин	Толщина покрытия, мкм	Число пор на 1 м ²
[Cu(P ₂ O ₇) ₂] ⁶⁻	60	60	6,3	52 · 10 ⁴
	120	40	7,8	45 · 10 ⁴
[Cu(ЭДА) ₂] ²⁺	60	60	6,5	12 · 10 ⁴
	120	40	9,0	8 · 10 ⁴
[Cu(P ₂ O ₇)ЭДА] ²⁻	60	40	5,0	Нет
	120	40	8,0	Нет

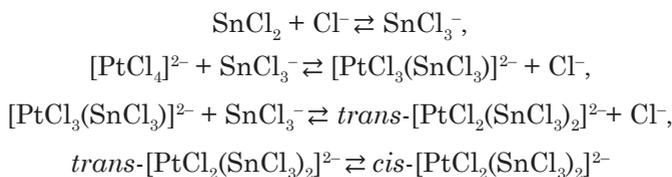
Особый интерес вызывает нанесение гальванических покрытий сплавами. Комплексообразование сближает потенциалы восстановления ионов металла. Гальванические сплавы, в отличие от термических, характеризуются значительной адгезией диэлектри-

ческих материалов, например резины. Удаётся получать покрытия из интерметаллидов, обладающих высокой антикоррозионной стойкостью и прекрасными антифрикционными свойствами.

5.2. Применение комплексных соединений в аналитической химии

Как было показано в разделе 3.2, окраску КС можно объяснить переходом электронов с d_x -орбиталей на d_y -орбитали, а также переносом заряда с металла на лиганд и обратно. Несмотря на то, что теории, объясняющие появление окраски при комплексообразовании, появились относительно недавно, примеры использования окрашенных комплексных соединений для анализа известны довольно давно.

Например, взаимодействие растворов солей платины (IV) и хлорида олова (II) приводит к появлению ярко-красной окраски. Комплексообразование можно описать следующими уравнениями [17]:



Реакция образования комплексов платины с хлоридом олова (II) оказалась очень чувствительной, а полученные окрашенные комплексы были названы «платиновый пурпур». Намного позже были открыты аналогичные ярко окрашенные комплексы хлорида олова (II) с хлоридом золота (III), которые получили название «кассиевый пурпур». В начале XX века реакции с раствором хлорида олова (II) стали использоваться для определения малых количеств осмия, родия и палладия в виде биметаллических комплексов $[\text{OsCl}(\text{SnCl}_3)_5]^{4-}$, $[\text{RhCl}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ и $[\text{PdCl}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$. В современной химии реакции ионов металлов платиновой группы с раствором хлорида олова (II) являются аналитическими, причем применяются не только в качественном, но и в количественном анализе, например в спектрофотометрическом их определении.

Применение координационных соединений в аналитической химии столь разнообразно, что этому можно посвящать отдельные монографии. Так как значительное количество методов аналитической химии проводится в растворах, а «химия растворов – это химия координационных соединений», то и эти методы анализа тоже можно рассматривать с точки зрения химии координационных соединений. В данном учебном пособии обозначим лишь некоторые области использования КС в анализе и приведем наиболее яркие и интересные примеры.

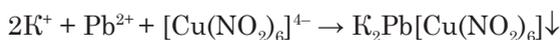
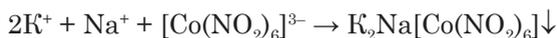
Так как при комплексообразовании строение и свойства продуктов, как правило, отличаются от исходных ионов, это приводит к изменению свойств получаемой системы: окраски, проводимости, растворимости, химической активности. Все эти признаки реакции могут быть использованы в качестве аналитических сигналов. В аналитической химии выделяют качественный и количественный анализ. В качественном анализе комплексообразование может быть использовано как для определения ионов металлов, которые могут выступать в качестве комплексообразователей, так и для определения координированных групп. В количественном анализе возможно применение координационных соединений в следующих областях:

- в гравиметрии (осаждение КС – весовой формы),
- в объемном анализе (титриметрия),
- в спектрофотометрических методах анализа,
- в полярографии.

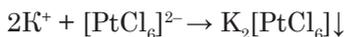
В качественном анализе комплексные соединения применяют при определении катионов и анионов различных групп.

По кислотно-основной классификации деление катионов на шесть групп проводится исходя из кислотно-основных свойств катионов и в том числе их способности к комплексообразованию. Катионы четвертой группы в избытке растворов гидроксидов натрия или калия образуют растворимые в воде гидроксокомплексы состава: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$. Катионы шестой группы в избытке раствора аммиака образуют растворимые в воде аммиокомплексы соединения состава: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

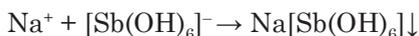
Из первой группы катионов «проблемным» для аналитиков и трудноопределяемым катионом является ион калия. Его определяют либо по окрашиванию пламени, либо с помощью образования КС: ярко-желтого кристаллического осадка $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ с гексанитрокобальтатом (III) натрия или кристаллов кубической формы $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ с гексанитрокупратом (II) свинца и натрия $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$:



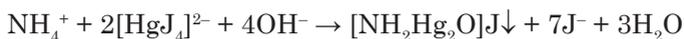
Также катионы K^+ с гексахлороплатинатом (IV) натрия образуют желтый кристаллический осадок гексахлороплатината (IV) калия:



Катионы Na^+ образуют с гексагидроксостибатом (V) калия белый кристаллический осадок гексагидроксостибата (V) натрия:



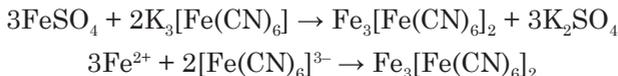
Еще в 1868 году ученым Юлиусом Несслером был разработан важный для аналитической химии реактив, который и был назван в честь первооткрывателя реактивом Несслера (щелочной водный раствор тетраиодомеркурата калия). При действии реактива Несслера на раствор, содержащий катион аммония, выпадает красно-бурый осадок:



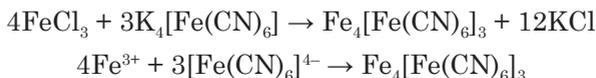
Кроме реактива Несслера, качественные реакции с катионами аммония в растворе дают и другие комплексные соединения. Так, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ образуют желтые осадки состава $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ соответственно; а $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ – черный осадок.

Аналогичные примеры образования комплексных соединений можно привести и по другим катионам. Из наиболее известных реакций комплексообразования в качественном анализе применяют реакции на:

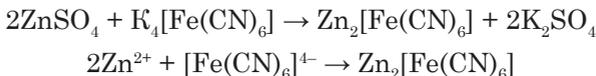
- катионы Fe^{2+} : образование с гексацианоферратом (III) калия темно-синего гексацианоферрата железа:



- катионы Fe^{3+} : образование с гексацианоферратом (II) калия комплекса гексацианоферрата железа $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, который обладает темно-синей окраской:



- катионы Fe^{3+} : образование с SCN^- -ионами красного комплекса $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$ или $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ в зависимости от концентрации реагента;
- катионы Zn^{2+} : образование с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ гексацианоферрата (II) цинка белого осадка $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$:



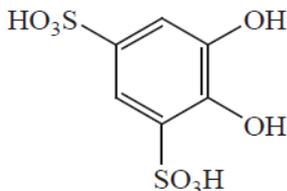
- катионы серебра: образование белого осадка $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с гексацианоферратом (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и получение кирпично-красного осадка $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с гексацианоферратом (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- катионы свинца: образование белого осадка ферроцианида свинца $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с гексацианоферратом (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- катионы $\text{Ca}^{2+}(\text{Ba}^{2+})$: образование с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ гексацианоферрата (II) кальция или бария белых осадков $\text{K}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Очень важное значение в аналитической химии имеют хелатные соединения, которые используются в титриметрических методах определения многих катионов и многих анионов, а также для маскировки отдельных ионов. Интересны комплексные соединения аминополикарбоновых кислот, содержащих иминодиацетатные фрагменты $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, с ионами металлов. В комплексообразовании принимают участие донорные атомы двух типов: кислорода и азота. Основные сведения о некоторых представите-

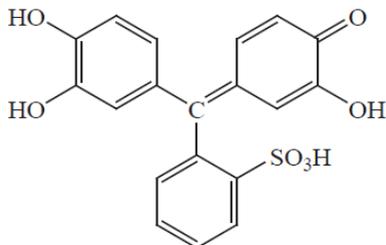
лях аминополикарбоновых кислот приведены в Приложении А. Эти комплексоны были предложены Г. Шварценбахом в качестве аналитических органических реагентов. На данный момент известно много аналогичных соединений, в которых вместо алкилкарбокисильных групп присутствуют другие кислотные группы, например алкилсульфоновые, алкилфосфоновые и др.

Рассмотрим некоторые аналитические реагенты, образующие хелатные комплексные соединения. Наиболее часто в аналитической химии встречаются хелаты с пятичленными циклами, в которых в качестве донорных атомов могут выступать атомы кислорода, азота и серы в различных комбинациях. Из пятичленных циклов рассмотрим группу, где в цикл входит наиболее часто встречающаяся группировка $-\text{O}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}=\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{O}-$ — это ортодифенолы и ортонафтолы. Примером соединений этой группы являются:

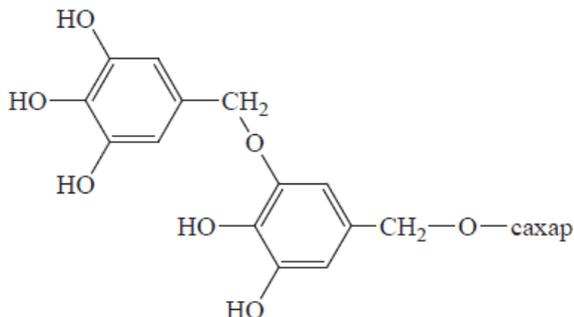
- пирокатехин-3,5-дисульфокислота, используемая в качестве индикатора в комплексонометрии Fe^{3+} :



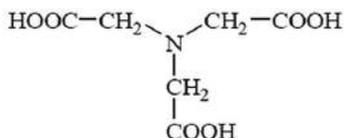
- пирокатехиновый фиолетовый, который также используется как индикатор при комплексонометрическом анализе таких катионов, как Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} и пр.:



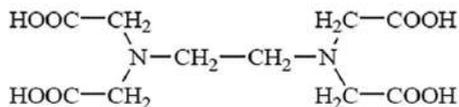
- таннин, применяемый для гравиметрического анализа таких катионов, как вольфрам, ниобий и тантал:



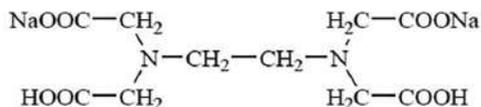
Для количественного определения ионов металлов широко используется комплексометрия – метод, основанный на реакциях комплексообразования с получением прочных соединений ионов металлов с комплексонами, например этилендиаминтетрауксусной кислотой и другими органическими соединениями.



Нитрилотрауксусная кислота (или комплексон I, трилон А, хелатон I)



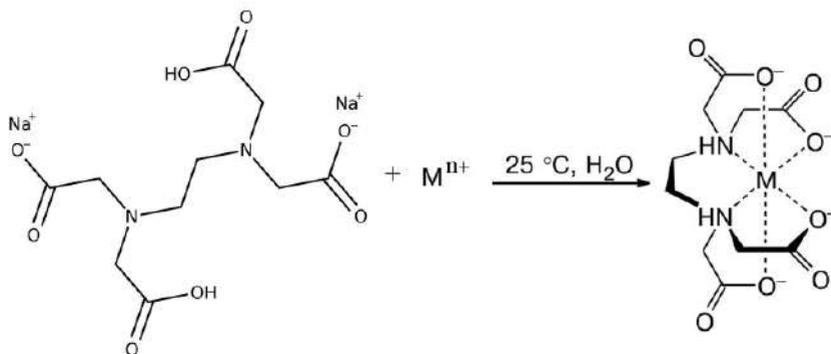
Этилендиаминтетрауксусная кислота (или комплексон II, хелатон II)



Динатриевая соль ЭДТА (или комплексон III, трилон Б, хелатон III)

Заметим, что комплексоны тоже являются хелатообразующими реагентами. В аналитической практике в качестве комплексона чаще всего используют комплексон III (трилон Б или $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) – двузамещенную динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, так как она хорошо растворима в воде и с этим раствором удобно работать. Наиболее ценным свойством ЭДТА является его способность образовывать очень устойчивые комплексные соединения практически со всеми катионами металлов, при этом реакция протекает в соотношении 1 : 1 и с вытеснением двух протонов, независимо от заряда катиона. Связи в комплексах ионов металлов с ЭДТА образованы по донорно-акцепторному механизму или носят ионный характер.

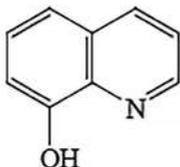
Схема взаимодействия ионов металлов, имеющих $\text{KЧ} = 6$, с ЭДТА представлена ниже:



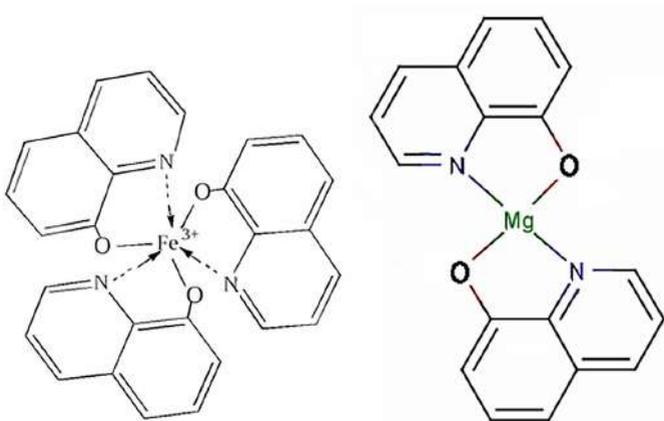
Комплексы многих металлов с ЭДТА весьма устойчивы и, как правило, растворимы в воде, что позволяет использовать этот органический реагент для количественного титриметрического анализа ионов различных металлов. При использовании ЭДТА нужно помнить, что она в кислой среде ($\text{pH} = 4,5$) частично протонируется до формы $[\text{H}_2\text{Y}]^{2-}$, в слабо щелочной среде ($\text{pH} = 8-9$) под действием гидроксид-ионов частично депротонируется и переходит в $[\text{HY}]_3^-$, а в сильно щелочной ($\text{pH} > 12$) полностью депротонируется до формы Y^{4-} . Устойчивость комплексных соединений ионов металлов с ЭДТА зависит от заряда катиона, электронной конфигурации ме-

талла и pH среды. Устойчивые комплексные соединения ЭДТА образует с многозарядными ионами *p*- и *d*-элементов, например Fe^{3+} , Cr^{3+} и прочими, в кислой среде. Устойчивость КС, образованных ЭДТА и катионами *s*-элементов, такими как Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} и т. д., чуть ниже, обычно их оттитровывают в щелочной среде.

Еще одним известным групповым реагентом, взаимодействующим с катионами более 30 металлов, является 8-оксихинолин (оксин):

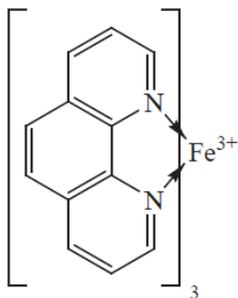


8-оксихинолин относится к лигандам, содержащим донорные атомы кислорода и азота и образующим пятичленные циклы с катионами металлов, например, $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$, $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$, $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$:

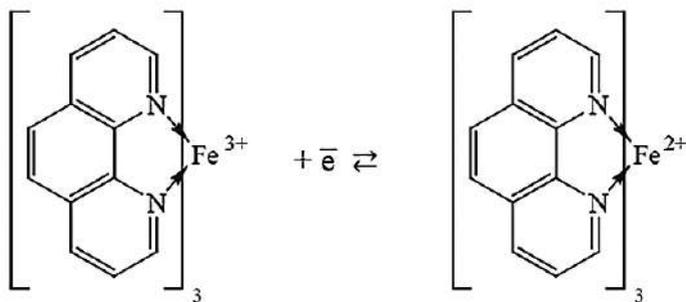


Комплексные соединения катионов металлов с 8-оксихинолином имеют разную окраску, поэтому часто используются в спектроскопическом определении микроколичеств Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и Al^{3+} и др.

Интересное применение имеют окислительно-восстановительные реакции с участием хелатов металлов. Например, хорошо известный окислительно-восстановительный индикатор ферроин представляет собой координационное соединение ионов железа с 1,10-фенантролином.

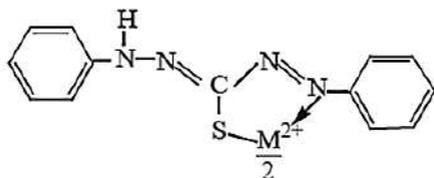


Причем комплексы образуют как Fe^{3+} , так и Fe^{2+} . Окраска комплексов различная: комплекс окисленной формы, содержащий Fe^{3+} , бледно-голубой, а восстановленной – красный. Индикаторная реакция протекает практически мгновенно, обратимо и схематично выглядит так:



Ферроин считается одним из лучших визуальных окислительно-восстановительных индикаторов, применяется в цериметрии, в автоколебательных реакциях Белоусова – Жаботинского. Получают его методом замещения лигандов из водного раствора.

Дифенилтиокарбазон (дитизон) применяется в качестве аналитического реагента для экстракционно-фотометрического определения некоторых катионов металлов Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Hg^+ , Mn^{2+} , Cd^{2+} и пр. Дитизон является также представителем лигандов, образующих пятичленные циклы. В растворе органических растворителей существует в виде кето- и енольной формы, последняя, как правило, участвует в комплексообразовании:



Комплексные соединения также применяются в аналитической химии для маскировки ионов, мешающих определению анализируемого вещества. Например, при определении меди часто мешающее влияние оказывают ионы железа (III), особенно в анализе сплавов. Для «маскировки» катионов Fe^{3+} применяют фторид-ионы, при этом образуется бесцветный растворимый в воде комплексный ион гексафтороферрат (III) $[\text{FeF}_6]^{3-}$. В методе окислительно-восстановительного титрования при определении ионов железа (III) с помощью перманганатометрии для устранения мешающего влияния вводят защитный реагент Циммермана – Рейнгаарда (смесь растворов MnSO_4 , H_3PO_4 и H_2SO_4). Введение избытка Mn^{2+} и фосфорной кислоты устраняет побочную реакцию за счет образования комплекса Mn (III) с H_3PO_4 .

Структурные формулы некоторых распространенных комплексонов представлены в Приложении Б.

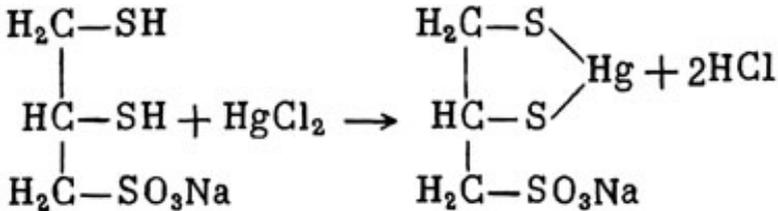
5.3. Применение в медицине

Комплексные соединения очень широко применяются в медицине в качестве различных лекарственных средств.

А) **При отравлении тяжелыми металлами.** Токсическое действие большинства тяжелых металлов (ртуть, свинец, таллий

и др.) объясняется способностью этих катионов образовывать прочные комплексы с белками, ферментами и аминокислотами, в результате подавляется активность ферментов и происходит свертывание белков.

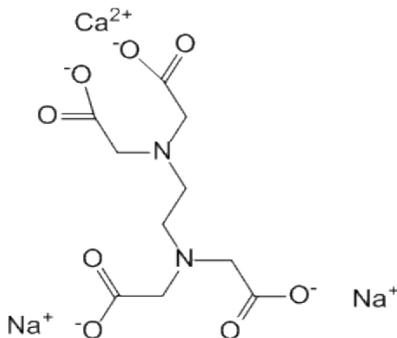
Антидоты. В белках ионы тяжелых металлов могут блокировать активные центры ферментов, а именно сульфгидрильные группы. Такой лекарственный препарат, как **унитиол**, за счет своих сульфгидрильных групп, образует вполне устойчивые комплексные соединения с тяжелыми металлами, оказывая антидотное действие.



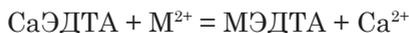
Чтобы выводить из организма ионы некоторых токсичных металлов (свинца, кадмия, ртути и т. д.), а также радиоактивные изотопы и продукты их распада, широко применяют **комплексоны** – полиаминополикарбоновые кислоты. Применение комплексонов в медицине называют **хелатотерапией**.

Чтобы комплексоны могли выполнять функцию антидотов при отравлении тяжелыми металлами, они должны отвечать следующим требованиям: не должны быть токсичными; должны разлагаться в биологической среде. Антидотное действие комплексонов зависит от прочности связи в образующемся металл-хелатном комплексе. Эффективность комплексонов в отношении токсичных металлов зависит также и от прочности связей между извлекаемыми металлами и биокомплексами организма. Большое распространение в качестве антидотов имеют различные соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), например динатриевая соль, больше известная под названием **трилон Б**. Трилон Б применяется при отравлении соединениями кальция, такими как CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaC_2 .

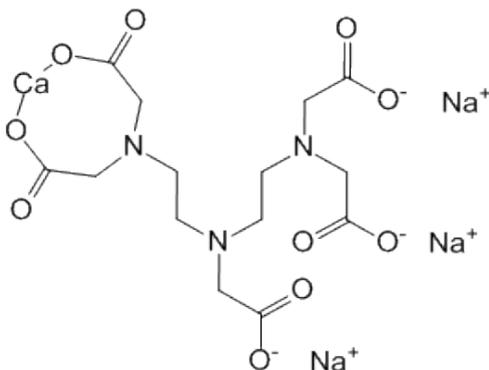
Связывая ионы кальция, трилон Б превращается в **тетацин**:



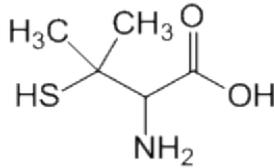
Тетацин является хорошим антидотом при отравлении катионами свинца (+2) и ртути (+2):



Кроме тетацина и трилона Б в качестве противоядий применяют и другие соли ЭДТА, например $\text{CaNa}_3\text{ДТПА}$ – **пентацин** (производное диэтилентриаминпентауксусной кислоты) – с большим успехом используют при отравлениях радиоактивными элементами:

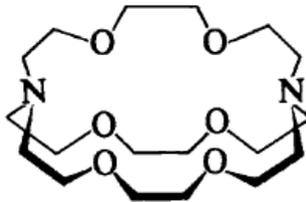


При отравлениях свинцом эффективно еще одно комплексное соединение – **пеницилламин** (представляет собой диметилцистеин):



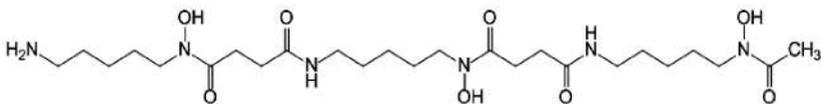
Защитное действие пеницилламина предопределено наличием трех групп: сульфгидрильной, аминной и карбоксильной. Это комплексное соединение очень хорошо работает при **хронических** отравлениях тяжелыми металлами, когда необходимо длительно принимать лекарства.

Еще одна группа антидотных комплексонов принадлежит к семейству **полициклических хелатирующих реагентов** – так называемых **криптандов**. Криптанды представляют собой кристаллические либо жидкие вещества, они растворяются и в воде, и в органических растворителях.

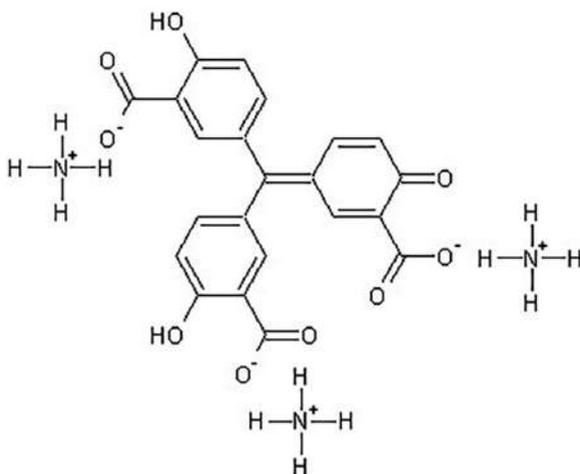


Криптанды состоят из двух и более циклов, являются полидентатными лигандами в комплексах с катионами металлов. Некоторые из них имеют высокую селективность по отношению к катиону стронция.

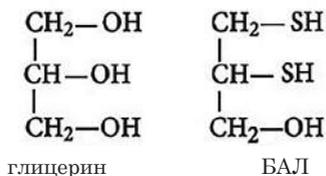
Для **ионов железа** специфичным является комплексон **дефероксамин**, который рекомендуется для того, чтобы удалять катионы железа при некоторых железоизбыточных состояниях.

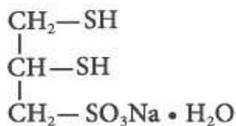


Чтобы связывать **высокотоксичные ионы бериллия**, можно использовать **алюминон**, который способен легко взаимодействовать с катионом Al (+3). Аллюминоном называется аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты, она представляет собой кристаллический порошок, цвет которого может меняться от темно-красного до красно-коричневого, растворимый в воде и малорастворимый в ацетоне и спирте. Эффективность по отношению к катионам бериллия можно легко предугадать из-за диагонального сходства у пары бериллий – алюминий.



А для связывания **токсичных ионов мышьяка** в медицине успешно применяется препарат, который называют **британским антилюизитом (БАЛ)**: лекарственное средство, сходное с унитиолом.

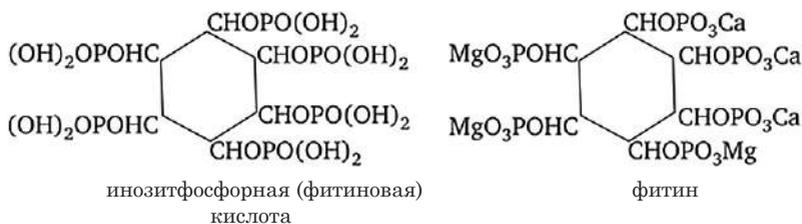




унитиол

2,3-Димеркаптопропанол-1, так же как унитиол, имеет две сульфгидрильные группы ($-\text{SH}$), которые и образуют устойчивые КС с ионами тяжелых металлов (ртути, висмута, хрома и пр.). Это соединение находит практическое применение в качестве антидота при отравлениях соединениями мышьяка или ионами тяжелых металлов.

Широко используется также **фитин** – сложный органический препарат, представляющий собой смесь кальциевых и магниевых солей инозитфосфорных кислот (его можно получать из конопляных жмыхов). Фитин может практически полностью защитить животных, которые получили отравление смертельными дозами катионов свинца. В отличие от солей, образованных ЭДТА, этот комплекс выводит яд преимущественно через желудочно-кишечный тракт, а не через почки. Причем, фитин – совершенно безвредный лекарственный препарат.



Многие комплексоны и их производные успешно применяют для лечения различных металлоизбыточных и металлодефицитных состояний, связанных с нарушением обмена Ca ($2+$), Fe ($2+$), Cu ($2+$) и т. д. (например, **рахит, психические заболевания или даже профилактика радиационных поражений**).

Б) Интересен также пример использования хелатотерапии для **профилактики и защиты от газовой гангрены**: введение в ор-

ганизм раствора тетамина приводит к связыванию катионов цинка и кобальта, которые здесь выполняют функцию активаторов действия фермента лецитиназы (он и является токсином при газовой гангрене).

Важная фармакологическая особенность комплексонов – они практически не подвергаются изменениям в биологической среде и относятся к малотоксичным препаратам.

В) В терапии опухолей желудочно-кишечного тракта применяются такие противоопухолевые препараты, как **цисплатин**:



Он проникает в ядро клетки, образуется устойчивый комплекс с ДНК, что препятствует репликации ДНК, т. е. ингибируется синтез ДНК; деление клетки прекращается.

Г) Еще несколько примеров использования в медицинской практике некоторых **комплексных соединений железа и золота**:

- натрия нитропруссид (натрия нитрозилпентоцианоферрат), который проявляет **гипотензивное действие**;
- кризанол – смесь аурутиопропанола сульфоната кальция и глюконата кальция, применяют при лечении ревматоидного артрита, красной волчанки.

Использование КС в медико-биологических исследованиях

Комплексометрия широко распространена в различных медико-биологических исследованиях, например для определения кальция, магния и других микроэлементов в живых организмах. Также метод комплексометрии используется в анализе лекарственного сырья, питьевых, минеральных и сточных вод.

В связи с тем, что комплексоны связывают ионы металлов, катализирующих реакции окисления, их используют в качестве стабилизаторов при хранении крови.

Живой организм можно представить как систему, которая состоит из множества комплексообразователей и лигандов, с определенными соотношениями между ними. Естественно, при нарушении баланса компонентов (так называемый металло-лигандный гомеостаз) развиваются различные патологические состояния. По этой причине исследование процессов взаимодействия «металл –

лиганд» может служить ключом к поиску новых лекарственных средств.

Как известно, фундаментальную роль в процессах обмена веществ играет **биокатализ с участием металлоферментов**, которые представлены биокомплексами железа, кобальта, марганца, цинка, молибдена, магния меди, хрома. Ведь ферменты – это уникальные катализаторы, они обладают высочайшей эффективностью действия и очень высокой селективностью. Биокомплексы таких металлов различаются по устойчивости. Некоторые настолько прочны, что постоянно находятся в организме и выполняют какие-либо функции. Например: хлорофилл, полифенилоксидаза, витамин В₁₂, гемоглобин и некоторые специфические металлоферменты. Роль металлов в таких комплексах очень специфична: если заменить его даже на близкий по свойствам элемент, это может привести к полной утрате физиологической активности.

Ферменты, которые синтезируются на период выполнения определенной функции, где ион металла выполняет роль активатора и его можно заменить ионом другого металла без потери физиологической активности, относят к **неспецифичным ферментам**. В настоящее время подробно изучено примерно 700 разных ферментов, причем на металлоферменты приходится 25 %.

5.4. Синтез лекарственных препаратов

Первые лекарственные средства люди открывали совершенно случайно и получали их в основном из «природной аптеки»: из растений (листья, кора, плоды, корни, стебли), из животных, из минералов.

Синтетические вещества, которые проявляли фармакологическое действие, стали появляться только в XIX веке параллельно с зарождением и началом развития органической химии как науки. Классический путь создания лекарств – это поиск биологически активных соединений, фармакологические испытания и клинические испытания.

Биологически активными веществами называют химические вещества, необходимые для поддержания жизнедеятельности живых организмов. Они должны обладать высокой физиологической

активностью при невысоких концентрациях по отношению к определенным группам живых организмов или их клеткам; по отношению к злокачественным опухолям, избирательно задерживая (или, наоборот, ускоряя) их рост или полностью подавляя их развитие. За единицу биологической активности химических веществ принимают минимальное количество этого вещества, способное подавлять развитие или задерживать рост определенного количества клеток, тканей стандартного штамма (биотеста) в одной единице питательной среды.

В настоящее время известен очень широкий спектр биологически активных веществ различного назначения, которые можно получить из природных источников или синтезировать за счет различных химических превращений. Лекарственные препараты являются биологически активными веществами эндо- или экзогенной природы, которые законодательно разрешены для профилактики и/или лечения заболеваний человека.

Синтез лекарственных и биологически активных веществ

На настоящем этапе практически не существует каких-то неразрешимых задач по синтезу тех или иных органических соединений. Просто одной из главных задач химика-синтетика является выбор реакции, реально протекающей и наиболее подходящей для создания нужной связи (или связей) в нужном месте синтезируемой молекулы.

Конечно, для промышленного производства продуктов тонкого органического синтеза чрезвычайно важно найти наиболее удобный, наиболее безопасный и наиболее дешевый способ получения целевого соединения. При выборе промышленного способа синтеза учитывают, насколько доступны исходные реагенты, какова их стоимость, каков состав образующихся продуктов, а также возможность утилизации отходов.

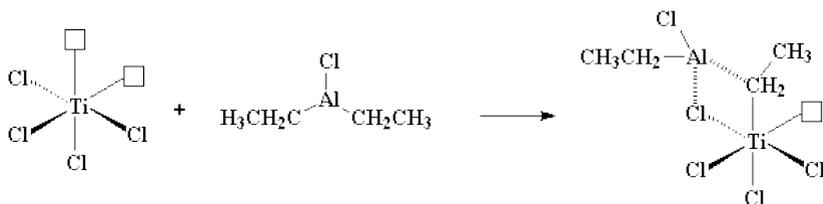
5.5. Катализаторы органического синтеза

Координационные соединения широко применяются в качестве катализаторов в химической промышленности. Подтверждением этому является большое число патентов по данной теме.

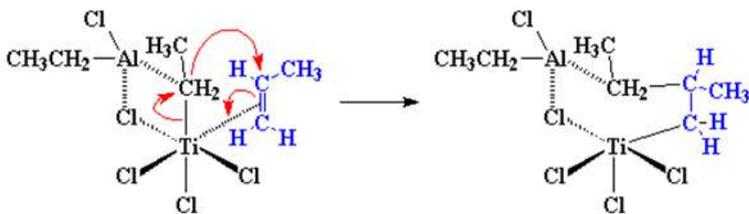
Многотонные синтезы значимых химических веществ проводятся в присутствии катализаторов – комплексных соединений. Известны применения КС как для гомогенного, так и для гетерогенного катализа. Чаще всего речь идет о применении гомогенного металлокомплексного катализа для синтеза органических соединений.

На данный момент хорошо известны катализаторы Циглера – Натта, запатентованные и используемые с 50-х годов прошлого века для промышленной полимеризации этилена, пропилена, виниловых мономеров. Катализаторы имеют сложный состав и представляют собой комплексы, образующиеся при взаимодействии соединений переходных металлов, в основном, соединений титана с алкилами и галогеноалканами металлов II–III групп. При этом в такой системе сам катализатор содержит переходный металл, в качестве примера приведем TiCl_3 . Для каталитической реакции также необходимы сокатализаторы – соединения металлов II–III групп таблицы Д. И. Менделеева, например алюминия $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Чаще всего используют пары катализатор/сокатализатор: TiCl_3 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, TiCl_4 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ или VCl_4 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

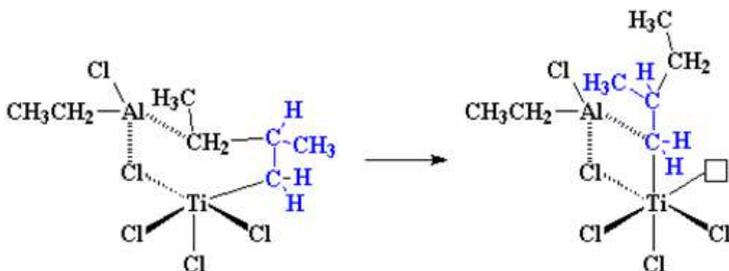
Рассмотрим принципы полимеризации в присутствии катализатора на примере пропилена. Атом титана стремится образовать наиболее термодинамически устойчивое состояние с КЧ = 6 за счет образования КС с сокатализатором $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. При этом у титана по-прежнему остается одна незаполненная орбиталь, способная участвовать в дальнейших взаимодействиях с пропиленом:



Состав координационного соединения титана с молекулой пропилена весьма сложен, предположительно имеет состав, обеспечивающий координационное число титана, равное 6. На первом этапе происходит перераспределение электронной плотности:



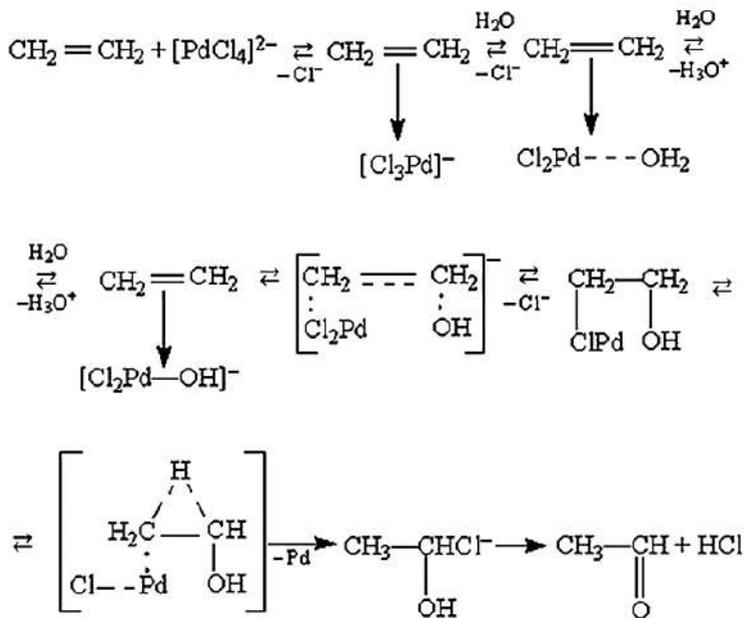
На втором этапе происходит миграция или перегруппировка атомов. Теперь алюминий образует комплекс с атомом углерода, входящим в состав пропиленового мономера:



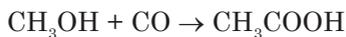
При этом атом титана вернулся в состояние, в котором он был до начала реакции: Ti имеет незаполненную орбиталь, поэтому, когда вблизи оказывается еще одна молекула пропилена, то весь процесс начинается сначала. Применение катализаторов Циглера – Натта позволило в сотни раз снизить давление при синтезе виниловых мономеров, а также получить стереорегулярные полимеры.

Одним из способов промышленного получения ацетальдегида является каталитический способ окисления этилена в присутствии хлоридов палладия (II) и меди (II). Это так называемый Вакер-процесс, который заменил предыдущий метод получения ацетальдегида по каталитической реакции гидратации ацетилена в присутствии комплексных соединений ртути в качестве катализатора. В системе всегда присутствует палладиевый комплекс – тетрахлолопалладат (II). Механизм процесса можно представить несколькими стадиями, который включает промежуточные стадии

замещения лиганда Cl^- молекулами этилена и воды. Молекула этилена, находящаяся в комплексе, атакуется водой, происходит образование оксиэтильной группы, дальше протекает внутримолекулярная перегруппировка с одновременным восстановлением металла и образованием ацетальдегида:



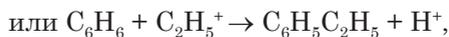
Промышленным способом получения уксусной кислоты является карбонилирование метанола оксидом углерода (II) под действием катализатора $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$:



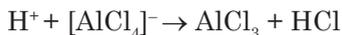
При производстве органических соединений и переработке нефти часто используют в качестве катализаторов галогениды *p*- или *d*-металлов, например хлорид алюминия, которые способны образовывать молекулярные соединения со многими органическими веществами. Например, реакции алкилирования и ацилиро-

вания ароматических соединений, известные как реакция Фриделя – Крафтса, протекают с участием AlCl_3 .

Хлорид алюминия образует комплекс $[\text{AlCl}_4]^-$ с алкил- C_2H_5^+ или ацилкатионом, который далее взаимодействует с бензолом:



а катион H^+ регенерирует катализатор:



Каталитическое ацилирование лежит в основе синтеза многих ароматических соединений – промежуточных продуктов для синтеза фармацевтических препаратов. Отсюда становится очевидным, что техническое применение комплексных соединений в качестве катализаторов является очень важным фактором развития химической промышленности.

5.6. Специфические области комплексных соединений

Комплексные соединения широко используются в различных областях науки и техники: для умягчения воды и в процессе водоподготовки, для очистки теплосилового оборудования от отложения солей и продуктов коррозии, при производстве термо- и светостабилизаторов, красителей и др. Подробнее о процессах комплексообразования природного и техногенного происхождения можно прочесть в работе [16].

С развитием современных технологий к чистоте полученных металлов предъявляли все более жесткие требования, особенно редких и благородных. Многие из этих вопросов решались с помощью КС и процессов комплексообразования.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Назовите основные области применения комплексных соединений.
2. Комплексные соединения какого типа чаще всего применяются в синтезе органических соединений?
3. Какие комплексные соединения используют в качестве красителей?
4. Какие комплексные соединения используют в качестве индикаторов в методах титриметрического анализа?
5. Какие комплексные соединения используют в качестве реагентов в титриметрическом анализе?
6. Приведите схему разделения платиновых элементов. Отметьте этапы, проходящие с участием комплексных соединений.
7. Какие комплексоны используются для выведения из организма тяжелых металлов?
8. Координация органических лигандов с ионами металлов в хелатных комплексах осуществляется чаще всего через атомы следующих элементов:
а) Н, N, S; б) Н, Р, О; в) О, N; г) Р, Н, S.
9. Комплексообразователем в витамине В₁₂ является:
а) кобальт; б) железо; в) магний; г) никель.
10. Комплексообразователем в хлорофилле является:
а) кобальт; б) железо; в) магний; г) никель.
11. Комплексообразователем в гемоглобине является железо в степени окисления:
а) 0; б) +2; в) +3; г) +2 и +3.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Белова Т. П., Латкин А. С.* Разработка сорбентов для решения экологических проблем Камчатки. Петропавловск-Камчатский: Издательство КамчатГТУ, 2006. 116 с.
2. Бериллий: пер. с англ. / под ред. Дж. Уайта, Дж. Бёрка; под ред. [и с предисл.] М. Б. Рейфмана. М.: Издательство иностранной литературы, 1960. 616 с.
3. *Булавченко А. И.* Структура обратных мицелл и жидких мембран при концентрировании анионных комплексов металлов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, 2004.
4. *Ковалев В. К.* Разработка технологии концентрирования благородных металлов из техногенных отходов переработки сульфидных медно-никелевых руд: автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2011.
5. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979.
6. *Масленицкий И. Н., Чугаев Л. В., Борбат В. Ф., Никитин М. В., Стрижко Л. С.* Металлургия благородных металлов: учебник для вузов / под ред. Л. В. Чугаева. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1987. 432 с.
7. *Маслов А. А., Каляцкая Г. В., Амелина Г. Н., Водянкин А. Ю., Егоров Н. Б.* Технология урана: учеб. пособие. Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2007. 97 с.
8. *Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М.* Теория строения молекул. Ростов н/Д: Феникс, 1997. 560 с.
9. Неорганическая химия: учебник для студ. высш. учеб. заведений: в 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. М.: Изд. центр «Академия», 2004–2007.
10. *Нестеров А. А., Баян Е. М., Рыбальченко И. В.* Комплексные соединения: учеб. пособие. Ростов н/Д: Издательство Южного федерального университета, 2014.
11. *Нестеров А. А., Баян Е. М., Рыбальченко И. В.* Теория и практика процессов неорганической химии: учеб. пособие. Ростов н/Д: Издательство Южного федерального университета, 2015.
12. *Перевалова Э. Г., Решетова М. Д., Грандберг К. И.* Железоорганические соединения. Ферроцен. М.: Наука, 1983. 544 с.

13. *Полькин С. И., Адамов Э. В.* Обогащение руд цветных металлов. М.: Недра, 1983. 400 с.
14. *Сидоренко Н. И.* Синтез, структура и комплексообразование с палладием (II) функциональных производных бензотиакраун-эфиров: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2007.
15. *Скопенко В. В., Цивадзе А. Ю., Савранский Л. И., Гарновский А. Д.* Координационная химия: учеб. пособие. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 487 с.
16. *Хентов В. Я., Семченко В. В., Шачнева Е. Ю.* Процессы комплексообразования природного и техногенного происхождения. М.: РУСАЙНС, 2020. 166 с.
17. *Шпигун Л. К., Старушко Н. В.* Проточно-инжекционное изучение и аналитическое применение реакции палладия (II) и платины (IV) с хлоридом олова (II) в солянокислых средах // Журнал аналитической химии. 2003. Т. 58, № 2. С. 211–215.

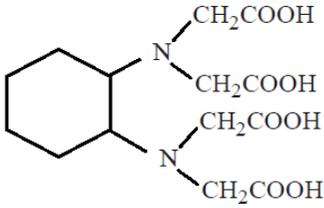
ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Константы нестойкости ($K_{\text{нест.}}$) и произведения растворимости (ПР) некоторых веществ в водных растворах при 298 К

Комплексный ион	$K_{\text{нест.}}$	Соединение	ПР
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$5,8 \cdot 10^{-8}$	AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^+$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Ag_2O	$1,95 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$	Ag_2S	$6,0 \cdot 10^{-50}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$8,0 \cdot 10^{-22}$	HgO	$3,0 \cdot 10^{-26}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-30}$	HgS	$3,0 \cdot 10^{-53}$
$[\text{BiI}_4]^-$	$1,1 \cdot 10^{-15}$	CuS	$6,0 \cdot 10^{-36}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$	$9,3 \cdot 10^{-13}$	$\text{CuO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$8,3 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$\text{NiO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$\text{ZnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	BiI_3	$8,1 \cdot 10^{-19}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	Bi_2S_3	$1,6 \cdot 10^{-72}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$4,3 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-24}$		
$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$		
$[\text{Fe}(\text{HC}_2\text{O}_4)_3]$	$6,3 \cdot 10^{-21}$		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$		
$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{-15}$		
$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$		
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$5,1 \cdot 10^{-31}$		
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-42}$		
$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{-21}$		
$[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$	$3,5 \cdot 10^{-13}$		

**Названия и структурные формулы
некоторых распространенных комплексонов**

Название лиганда (аббревиатура)	Формула
Нитрилотриуксусная кислота (НТА, комплексон I, H_3Y)	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagup \\ \text{HOOCCH}_2 \end{array}$
Метиламинодиуксусная кислота (МАДА)	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{HOOCCH}_2 \end{array}$
Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУК, комплексон II, H_4Y)	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \qquad \qquad \qquad \diagup \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \\ \diagup \qquad \qquad \qquad \diagdown \\ \text{HOOCCH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$
Динатриевая соль ЭДТУК (ЭДТА, комплексон III, Na_2H_2Y или трилон Б)	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2\text{COO Na} \\ \diagdown \qquad \qquad \qquad \diagup \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \\ \diagup \qquad \qquad \qquad \diagdown \\ \text{NaOOCCH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$
Диаминциклогексантетрауксусная кислота (комплексон IV)	

Учебное издание

**РЫБАЛЬЧЕНКО Ирина Владимировна
БАЯН Екатерина Михайловна
МЕДВЕДЕВА Екатерина Сергеевна**

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *Н. Д. Никанорова*
Корректор *Н. Д. Никанорова*
Компьютерная верстка *О. Ф. Жуковой*

Подписано в печать 05.08.2021 г.
Бумага офсетная. Формат 60×84 1/16. Тираж 30 экз.
Усл. печ. лист. 6,74. Уч. изд. л. 5,0. Заказ № 8120.

Издательство Южного федерального университета.

Отпечатано в отделе полиграфической, корпоративной и сувенирной продукции
Издательско-полиграфического комплекса КИБИ МЕДИА ЦЕНТРА ЮФУ.
344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 200/1, тел (863) 243-41-66.



9785927153766