

ВЫСШЕЕ

ОБРАЗОВАНИЕ

Ю. М. Киселев

ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебник и практикум
2-е издание

УМО ВО
РЕКОМЕНДУЕТ

 **юрайт**
ИЗДАТЕЛЬСТВО

Ю. М. Киселев

ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ ДЛЯ ВУЗОВ

2-е издание

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования
в качестве учебника и практикума для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по естественнонаучным направлениям*

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2021

УДК 54(075.8)
ББК 24я73
К44

Автор:

Киселев Юрий Михайлович — доктор химических наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Рецензенты:

Ищенко А. А. — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Московского государственного университета тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова;

Дементьев А. И. — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Московского государственного педагогического университета.

Киселев, Ю. М.

К44 Химия координационных соединений : учебник и практикум для вузов / Ю. М. Киселев. — 2-е изд. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 745 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-13812-2

В курсе излагаются фундаментальные основы химии координационных и комплексных соединений. Кратко рассматриваются терминология и номенклатура координационных соединений (КС), представлены их возможные классификации. Описаны проблемы химической связи в КС, затронуты вопросы их геометрии, стереохимии и устойчивости, кратко рассмотрена реакционная способность, а также дизайн КС. В курсе впервые отражена проблема стабилизации окислительных состояний преимущественно переходных элементов. Описаны проблема смешанной валентности и химико-аналитический аспект координационной химии. Обсуждаются методические особенности исследования координационных соединений.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Для студентов химических факультетов высших учебных заведений и аспирантов, специализирующихся в области неорганической и координационной химии, а также для специалистов, работающих в области химии координационных соединений.

УДК 54(075.8)
ББК 24я73

ISBN 978-5-534-13812-2

© Киселев Ю. М., 2014
© Киселев Ю. М., 2021, с изменениями
© ООО «Издательство Юрайт», 2021

Оглавление

Предисловие	11
Предисловие к третьему изданию	17

Раздел I ОБЩИЕ ВОПРОСЫ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Тема 1. Общие положения	21
1.1. Координационные и комплексные соединения	21
1.2. Терминология химии координационных соединений	25
1.3. Номенклатура координационных соединений	38
1.4. Ранние теории координационной химии	43
1.5. Координационная теория Вернера. Основные положения	48
1.6. Препаративный метод в координационной химии	52
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	<i>53</i>
<i>Упражнения</i>	<i>55</i>
Тема 2. Классификация комплексных соединений	61
2.1. Классификация по типу центрального атома	62
2.2. Классификация по устойчивости комплексов	63
2.3. Классификация по типу координируемых лигандов	63
2.4. Классификация по специфике строения	65
2.5. Классификация по характеру связывания	74
2.6. Внутриккомплексные соединения	80
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	<i>82</i>
<i>Упражнения</i>	<i>83</i>

Раздел II МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Тема 3. Ионно-ковалентные и электростатические представления	89
3.1. Ионная связь	89
3.2. Ковалентная связь	93
3.3. Размер ионов. Ионные и кристаллические радиусы	94
3.4. Концепция эффективного атомного номера	99

3.5. Энергии кристаллической решетки	102
3.6. Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки.....	105
3.7. Алгоритм расчета по теории Гиллеспи.....	108
3.8. Ограничения модели Гиллеспи	109
3.9. Достоинства и недостатки электростатических теорий.....	110
3.10. Классическая теория химического строения	111
3.11. Постулаты классической теории.....	112
3.12. Критерий существования молекулы.....	115
3.13. Валентность	115
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>119</i>
<i>Упражнения</i>	<i>120</i>
Тема 4. Квантово-механические модели.....	124
4.1. Метод валентных схем (валентных связей)	124
4.2. Достоинства и недостатки МВС.....	132
4.3. Теория кристаллического поля.....	133
4.3.1. Предпосылки ТКП	133
4.3.2. Основные положения ТКП.....	137
4.4. «Кристаллические» поля	143
4.4.1. Слабое кристаллическое поле	143
4.4.2. Сильное кристаллическое поле	144
4.4.3. Промежуточные поля	145
4.5. Энергии стабилизации кристаллическим полем.....	146
4.6. Теория поля лигандов.....	149
4.6.1. Ковалентность центрального поля.....	152
4.6.2. Ковалентность, ограниченная симметрией	152
4.6.3. Нефелоксетический (nepheloauxetic) эффект	152
4.6.4. Спектрохимический ряд лигандов	155
4.6.5. Модель углового перекрывания (МУП)	157
4.7. Рамки применимости ТКП — ТПЛ.....	160
4.8. Неэмпирические методы	163
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>170</i>
<i>Упражнения</i>	<i>171</i>

Раздел III

ОБЩИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Тема 5. Геометрия координационных соединений.....	183
5.1. Изомерия комплексных соединений	184
5.2. Геометрическая изомерия	189
5.3. Ионная (ионизационная) изомерия.....	191
5.4. Гидратная (сольватная) изомерия	192
5.5. Координационная изомерия.....	192
5.6. Координационная полимерия	193

5.7. Структурная (солевая) изомерия.....	193
5.8. Изомерия координационного положения.....	194
5.9. Конформационная изомерия.....	194
5.10. Оптическая изомерия.....	196
5.11. Оптическая активность и хиральность	199
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	203
<i>Упражнения</i>	203
Тема 6. Стереохимия комплексных соединений	211
6.1. Эффекты Яна — Теллера	212
6.2. Геометрия координационных полиэдров и их форма.....	217
6.3. Факторы, влияющие на строение координационных полиэдров.....	221
6.4. Стерические эффекты	222
6.5. Природа центрального атома и лигандов	224
6.6. Структура координационных соединений непереходных элементов.....	229
6.7. Стереохимически нежесткие комплексы	231
6.8. Карты распределения электронной плотности.....	240
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	244
<i>Упражнения</i>	244
Тема 7. Устойчивость координационных соединений	246
7.1. Комплексные соединения в растворах	247
7.2. Прямая и обратная задачи теории химических равновесий в растворе	251
7.2.1. «Прямая задача» химических равновесий	253
7.2.2. «Обратная задача» химических равновесий	254
7.3. Константы устойчивости: математическое моделирование	255
7.4. Энтальпийный и энтропийный вклады в константы устойчивости	257
7.5. Закономерности в устойчивости координационных соединений	261
7.5.1. Редкоземельные элементы.....	261
7.5.2. Комплексы d-переходных и непереходных металлов	268
7.5.3. Природа комплексообразователя.....	270
7.5.4. Природа лигандов. Хелатный и макроциклический эффекты	272
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	277
<i>Упражнения</i>	277
Тема 8. Внешнесферные катионы и устойчивость твердых комплексных соединений	283
8.1. Модель «взаимного влияния»	284
8.2. Термическая устойчивость комплексных соединений	284
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	293
<i>Упражнения</i>	293

Раздел IV

ПРЕВРАЩЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Тема 9. Проблема реакционной способности координационных соединений	297
9.1. Описание реакционной способности	299
9.2. Общее теоретическое описание химического взаимодействия ...	302
9.3. Свойства потенциальных поверхностей	305
9.4. Симметрия и направление реакций	307
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	311
<i>Упражнения</i>	312
Тема 10. Проблема взаимного влияния	313
10.1. Некоторые иллюстрации действия трансэффекта	315
10.2. Определение и терминология	316
10.3. Эффекты взаимного влияния и рентгеноэлектронная спектроскопия	318
10.4. Механизм взаимного влияния	320
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	326
<i>Упражнения</i>	326
Тема 11. Кислотно-основные превращения координационных соединений	330
11.1. Кислотно-основные свойства комплексных соединений	330
11.2. Концепция кислот и оснований Льюиса	331
11.3. Теория жестких и мягких кислот и оснований	332
11.4. Льюисовская кислотность в реакциях фторидов ксенона	340
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	341
<i>Упражнения</i>	341
Тема 12. Процессы замещения лигандов	346
12.1. Общий обзор подходов	346
12.2. Лабильность и инертность комплексов	349
12.3. Классификация комплексов по механизмам замещения	354
12.4. Замещение в квадратных комплексах	359
12.5. Замещение в октаэдрических комплексах	361
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	367
<i>Упражнения</i>	367
Тема 13. Механизмы окислительно-восстановительных реакций	369
13.1. Классификация окислительно-восстановительных реакций	369
13.2. Внешнесферный механизм	370
13.3. Теория Маркуса — Хаша	374
13.4. Перекрестное соотношение Маркуса	375

13.5. Внутрисферный механизм	378
13.5.1. Скорость лимитируется стадией образования мостика	380
13.5.2. Скорость лимитируется стадией переноса электрона в мостиковом интермедиате	381
13.5.3. Перенос электрона к мостиковой связи.....	382
13.5.4. Эффекты взаимного влияния	384
13.5.5. Кратная мостиковая связь	384
13.6. Различение внутри- и внешнесферных механизмов.....	385
13.7. Специальные окислительно-восстановительные реакции	387
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	387
<i>Упражнения</i>	388
Тема 14. Влияние среды на скорость химических реакций	390
14.1. Классификация растворителей.....	390
14.2. Координационные свойства растворителей	391
14.3. Донорная сила растворителя	391
14.4. Образование комплексов в растворах.....	394
14.5. Описание редокс-реакций в растворителе.....	396
14.6. Взаимодействие ионов с растворителем	398
14.7. Перенос электрона	400
14.8. Реакции «перезарядки»	403
14.9. Реакции с изменением координационной сферы комплекса	405
14.10. О механизмах гетерогенных реакций	407
14.10.1. Классификация гетерогенных химических реакций	410
14.10.2. Специфика координационных соединений	413
14.10.3. Реакции термического разложения.....	415
14.11. Реакции окислительного фторирования	419
14.11.1. «Низкотемпературные» реакции	420
14.11.2. «Высокотемпературные» реакции	421
14.11.3. Приемы подавления кинетических барьеров	423
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	426
<i>Упражнения</i>	427

Раздел V

НЕКОТОРЫЕ СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Тема 15. Стабилизация состояний окисления.....	433
15.1. Описание проблемы стабилизации состояний окисления	433
15.2. «Стабилизационные» задачи	436
15.3. Стабилизация состояний окисления при координации	437
15.3.1. Растворы. Решение прямой задачи стабильности	438
15.3.2. Твердое состояние. Решение обратной задачи стабильности	443
15.4. Специфика «окислительно-восстановительной устойчивости»...	446

15.5. Классификация окислительных состояний	447
15.6. Влияние природы центрального иона	449
15.7. Влияние природы лигандов.....	451
15.8. Соотношения свойств центрального атома и лигандов	452
15.9. Стабилизация состояний окисления кристаллической решеткой.....	456
15.10. Размерные эффекты и теория изоморфной смесимости	459
15.11. Типы матриц, пригодных для стабилизации неустойчивых состояний окисления металлов	466
15.12. Заключение и перспективы	468
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	471
<i>Упражнения</i>	473
Тема 16. Проблема смешанной валентности.....	479
16.1. Предварительные замечания	479
16.2. Классификация смешанновалентных систем	481
16.3. Окраска и электронная спектроскопия смешанно- валентных соединений.....	483
16.4. О временах наблюдения и переноса электрона	499
16.5. Смешанновалентные кристаллические соединения	502
16.6. Волны зарядовой плотности	506
16.7. Эффект диспропорционирования электронной плотности в растворах	509
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	512
<i>Упражнения</i>	513
Тема 17. Дизайн координационных соединений	516
17.1. Типы химического дизайна.....	516
17.2. Молекулярное моделирование.....	518
17.2.1. Квантово-химические неэмпирические методы ССП.....	519
17.2.2. Ячейки Гретцеля (DSSC)	520
17.2.3. Полуэмпирические методы ССП.....	522
17.2.4. Метод молекулярной механики.....	522
17.3. Молекулярный дизайн координационных соединений с органическими лигандами	526
17.4. Молекулярные «библиотеки»	533
17.5. Супрамолекулярные и координационные соединения	541
17.6. От молекулярного к кристаллохимическому дизайну	543
17.7. Принципы самосборки и самоорганизации	544
17.8. Дизайн перовскитоподобных систем	546
17.9. Дизайн высокотемпературных медь-оксидных сверхпроводников	548
17.10. Дизайн других твердых неорганических соединений.....	553
17.11. О разделении РЗЭ	555
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	559
<i>Упражнения</i>	561

Тема 18. Методические особенности исследования координационных соединений	564
18.1. Общие замечания об использовании физических методов исследования	564
18.1.1. Теоретические проблемы	565
18.1.2. Экспериментальные проблемы	568
18.1.3. Проблемы идентификации и анализа	570
18.2. Установление химической индивидуальности комплексов	571
18.3. Методические особенности исследования растворяемых систем.....	574
18.4. Методические особенности исследования твердых комплексов	581
18.5. Методы определения состояний окисления центрального иона	584
18.5.1. Химические методы	585
18.5.2. Физические методы идентификации состояний окисления	587
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>598</i>
<i>Упражнения</i>	<i>599</i>
Список рекомендуемой литературы.....	609
Ответы к упражнениям.....	612
Приложение	710
Список рекомендуемой литературы по методам исследования комплексных соединений	741

Предисловие

Настоящий курс предназначен для студентов старших курсов и аспирантов химических факультетов университетов, прослушавших курсы неорганической, органической и физической химии, строения молекул, кристаллохимии и способных к самостоятельной работе с литературными источниками.

Курс «Координационной химии» (а по мере необходимости — избранные темы) читается студентам-неорганикам химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова, слушателям магистратуры факультета наук о материалах МГУ, а также МИТХТ.

Для химической науки характерны два этапа ее организации. На раннем этапе развития происходила дифференциация химического знания, когда относительную самостоятельность приобрели такие разделы, как органическая, неорганическая, аналитическая и физическая химии. По мере увеличения объема сведений в каждой из этих областей химии происходило дальнейшее их организационное дробление, следствием которого стало появление более узких специализаций в той или иной области знания. Правда, почти одновременно набирала силу и обратная тенденция — интеграционная, когда оказываются востребованными специалисты достаточно широкого профиля. В этой связи все большее значение приобретает координационная химия, развивающаяся на стыке неорганической, органической, физической и аналитической химии, хотя следует отметить, что развитие этих разделов химии в свое время оплодотворяла именно координационная химия.

Следствием потребности в интеграционной составляющей химического знания явилось проведение традиционных международных конференций по координационной химии (*International Conference on Coordination Chemistry* — ICC), а в нашей стране — более двух десятков Чугаевских конференций по координационной химии (названы по имени замечательного русского, советского химика Л. А. Чугаева, внесшего значительный вклад в отечественную координационную химию). Помимо этого, координационная химия широко освещается на конференциях по химии и технологии платиновых металлов (Черняевские конференции) и на многих других, так или иначе затрагивающих проблемы химии координационных соединений.

Последние годы отмечены серьезными успехами координационной химии. Это касается металлокомплексного катализа процессов

полимеризации, гидрогенизации, карбонилирования, гидроформирования и других превращений, биокоординационной химии, направленного синтеза металлсодержащих пигментов и красителей, оптически активных фото-, флюоро- и термохромных материалов и сенсоров, молекулярной электроники. Важные результаты, прежде всего для практики, достигнуты в области химии комплексов с азотсодержащими гетероциклами, β -дикетонами, основаниями Шиффа, макроциклами и др. Особенно много внимания уделяется специфике координационной химии различных комплексообразователей (по этой причине четыре из десяти томов второго издания «*Comprehensive Coordination Chemistry II*» посвящены этому вопросу).

Заметим, однако, что по мере развития координационной химии (преимущественно экстенсивного) все больше отходят в тень ее методические основания. Это сказывается и на обучении. Так, в программах, обычно предлагаемых для изучения в вузах, координационной химии отводится мало времени, а выпускники зачастую слабо или лишь фрагментарно ориентируются в этом разделе химии и имеют представление только об отдельных аспектах такого комплексного предмета, каким является координационная химия. Поэтому для восполнения указанного пробела, по крайней мере, при подготовке специалистов высшей квалификации, необходимо систематическое рассмотрение этого предмета с опорой на методическую сторону вопроса и на существующие общие химические закономерности.

Настоящий курс включает в себя 18 тем, объединенных в 5 разделов.

В первом разделе рассматриваются общие вопросы координационной химии, в частности история вопроса, терминология, номенклатура (тема 1), а также проблемы классификации координационных соединений (КС) (тема 2).

Во втором разделе представлены основные теоретические модели, пригодные для описания химической связи в КС. Это — ионно-ковалентные представления (тема 3) и квантово-химические модели, в частности, наиболее популярные полуэмпирические теории (метод валентных схем, теории кристаллического поля и поля лигандов), а также введено понятие о неэмпирических методах (тема 4).

В третьем разделе описаны общие свойства КС, а именно: геометрия (тема 5), стереохимия (тема 6) и устойчивость КС (темы 7 и 8).

В четвертом разделе рассматриваются превращения координационных соединений, а точнее проблемы реакционной способности координационных соединений (тема 9), взаимного влияния (тема 10), кислотно-основные превращения (тема 11), процессы за-

мещения лигандов (тема 12), механизмы окислительно-восстановительных реакций (тема 13) и влияние среды на скорости реакций с участием КС (тема 14).

Наконец, в заключительном *пятом разделе* рассматриваются некоторые актуальные современные проблемы координационной химии: стабилизации состояний окисления (тема 15), смешанной валентности (тема 16) и дизайна КС (тема 17). Там же дается краткое обсуждение методических особенностей, определяющих успех исследования координационных соединений (тема 18). Отметим, что темы этой части пособия ранее в учебной литературе не освещались.

Особенностью данного курса является выраженный акцент на методической стороне, который в известных пособиях по координационной химии и химии комплексных соединений, как правило, опускается. Кроме того, помимо освещения собственно курса координационной химии дано и его методическое обеспечение, которое включает большое число контрольных вопросов, около 300 дополнительных заданий, а также ответы на них.

Автор попытался составить достаточно подробные ответы на поставленные вопросы, понимая, что в связи со спецификой координационной химии в ряде случаев возможны «вариантные» ответы, не совпадающие с присутствующими в тексте. С одной стороны, появление таких не предусмотренных в настоящем пособии ответов может показать эрудицию обучающегося. С другой стороны, может показаться, что сами задания сформулированы излишне обще, что можно считать уже недостатком самого пособия. Однако автор сознательно идет на подобную «неоднозначность», поскольку в химии вполне допустимо использование разных теоретических подходов к интерпретации одного и того же факта или явления.

Следует также заметить, что в химии зачастую затруднительно дать однозначный ответ на возникающие вопросы; к тому же лишь немногие задачи можно было бы решить чисто арифметически либо с использованием тех или иных, может быть и полезных, уравнений. Последний подход справедлив, например, в аналитической химии, когда необходимо провести расчет определенных равновесий по известным константам. Более общие задачи часто решаются иным способом. Один из них заключается в расчете (или оценке, исходя из каких-либо соображений, часто качественных или полуколичественных) отдельных значений в избранном ряду соединений. Затем рассматривается тенденция изменения полученных величин, а уже далее делается вывод на базе одного из общих соображений типа ионность — ковалентность или жесткость — мягкость (имеется в виду принцип жестких — мягких кислот и оснований), либо с точки зрения представлений о взаимном влиянии (трансвлиянии,

которое коррелирует с индуктивным эффектом). Возможно также обсуждение полученных результатов (экспериментальных или расчетных) с позиций представлений о стабилизации неустойчивых состояний окисления переходных элементов и других общих концепций. Такие подходы также требуют тренировки.

В курсе, в общем, не рассматриваются методы синтеза КС. Это связано с тем, что синтез КС, как правило, не является тривиальной задачей: в большинстве случаев имеет место серьезная специфика, обусловленная особенностями химии соответствующих центральных атомов или лигандов. В особенности это касается получения разнообразных изомеров. Описание же указанной специфики и специфики собственно химии конкретных центральных атомов не входит в задачу настоящего курса, в котором делается акцент на методические аспекты координационной химии. В то же время при составлении ряда задач, в которых, так или иначе, затрагиваются вопросы получения КС, автор полагает, что читатель уже владеет некоторыми навыками экспериментальной работы, которые могут помочь в нахождении правильного подхода к синтезу соответствующего КС, а при необходимости он способен самостоятельно ознакомиться с дополнительной литературой. Автор надеется, что студент, освоивший методы синтеза комплексных соединений (даются в других учебных курсах) и «проникшийся духом координационной химии», может успешно ответить на поставленные вопросы.

При чтении курса и задач может сложиться впечатление определенной их эклектичности. Однако это заложено в основе всей химии координационных соединений, которая активно использует представления других частных разделов химии, начиная с терминологии. Правда, в данном случае, скорее всего, справедлива обратная ситуация, когда термины и понятия координационной химии получили признание в химии в целом и перестали быть спецификой только координационной химии. Констатируем, что это способствовало размыванию понятийного аппарата собственно координационной химии и возникновению некой неопределенности в принадлежности таковых.

Курс оснащен приложением и небольшим справочным материалом. На наш взгляд, это важно для преподавателей, поскольку даст возможность им в случае необходимости быстро генерировать задачи и вопросы, не обращаясь к оригинальной литературе. Это полезно и для обучающихся, так как может способствовать возникновению вопросов, обращенных к преподавателю, что позволит студентам более глубоко усвоить сложный и разнородный материал основного пособия и настоящего задачника.

Отметим также, что круг проблем, касающихся физико-химического исследования КС для их идентификации в настоящем пособии (тема 18), все же ограничен. Так, в тексте практически не освеща-

ются проблемы экстракции, ионного обмена, а несколько вопросов по электрохимии не показывают применения при идентификации КС вольтамперометрии, кулонометрии и других электрохимических методов, хотя они широко используются для этой цели на практике. Круг методов исследования КС можно было бы расширить также за счет привлечения сведений, например, по ЯМР (в разных вариантах), ЯКР и т. п. В то же время автор полагает, что это не является задачей настоящего пособия, так как выбранные методы и конкретные примеры всего лишь иллюстрируют наличие экспериментальных возможностей проведения и идентификации КС, тем более что по каждому из существующих методов наличествует собственная учебная база.

В заключение отметим, что проявившаяся с особой силой в последние годы тенденция втиснуть в рамки координационной химии не свойственные ей проблемы размывает само понятие координационной химии. Это в первую очередь относится к еще не структурированной области биокоординационной химии, в которой с координационной химией связывают, например, попытки создания биомиметических моделей активных центров гемовых и негемовых металлопротеинов, а также к изучению реакций переноса электронов и ионов в биологических системах, или к исследованию био-неорганических аспектов комплексов отдельных металлов и т. п. Безусловно, перечисленные проблемы сами по себе важны (и для практики, и для теории), но все же преимущественно для биологии и медицины, для понимания процессов, протекающих в живых системах и организмах, а к координационной химии имеют опосредованное отношение. Отметим, что по биокоординационной (иногда ее еще называют медицинской) химии в последнее время изданы собственные учебники. В связи с этим автор считает нецелесообразным помещать соответствующий раздел в настоящее пособие. В случае необходимости можно обратиться к первому изданию настоящего пособия (2007 г., издательство «Академия»), в котором имеется такая глава.

Автор полагает, что усвоение предлагаемого материала позволит студентам свободно ориентироваться в координационной химии при решении практических задач. Предлагаемый материал может помочь обучающимся проводить осознанный выбор и классификацию центральных атомов и лигандов, оценивать перспективность их комбинаций для достижения поставленных конкретных целей, оценивать геометрию и устойчивость комплексов, а также может помочь в предсказании реакционной способности получаемых соединений в процессах замены лигандов и окислительно-восстановительных реакциях.

Автор благодарен академику Юрию Дмитриевичу Третьякову за инициативу написания настоящего пособия, весьма признателен

доктору химических наук, профессору Анатолию Александровичу Ищенко и доктору физико-математических наук, профессору Андрею Игоревичу Дементьеву за поддержку и полезные замечания, докторам химических наук Наталье Николаевне Желиговской, Наталье Петровне Кузьминой, Андрею Рафаиловичу Каулю за ценное обсуждение, интерес к работе и поддержку, нашим коллегам кандидатам химических наук Владимиру Дмитриевичу Долженко и Андрею Анатольевичу Дроздову за придирчивую и доброжелательную критику, а будущим читателям — авансом за критические замечания и пожелания, которые будут приняты с благодарностью.

Предисловие к третьему изданию

Прошло более 12 лет с момента первого издания курса, но с каждым годом научная жизнь ускоряется. В связи с этим возникла необходимость обновленного издания настоящего учебника. Так, в теме 1 уточнены некоторые понятия, добавлен подраздел «структурный ансамбль», уточнен текст, касающийся правила 18 электронов, Добавлен материал, касающийся спин-кроссовера, а также применения 2-го правила Полинга (тема 3); в темах 4 и 5 введено несколько коротких абзацев, в том числе касающихся описания проблемы изомерии по Кингу. В тему 6 введен небольшой раздел о картах распределения электронной плотности и введена правка касающаяся эффектов Яна Теллера. Упоминания заслуживают вопросы, связанные с получением соединений с высоким и сверхвысоким сродством к электрону (имеются в виду так называемые суперкислоты и супероснования) (тема 15). Интерес представляет также проблема так называемой матричной стабилизации (тема 15). В теме 16 введена правка, уточняющая некоторые важные вопросы. Проиллюстрированы слабо отраженные в учебниках по координационной химии проблемы разработки красителей для солнечных элементов (в первую очередь для ячеек Гретцеля) (тема 17). В большинство тем добавлены задачи, соответствующие заголовкам.

После изучения данного курса студент должен:

знать

- терминологию и номенклатуру КС и их возможные классификации;
- основы проблем химической связи в КС;
- вопросы геометрии, стереохимии и устойчивости КС, их реакционную способность и дизайн;

уметь

- проводить осознанный выбор и классификацию центральных атомов и лигандов, оценивать перспективность их комбинаций для достижения поставленных конкретных целей;
- оценивать геометрию и устойчивость комплексов и предсказывать реакционную способность получаемых соединений в процессах замены лигандов и окислительно-восстановительных реакциях;

владеть

- навыками свободного ориентирования в проблемах координационной химии при решении практических задач.

29 октября 2020 г.

Ю. М. Киселёв

Раздел I

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

КООРДИНАЦИОННОЙ

ХИМИИ



Тема 1

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1. Координационные и комплексные соединения

Прежде чем приступить к изложению курса химии координационных соединений, попытаемся разграничить понятия «комплексное соединение» и «координационное соединение». Корректное определение этих терминов дать очень трудно из-за широчайшего ассортимента и разнородности веществ, считающихся координационными, или комплексными.

Известно множество определений понятия «комплексное соединение». Дискуссия по этому вопросу не завершена до настоящего времени. Приведем только некоторые мнения.

Так, Л. А. Чугаев полагал, что комплексными являются продукты сочетания молекул соединений первого порядка. По Ф. Файглю, это соединения, строение которых не может быть объяснено привычным числом валентностей элементов. Б. В. Некрасов говорил о соединениях, образующихся путем взаимодействия составных частей, не связанного с возникновением новых электронных пар. Ф. Басоло и Р. Пирсон к комплексам относили соединения, содержащие центральный атом или ион (обычно металла), окруженный некоторым числом ионов или молекул. А. К. Бабко, как и Л. Г. Силлен, комплексной считали любую сложную группу, существующую в растворе как единое целое и отличающуюся по свойствам от компонентов, их образующих. А. Барнард полагал в качестве комплексного соединения конечную группу атомов, связанных преимущественно ковалентными связями, которая остается как целое в растворе и которая имеет свойства, отличные от свойств составляющих ее атомов.

В пособии Ю. Н. Кукушкина¹ (1985) предлагается следующее определение: «координационными называются соединения, существующие как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, особенностью которых является наличие центрального атома (акцептора электронов), окруженного лигандами (донорами электронов)». Кроме того, им делаются следующие уточнения: «лиганды способны ступенчато и обратимо отщепляться от центрального атома по гетеролитическому типу; в большинстве случаев в молекуляр-

¹ Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М. : Высш. школа, 1985.

ном виде координационные соединения могут рассматриваться как состоящие из простых, способных к самостоятельному существованию молекул».

В Химической энциклопедии 1990 г.¹ между координационными и комплексными соединениями фактически ставится знак равенства: «Координационные (комплексные) соединения, содержат катионный, анионный или нейтральный комплекс, состоящий из центрального атома (или иона) и связанных с ним молекул или ионов — лигандов. Центральный атом (комплексообразователь) — обычно акцептор, а лиганды — доноры электронов и при образовании комплекса между ними возникает донорно-акцепторная, или координационная, связь. Комплекс может быть электронейтральным, или неэлектролитом, иметь положительный заряд (комплексный катион) или отрицательный (комплексный анион)».

Таким образом, в обеих формулировках подчеркивается наличие электронного переноса от донора на акцептор. Однако сейчас ясно (подробнее см. тему 4), что в реальности в химических соединениях никакого донирования или акцептирования электронной плотности нет, а эти термины имеют какой-то смысл только в случае образования конечного соединения. Кроме того, представления о таком эффекте появились в полуэмпирических квантово-химических методах расчета электронного строения. Поэтому при формулировании понятия «комплекс» или «координационное соединение», на наш взгляд, предпочтительнее опираться на реальные факты, прежде всего, на данные о геометрическом строении соединений.

Координационным соединением назовем такое индивидуальное химическое соединение, которое:

1) содержит не меньше трех сортов атомов металлов и неметаллов (как правило, кроме водорода), его составляющих;

2) содержит хотя бы один многоатомный структурный фрагмент (или ион), в котором присутствует не меньше двух сортов атомов, причем хотя бы в одном структурном фрагменте соединения (или иона) по крайней мере один из атомов является «центральным», а также возможно выполнение следующего **дополнительного условия**: указанный структурный фрагмент, переходя в раствор, расплав или газовую фазу, может быть и видоизменяясь, должен сохранить тот же центральный ион²;

3) в отличие от координационного соединения, комплекс в качестве центрального атома содержит атом металла.

¹ Буслаев Ю. А., Ильин Е. Г. // Химическая энциклопедия : сб. М. : Изд. СЭ, 1990. С. 467.

² Эта возможность не всегда устанавливается экспериментально, как в случае, например, так называемых двойных солей; поэтому в каждом конкретном случае следует относиться к дополнительному условию, как к рекомендации, отдавая приоритет 1 и 2 признакам.

Отметим, что в случае гидридов металлов, например, с анионами состава $[\text{PtH}_6]^{4-}$, атом водорода, выступающий в качестве лиганда, должен учитываться в качестве такового, т. е. это соединение является комплексным. Если же атом водорода входит в состав сложного лиганда, то в этом случае следует рассматривать весь лиганд в целом, как, например молекулы воды в аква-комплексах (к примеру $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$).

Принимаемое здесь определение, к сожалению, не свободно от недостатков¹, но на практике оно, по-видимому, предпочтительнее, так как намечает границы существования комплексных соединений. Понятно, что если пытаться формулировать этот термин с иных позиций, например с точки зрения классического учения о валентности, представлений о природе сил комплексообразования, устойчивости соединений в растворе и т. п., могут возникнуть логические противоречия в связи с известными трудностями соответствующих теорий, усложняющими понимание.

Из общего курса химии известно, что химические элементы способны к образованию так называемых «простых»² (точнее «бинарных») соединений (старое название: соединения «первого порядка»). К ним относятся, например, оксиды (Na_2O , CuO), галогениды (NaCl , CuCl_2) и т. п. В ряде случаев они могут сочетаться между собой, образуя ионные или нейтральные соединения «высшего порядка».

Например, два «простых» соединения PCl_5 и P_2O_5 при взаимодействии дают соединение, состоящее из атомов более чем двух сортов — POCl_3 (выполняется признак 1), и с центрально расположенным атомом фосфора (выполняется признак 2, так как строение оксохлорида — псевдотетраэдрическое). Можно ли признать оксохлорид фосфора комплексным соединением? Безусловно — нет, так как к комплексным относятся соединения металлов (признак 3 не соблюден).

Точно так же соль Na_2SO_4 содержит сульфат-ион SO_4^{2-} с тетраэдрическим строением и центрально-расположенным атомом серы. Сульфат-ион в растворе представляет собой самостоятельную частицу. Однако эта соль не считается комплексной также по признаку 3.

Далее, для NaCl в его структуре можно выделить два октаэдрически построенных структурных фрагмента — $\langle \text{NaCl}_6 \rangle$ и $\langle \text{ClNa}_6 \rangle$, которые соответствуют п. 2 — т. е. требованию наличие центрально-расположенного атома. Однако здесь не выполняется признак 1, что не позволяет говорить о хлориде натрия, как комплексном соединении.

¹ Подробнее см. пособия А. Гринберга и И. Черняева.

² Часто называемые «простыми», эти соединения таковыми не являются, так как строение соответствующих химических частиц в растворе и кристаллическом состоянии оказывается достаточно сложным, хотя и отвечает ожидающейся для «простых» соединений стехиометрии типа AB , AB_2 и т. д.

В то же время часто можно говорить и о *координации*. Так, в растворе, как мы знаем, тот же NaCl полностью распадается на гидратированные ионы, в том числе и ионы $[\text{Na}\uparrow(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, которые по признакам 1, 2, 3 являются комплексными, в расплаве NaCl имеются локальные участки, в которых атомы хлора координируются атомами натрия.

Очевидно, что понятие «координация» — более широкое, нежели «комплексобразование», и при его описании можно ограничиться признаком 2. Поэтому, например, соединения POCl_3 и SO_4^{2-} , содержащие центр координации, являются *координационными*, но не *комплексными*.

Часто, характеризуя комплексный ион (или комплекс), имеют в виду сложный ион, состоящий из атома элемента в определенном состоянии окисления, связанного с одной или несколькими молекулами или ионами со свойствами, отличными от свойств составляющих молекул (химических частиц).

Например, тетрапиридинкупро (II) нитрат $[\text{Cu}(\text{py})_4](\text{NO}_3)_2$ можно рассматривать как продукт взаимодействия $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и пиридина (py), причем свойства комплекса отличны от свойств исходных веществ. Способный к существованию в растворе и в кристаллическом состоянии комплекс $[\text{Cu}(\text{py})_4]^{2+}$ состоит из центрального иона Cu(II) и координированных четырех молекул пиридина.

Обычно имеется в виду, что комплексные соединения присутствуют либо в водных (или неводных) растворах, либо выделяются из них (путем кристаллизации или за счет малой растворимости). В растворах комплексы достаточно часто диссоциируют, и там содержатся положительно и отрицательно заряженные частицы — катионы и анионы. В зависимости от рассматриваемой системы возможны варианты, когда собственно комплекс существует только в анионной форме (тогда в качестве противоиона — катиона выступают сложные ионы типа $[\text{NR}_4]^+$ или «простые» частицы типа $\text{M}^{n\pm}$: например, Cs^+ в $\text{Cs}_2[\text{CeCl}_6]$), либо только в катионной форме (в качестве «противоиона» выступают анионы, например, $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}[(\text{NO}_3)_2]^{2-}$, здесь phen-1,10-фенантролин). Встречаются соединения, включающие комплексные катионы и анионы (например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$). Известны также комплексные частицы, не несущие на себе заряда, например изомеры $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$.

Можно ли считать комплексными соединения, в структуре которых в качестве центральных содержатся фрагменты, состоящие из нескольких атомов металла?

По Вернеру в качестве центрального обычно принимается единичный атом. Однако, на наш взгляд, здесь важен не столько принцип единично-

сти, сколько принцип центрального расположения атома или связанной группы атомов (как в кластерных соединениях) в структуре, к которым координируются лиганды. Поэтому соединения, в которых складывается невернеровская ситуация, относятся к комплексным (при выполнении признака 3). Аналогично би-, три- и другие полиядерные соединения с «металлическими» центральными атомами — комплексные соединения¹.

К комплексным можно отнести и некоторые металлоорганические соединения (МОС), содержащие в молекуле связь металл—углерод (М—С) при условии выполнения п. 2 исходной дефиниции. Некоторые МОС со связью М—С (цианиды, карбиды, а в некоторых случаях и карбонилы металлов) в органической химии не рассматривают, так как считают неорганическими. К последним относится и типичное комплексное соединение соль Цейзе $K[PtCl_3(CH_2=CH_2)] \cdot H_2O$ (получена в 1827 г.), хотя его и считают первым известным МОС.

Таким образом, закономерности, которые лежат в основе получения координационных соединений, и законы, управляющие процессами их образования, изучают в *химии координационных соединений*, которая в качестве частной включает *химию комплексных соединений*.

1.2. Терминология химии координационных соединений

Центральный атом (ион) (комплексообразователь) — основной признак координационного соединения. Если такой атом (или ион) оказывается атомом металла, то следует говорить о комплексных соединениях. В качестве комплексообразователя может служить и связанная совокупность атомов металла (металло-кластеры), вне/внутри которой могут располагаться соответствующие лиганды, или даже комплексы (см. рис. 1.1).

Так, на рис. 1.1, а выделен никелевый октаэдрический кластер, в центре которого лежит ион La^{3+} , контурами обозначены лиганды аланина (их шесть), дающие циклы с гетероатомом лантана. На рис. 1.1, б показана необычная структура циклопентадиенильного комплекса иттербия. В нем один из атомов хлора находится в центра октаэдра из атомов иттербия, которые в свою очередь попарно связаны мостиковыми атомами хлора.

Лиганды (устар.: адденды). Лигандами (от латинского *ligo* — связывать) называют атомы и атомные группировки, входящие в состав координационного соединения и связанные с центром ко-

¹ См., например, журнал «Успехи химии 1985. Т. 54 (4)», целиком посвященный подобным соединениям.

ординации. Это могут быть ионы (например, Cl^- , F^-) или молекулы (например, C_2H_2), прямо взаимодействующие с координационным центром, либо атомные группировки, включающие в себя указанный центр. Например, этилендиаминтетраацетатный ион способен образовывать внутрикомплексное соединение, в котором комплекссообразователь прямо взаимодействует с кислородными атомами этого иона.

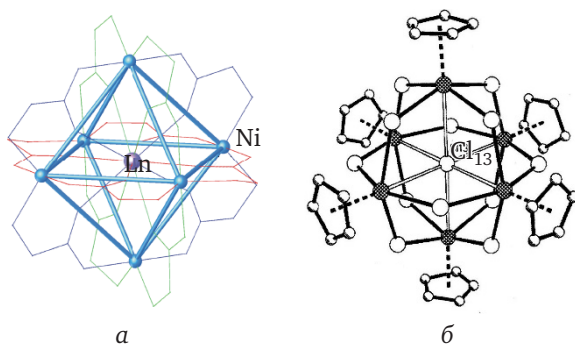


Рис. 1.1. Структура комплексного катиона Ni и La с аланином $[\text{La}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{+1}$ (a); структура Cl-центрированного аниона $[\text{Cs}_6\text{Yb}_6\text{Cl}_{13}]^{-2}$ (б)²

Особняком стоят кислородные соединения. Так, если супероксо- (O_2^-) или пероксо- (O_2^{2-}) группировки связаны с координационным центром, то соответствующие соединения считают координационными. Однако, оксидные соединения, в которых принимается существование ионов O^{2-} , как координационные обычно не рассматривают. В то же время в случае некоторых «тройных» оксидов иногда бывает удобно отойти от этого правила. Это относится, например, к перманганатам или оксохроматам (VI) (удовлетворяют пп. 1—3 формулировки предыдущего раздела), которые для некоторых приложений могут служить модельными. По крайней мере, М. Тоуб (см. п. 14.10) в своем известном пособии по реакционной способности комплексных соединений обсуждает ионы перманганата наравне с другими комплексами. В табл. 1.1 представлены типичные органические лиганды с разными донорными атомами и разной дентатности.

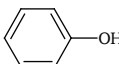
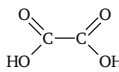
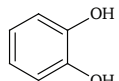


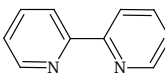
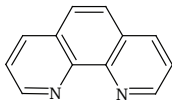
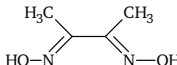
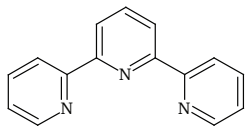
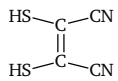
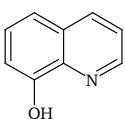
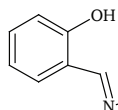
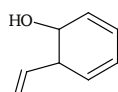
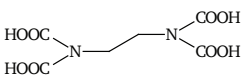
Координационная сфера. Считается, что координационные соединения состоят из *внутренней и внешней координационных сфер*. Внутренняя сфера состоит из *центрального атома*, вокруг которого координируются лиганды, с ним связанные. Иногда внутреннюю координационную сферу называют *первой сферой*, а внешнюю — *второй*.

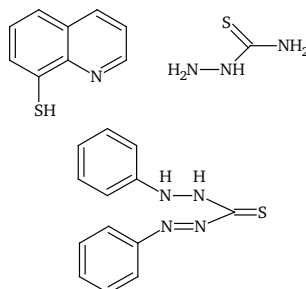
¹ Bezzubov S. I., Churakov A. V., Belousov Yu. A. et al. // Cryst. Growth Des. 2017, V. 17, pp. 1166—1172.

² Kretschmer W. P., Teuben J. H., Troyanov S. I. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998, V. 37 (1/2), P. 88.

Таблица 1.1

Органические лиганды разной дентатности

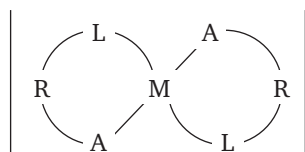
Донорный атом	Строение лигандов	Дентатность
O	H_2O $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{CH}_3$ 	Монодентатные
	 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{CH}_3$ 	Бидентатные
N	NH_3  	Монодентатные
	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$   	Бидентатные
		Тридентатные
S	$\text{S}=\overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}$ $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Монодентатные
	$\text{S}=\overset{\text{NR}_2}{\underset{\text{HS}}{\text{C}}}$ $\text{S}=\overset{\text{NR}_2}{\underset{\text{HS}}{\text{P}}}(\text{NR}_2)_2$ 	Бидентатные
O, N	   	Би-, тетра-, гексадентатные

Донорный атом	Строение лигандов	Дентатность
S, N		Бидентатные

В кристаллохимии координационная сфера определяется следующим образом: если все расстояния металл — лиганд равны, то координационный полиэдр может быть вписан в сферу минимального объема, которая и является искомой сферой.

Специально остановимся на комплексах с сильно протяженными и разветвленными органическими лигандами, когда большая часть таких лигандов находится за пределами внутренней координационной сферы, и они даже частично включаются в структуру растворителя в качестве независимых компонентов. Для подобных лигандов¹ предложено понятие *индифферентной координационной сферы*.

Встречаются ситуации (в так называемых *внутрикомплексных соединениях*²), когда *внешняя* координационная сфера замыкается на внутреннюю и просто исчезает. По Березину это можно представить следующей схемой:

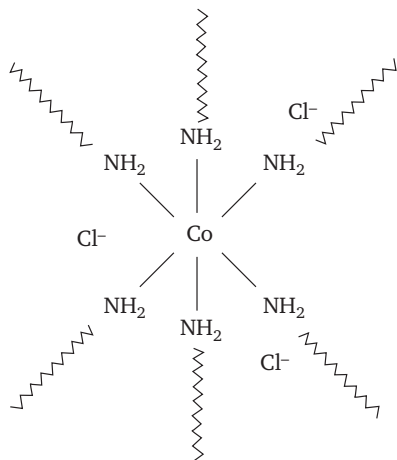


(M — металл, а A, R, L — лиганды, где A — кислотный остаток (например, HOOC, HS, NH и др., причем группа A чаще всего имеет отрицательный заряд), а L — остаток от молекулярного лиганда RH (к примеру, NH₂ от NH₃; RNH⁻ от RNH₂ и др.). В этом случае заряды на M^{z+} и солеобразующих группах (2A) совпадают, а внутренняя координационная сфера может иметь нулевой или отрицательный заряд в зависимости от числа лигандов A, R, L.

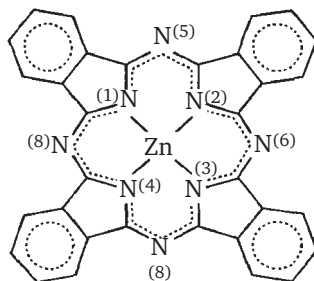
¹ Березин Б. Д. // Координац. химия. 1993. Т. 19 (5) С. 358.

² Внутрикомплексные соли являются либо хелатными, либо макроциклическими. К ним относятся комплексы с аминокислотами, β-дикетонатами, дитизонатами, дифенилкарбазонатами и т. д.

Например, при описании комплексного катиона кобальта(III) состава $[\text{CoL}_6]^{3+}$ (где L — октадекаалкиламин состава $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$), схематично изображенного на следующем рисунке, судя по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) координационная сфера иона Co^{3+} заканчивается на атомах $\text{C}_3\text{—C}_5$, а остальные $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ не испытывают заметного влияния иона кобальта и остаются практически неизменными.



Еще один пример: фталоцианин цинка, изображенный ниже.

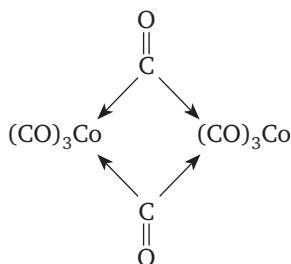


Во фталоцианине цинка размер внутренней координационной сферы, казалось бы, можно ограничить координационным узлом ZnN_4 , так как в нем реализуется наиболее сильное взаимодействие катиона Zn^{2+} с донорными атомами азота. Однако плоскому фталоцианину придает специфику весь 16-членный макроцикл N_8C_8 , действие которого через сопряженную ароматическую систему π -электронов делает комплекс устойчивым даже в (8—17) М H_2SO_4 при 298 К. Поэтому за внутреннюю координационную сферу правильнее принять ZnN_8C_8 .

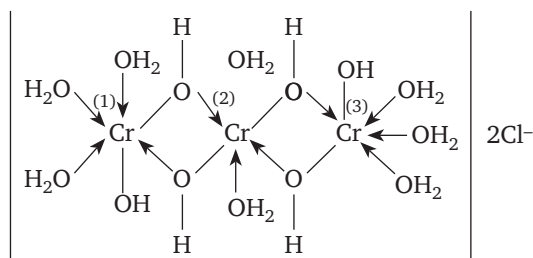
В ди(μ -карбонил)гексакарбониле дикобальта (изображен ниже) можно наблюдать, что этот карбонил относится к биядерным и мостиковым металлоорганическим¹ комплексам, а группы CO связаны с кобаль-

¹ Наличие связи металл — углерод часто считается признаком металлоорганических соединений, хотя это не всегда так. Действительно, соль Цейзе (получена в 1827 г) состава $\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (комплекс $\text{K}[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$) чаще всего причисляют к объектам координационной химии.

том донорно-акцепторной связью. В растворах такие соединения могут обмениваться СО-группами с другими лигандами в различных реакциях замещения лигандов. Комплекс не имеет общих классических структурных признаков комплексных соединений. В нем нельзя выделить обособленную внутреннюю координационную сферу. Можно, правда, достаточно условно определить часть этой сферы. Наличие связи металл-металл позволяет считать, что два атома кобальта составляют центральное ядро.



Наконец, в трехядерном дихлориде (тетра-μ-гидроксо)гептаакво-трихрома(III).



имеет место общая внешняя и общая внутренняя координационные сферы. Внутренняя координационная сфера состоит из трех неравноценных фрагментов. Координационная сфера $\text{Cr}^{(1)}$ насыщает свое химическое сродство двумя гидроксильными группами и двумя молекулами воды, а также двумя мостиковыми ОН-группами. Сфера $\text{Cr}^{(3)}$ химически насыщается одной ОН-группой, тремя молекулами воды и двумя мостиковыми гидроксильными группами. Наконец, координационная сфера $\text{Cr}^{(2)}$ насыщается двумя молекулами воды и четырьмя мостиковыми ОН-группами.

Обычно полагают, что пространственная область валентного влияния центрального атома и определяет размер координационной сферы, а также число и способ упаковки лигандов в ней. Этот тезис, впрочем, касается не только комплексов в растворах, но и комплексов в твердой фазе. В частности, существование множества гигроскопичных комплексов возможно за счет так называемой «валентной ненасыщенности» центрального атома безводного соединения.

Способ упаковки лигандов в комплексах характеризуется с помощью термина «координационный полиэдр».

Координационные полиэдры — это виртуальные молекулярные многогранники, вершинами которых служат атомы лигандов, непосредственно связанные с центральным атомом. Виртуальность определяется тем, что химическая связь¹ имеет место между центральным атомом и вершинами, но не между последними.

Число вершин равно координационному числу комплексообразователя. Ребра координационного полиэдра — отрезки прямых, попарно соединяющие атомы его *координационной сферы*. В кристаллохимии координационная сфера определяется следующим образом: если все расстояния металл — лиганд равны, то координационный полиэдр может быть вписан в сферу, которая и является искомой сферой.

Число различных полиэдров при заданном числе вершин определяется теорией многогранников. Все реальные координационные полиэдры — выпуклые.

Полиэдры наивысшей симметрии среди топологически эквивалентных реализуются в том случае, если все лиганды одинаковы или близки по структуре; в большинстве реальных молекул наблюдаются отклонения от правильных фигур (при сохранении числа вершин, ребер и граней), например, тригональная пирамида вместо тетраэдра, тетрагональная бипирамида вместо октаэдра.

Понятие «координационный полиэдр» иногда формулируется через понятие «координационный многогранник». Понятно, что *выпуклый* координационный полиэдр должен иметь минимально возможный объем при данном числе и способе упаковки в нем лигандов. Способ выбора такого полиэдра определяется геометрией комплекса и во многом зависит от типа его структуры. Степень искажения координационного полиэдра (δ) задается соотношением

$$\delta = \sum_{i=1}^v \frac{\Delta d^2}{(v-1)},$$

где Δd — расстояние между вершинами координационного полиэдра, v — координационное число.

В случае «*гетеродесмических*», прежде всего «*островных*», структур комплексные частицы (или ионы) обычно относительно изолированы, и выбор полиэдра не вызывает сложности; это наиболее распространенный случай, так как он охватывает большинство структур комплексных соединений с органическими (в том числе крупными) лигандами. В «*гомодесмическом*» случае можно ограничиться поиском выпуклых фигур минимального объема, позволяющих говорить об определенной стехиометрии.

¹ Обычно имеются в виду σ -связи.

Отметим, что в литературе встречаются попытки противопоставления терминологий координационной химии и кристаллохимии, в первую очередь касающихся координационных полиэдров. На наш взгляд, в данном случае полезнее говорить о дальнейшем развитии более объемной области координационной химии за счет использования успехов в довольно узкой нише, занимаемой кристаллохимией.

Так, в кристаллохимии в последнее время приобрело известность понятие о полиэдрах Вороного — Дирихле (ВД). Для центрального атома А полиэдром ВД называют выпуклый многогранник, ограниченный плоскостями, которые проведены через середины отрезков, связывающих этот атом с его соседями, перпендикулярно этим отрезкам. Каждому кристаллографически неэквивалентному атому соответствует свой полиэдр ВД, а структуру кристалла в целом можно рассматривать как совокупность всех полиэдров ВД, соприкасающихся гранями и полностью заполняющих все пространство кристалла.

Применение представлений о полиэдрах ВД в последнее время позволило провести кристаллохимический анализ и классификацию множества кристаллических координационных (и комплексных) соединений (см., например, статью И. В. Морозова и других по способам координации и особенностям стереохимии анионов NO_3^- в неорганических нитратах¹ и публикации группы В. Н. Сережкина²).

Л. А. Асланов³ полагает, что КП описать удастся не всегда, так как не каждый из них сходен с одной из идеальных фигур, известных из математической теории о выпуклых многогранниках. Идеальные же (правильные) полиэдры встречаются редко и большинство из них описывается лишь качественно. Например, если КП признается как «искаженный октаэдр/тетраэдр», то степень искажения идеальной фигуры обычно не оценивается, а тем более не проводится ее количественная оценка. В отдельных работах описываются не только КП атомов металлов, но и учитывается координация атомов неметаллов. Однако из этого обычно не делается никаких выводов, кроме констатации фактов о ближнем окружении атомов, входящих в состав соединения.

Установление КП дает возможность описывать строение комплексов в виде соответствующих кладок. Считается, что знание координационных полиэдров важно для исследования механизмов неорганических реакций. Поэтому информацию о строении полиэдров стремятся получить всеми доступными методами, в том числе спектроскопическими средствами, хотя подобная информация оказывается не настолько определенной, как получаемая в результате рентгено(нейтроно)структурного анализа.

¹ Морозов И. В., Сережкин В. Н., Троянов С. И. // Изв. Академии наук, сер. хим. 2008 (3). С. 429.

² Сережкин В. Н. и др. В сб. тезисов докладов на IV Национальной кристаллохимической конференции 2006 г. (Черноголовка, июнь 2006 г.). М. : Макс-Пресс (например, см. доклады У-27: «Новый метод анализа межмолекулярных взаимодействий»; С2-2: «Кристаллохимическая роль оксалат- и малонат-ионов»; С3-50: «Анализ структуры ромбических перовскитов с помощью полиэдров Вороного — Дирихле» и др.).

³ Асланов Л. А. Структуры веществ. М., Изд-во МГУ, 1989. 161 с.

С понятием координационного полиэдра коррелирует понятие о координационном числе.

Координационное число (КЧ) центрального атома в координационном соединении — число электрондонорных центров лигандов (атомов или π -связей), непосредственно взаимодействующих с комплексообразователем. Для комплексных соединений с монодентатными лигандами КЧ равно числу лигандов ближней координационной сферы, а в случае полидентатных лигандов — числу таких лигандов, умноженному на *дентатность*. В случае низкосимметричного координационного полиэдра КЧ определяется по числу атомов, находящихся вблизи от сферы, очерченной из центра комплекса минимальным радиусом и включающей максимальное число атомов.

Часто задают вопрос: «Необходимо ли при определении координационного числа учитывать неподеленные электронные пары?» При ответе на него акцентируем внимание на том, что неподеленные электронные пары все же — виртуальные объекты. Они, как полагают, могут влиять на свойства соединений, даже могут проявиться на картах распределения электронной плотности в виде слабых максимумов. Неподеленные электронные пары с точки зрения теории располагаются на несвязывающих или атомных орбиталях. Поэтому их не учитывают при определении КЧ.

Наиболее привычны КЧ 4 и 6¹, хотя известно множество комплексов, центральные атомы которых имеет КЧ 2, 3, 5, 7, 8 и более (подробнее см. тему 6). Для большинства комплексообразователей КЧ — величина переменная, зависящая от соотношения размеров центрального атома и ближайших (донорных) атомов лигандов, природы лиганда, а также от электронной конфигурации, состояния окисления и свойства «мягкости-жесткости» комплексообразователя; некоторые примеры приведены в табл. 1.2 (см. также уравнения 6.3 и 7.14).

Таблица 1.2

Координационные числа и примеры комплексообразователей

КЧ	Конфигурация	Комплексообразователи
4	Плоский квадрат	Ni(II), Pt(II), Pd(II), Rh(I), Ir(I), Au(III)
4	Тетраэдр	Cu(I), Au(I), Be(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Co(II), Ni(0)
6	Октаэдр	Cr(III), Co(III), Pd(IV), Pt(IV)
2	Линейная	Cu(I), Ag(I) и Au(I)

¹ Прослеживается с конца XIX — начала XX в. (см. п. 1.5), когда еще полагали постоянство КЧ: КЧ = 4 считалось характерным для соединений углерода, также как КЧ = 6 — для металлов в неорганических солях.

КЧ	Конфигурация	Комплексообразователи
3	Треугольная	Cu(I), Ag(I) и Au(I)
5	Тетрагональная пирамида, тригональная бипирамида	Fe*, Ni**
7—15		Лантаниды, актиниды, Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), Ta(V), Nb(V) и U(VI), Mo(VI), W(VI)

* В соединении $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

** В $[\text{Ni}(\text{dmg})_2\text{Br}]$, где dmg — диметилглиоксим.

КЧ 4. *Тетраэдрическая геометрия* встречается у частиц $[\text{MX}_4]^{n-}$, где X — монодентатный лиганд, а связь M—X в заметной мере ионная, когда ионы металла преимущественно сферичны. Например, это характерно для ионов $[\text{MnCl}_4]^{2-}$, $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{HgBr}_4]^{2-}$. Тетраэдричны оксо-анионы: $[\text{MnO}_4]^{2-}$, $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$, а также координационные полиэдры, стабилизирующиеся при определенном сочетании электронных и пространственных факторов. Ярким примером здесь является $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$. Наконец, тетраэдричны ковалентные соединения с центральными атомами, удовлетворяющие правилу 18 электронов (см. параграф 3.4) и электронными конфигурациями d^{10} : $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_4]$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{I}]$.

Для существования *плоскоквадратной геометрии* необходимы предпосылки, обеспечивающие наличие электронной плотности над и под плоскостью. Часто их связывают с неподеленными электронными парами. Наиболее характерна такая геометрия для комплексов металлов с электронной конфигурацией d^8 . Такую геометрию связывают также с природой лигандов ближнего окружения.

КЧ 6. Шестикоординационные комплексы известны для всех переходных металлов d -блока. В то же время, *неискаженная октаэдрическая геометрия* преобладает в случае d^1 , d^3 и низкоспиновых d^6 электронных конфигураций центрального атома. Так, именно правильные координационные полиэдры характерны для производных V^{-1} , Nb^{-1} , Ta^{-1} , Cr^0 , Mo^0 , W^0 , Mn^{+1} , Tc^{+1} , Re^{+1} , Fe^{+2} , Ru^{+2} , Os^{+2} , Co^{+3} , Rh^{+3} , Ir^{+3} , Ni^{+4} , Pd^{+4} , Pt^{+4} .

Структурный ансамбль — это минимальный набор структурных элементов, удовлетворяющий следующим требованиям:

- 1) состоит из центрального структурного элемента кластера атомов и его координационных сфер;
- 2) обладает минимумом потенциальной энергии взаимодействий структурных элементов;
- 3) имеет структурные элементы на периферийной координационной сфере, в том числе кластеры атомов того же сорта, как и в центре;

4) пересекает подобные ему ансамбли так, что общая часть пары пересекающихся ансамблей состоит как минимум из трех структурных элементов, не лежащих на одной прямой.

Считается, что ансамбль — единственно правильная основа для классификации структур. Очевидно, что широко распространенное выделение слоев и цепей из структур (например, слоев из гексагональной плотной упаковки атомов или ионов) — не адекватный способ описания структур кристаллов. Трехмерные тела (кристаллы) должны образовываться не плоскостными одномерными элементами, а трехмерными, каковыми являются структурные ансамбли. Ансамбль и кристалл однозначно взаимосвязаны. Так, кристалл и его трансляционная симметрия не существуют без ансамблей, которые характерны в том числе и для молекулярных кристаллов координационных соединений.

Дентатность лиганда. Дентатность (от лат. *dente* — зуб) определяется числом координационных мест, с помощью которых лиганд может присоединиться к центральному атому в комплексе. Так, молекула аммиака, многие однозарядные кислотные остатки и некоторые другие группы, непосредственно связанные с центральным атомом и занимающие одно координационное место, — *монодентатны* (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Типичные монодентатные лиганды

Донорный атом	Примеры
O	H ₂ O, OH ⁻ , ONO ⁻ , ROH, RCHO
S	R ₂ S, SCN ⁻ , S ²⁻
N	NH ₃ , C ₆ H ₅ N, NO ₂ ⁻ , RNH ₂ , N ₂ H ₄ , N ₃ ⁻ , RCN, NCS ⁻
P	R ₃ P, PX ₃ (X = F, Cl, Br, I)
As	R ₃ As
C	CO, CN ⁻ , RNC
X	F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , O ⁻ , H ⁻

Если с центральным атомом в координированной группе непосредственно связано два и более донорных атомов лиганда, то такие группы называются *би-*, *три-* и, в общем случае, *полидентатными* (см. табл. 1.1). В качестве полидентатных лигандов могут выступать:

- нейтральные молекулы (этилендиамин, пропилендиамин);
- кислотные остатки многоосновных кислот (например, C₂O₄²⁻, S₂O₈²⁻, SO₄²⁻);
- анионы аминокислот (например, NH₂—CH₂—COO⁻), диоксими (R—C—C—R) и другие группы.

Координационные соединения, содержащие в своем составе полидентатные лиганды, присоединенные к центральному атому посредством нескольких связей, образованных различными атомами полидентатного заместителя и образующими циклы, называются *хелатными соединениями*.

Например $\langle \text{NO}_3^- \rangle$ -группировка (рис. 1.2) способна присоединяться к центральному атому либо через посредство одного атома кислорода (тогда она монодентатна), либо за счет двух атомов кислорода (бидентатный случай), либо может выступать в роли мостика. Бидентатны этилендиамин $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ (занимает два координационных места за счет двух атомов азота), оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (связь осуществляется посредством двух атомов кислорода), тридентатен триаминопропан $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ (трехкоординационный лиганд).

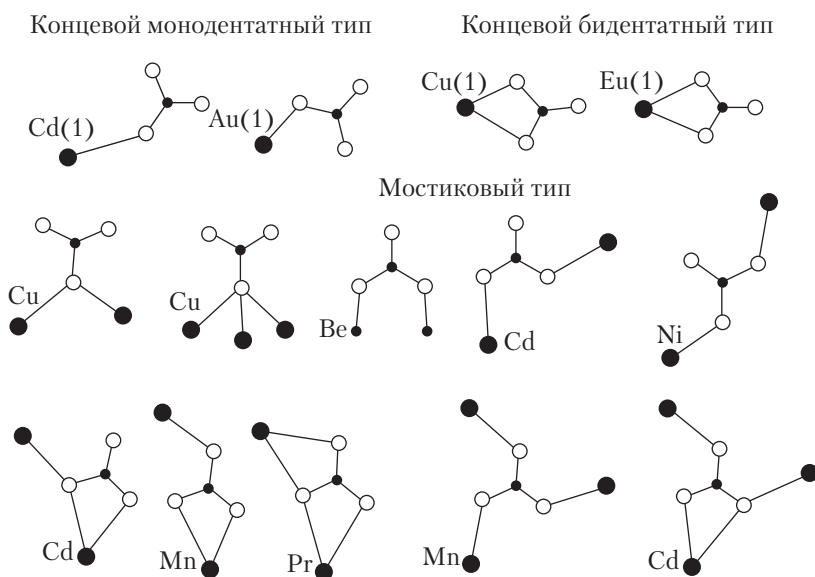
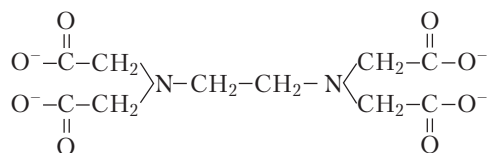
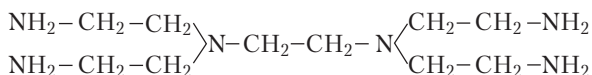


Рис. 1.2. Типы координации нитратных группировок в структурах неорганических нитратов
(И. В. Морозов, С. И. Троянов)

Четырехдентатен триаминотриэтиламин $\text{N}(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2)_3$, образующий, например, комплексы: $[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2)_3]^{2+}$, $[\text{PtN}(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2)_3]^{2+}$, $[\text{NiN}(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2)_3]^{2+}$. Полидентатными являются: анион этилендиаминтетрауксусной кислоты (обозначение: кислота — ЭДТК, анион этой кислоты — ЭДТА, H_4L)



и тетра- (2-аминоэтил) этилендиамин

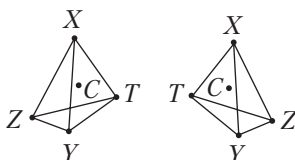


Эти лиганды в зависимости от условий могут оказаться пента- и гексадентатными. Так, с Co(II) ЭДТА образует соединение $[\text{Co(ЭДТА)Br}]^{3-}$, в котором пять координационных мест заняты этилендиаминтетраацетато-группой, а шестое — атомом брома. В соединениях трехвалентного кобальта этилендиаминтетрауксусная кислота может занимать как пять (являясь пентадентатной), так и шесть координационных мест. Так, в результате окисления $\text{M}_3[\text{Co(ЭДТА)Br}]$ образуется $\text{M}_2[\text{Co(ЭДТА)Br}]$, а $\text{M}[\text{Co(ЭДТА)}]$ получается по реакции



Хиральность — свойство химических частиц, характеризующееся отсутствием в них зеркально-поворотных осей симметрии S_n . Хиральные молекулы принадлежат к точечным группам симметрии, имеющим в качестве элементов симметрии только простые поворотные оси, — это группы C_n , D_n , T , O , I .

Все распространенные координационные полиэдры при наличии одинаковых лигандов ахиральны. *Хиральность* возникает при введении в координационный полиэдр нескольких видов лигандов и расположении их в полиэдре определенным образом. Плоский квадрат всегда ахирален, так как имеет плоскость симметрии; тетраэдр — хирален, только если все 4 лиганда различны (см. схему):



(здесь жирной точкой обозначен центральный атом).

В тригональной бипирамиде и тетрагональной пирамиде для достижения хиральности достаточно только трех видов лигандов.

Хиральные молекулы существуют в виде пар энантиомеров, различающихся только знаком оптического вращения, которое связано с конфигурацией. Если в молекуле содержится более одного хирального фрагмента, то она существует в виде диастереомеров, различающихся по физическим и химическим свойствам. Ахиральную молекулу называют *прохиральной*, если единичным структурным изменением в ней можно образовать хиральный фрагмент (рис. 1.3).

Различают центральную, осевую, планарную, винтовую и топологическую хиральность. Первые четыре вида характеризуются

наличием соответствующего элемента хиральности: центра, оси, плоскости, винтовой поверхности, а последняя — наличием топологической связи. Планарная хиральность характерна для многих металлоорганических соединений, например, для π -комплексов олефинов, аренов. Для энантиоморфных кристаллов целесообразно говорить о хиральной поверхности.

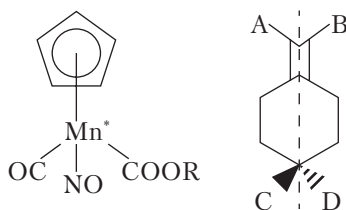


Рис. 1.3. Молекулы с различными элементами хиральности
(звездочка — хиральный центр, пунктирная линия — хиральная ось)

Ввиду того, что почти все биомолекулы хиральны, хиральность имеет решающее значение при синтезе сложных соединений, обладающих фармакологическими свойствами¹.

1.3. Номенклатура координационных соединений

Номенклатура координационных соединений предписана Международным союзом по общей и прикладной химии (IUPAC), а в нашей стране рекомендована группой по номенклатуре Российской академии наук. В общем, она основана на системе комплексных соединений, впервые созданной А. Вернером.

До его работ таковая отсутствовала, а соединения называли, руководствуясь разными соображениями: окраской (например, аммониево-кобальтовая пурпурео-(красная) соль $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, либо лутео-(желтая) соль $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$), происхождением (например, красная кровяная соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, желтая кровяная соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Некоторые комплексные соединения называли по имени химика, сообщившего о получении комплекса.

Чаще всего в литературе упоминаются следующие комплексы: соль Дрекслея — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, соль Чугаева — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$, соль Пейроне — *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, первая соль Косса — $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$, вторая соль Косса — $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$, соль Вокелена — $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$, соль Гро — *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$, соль Нихро — $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_5(\text{NO})]$, соль Фреми — $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, зеленая соль Магнуса — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$,

¹ См. полезный обзор в УФН (2019, Т. 189, № 4): Твердислов В. А., Малышко Е. В. «О закономерностях спонтанного формирования структурных иерархий в хиральных системах неживой и живой природы».

розовая соль Магнуса — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$, розовая соль Клеве — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$, хлорид первого основания Рейзе — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, хлорид второго основания Рейзе — *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, соль Клауса — $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, соль Рейнеке — $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$, соль Фишера — $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Составление формул координационных соединений. При написании формулы внутренней сферы одноядерного комплекса, содержащей один вид лигандов L, записывают центральный атом M, затем лиганды с указанием их числа *n*; причем внутренняя сфера заключается в квадратные скобки. Внешнесферные катионы X (также с указанием их числа *m*) помещают слева от внутренней сферы, а внешнесферные анионы Y — справа: $X_m[\text{ML}]$, $[\text{ML}]\text{Y}_m$. Разные по типу заряда лиганды располагают в следующем порядке: $[\text{M}(\text{L}^+)(\text{L}^0)(\text{L}^-)]$. При наличии нескольких лигандов, например, запись (N_2) соответствует одному лиганду, а запись $(\text{N})_2$ — двум лигандам. При равенстве зарядов лигандов пользуются практическим рядом элементов. Например, H_2O записывают левее NH_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ — левее CO . Более простые лиганды в формулах указывают левее более сложных; так, N_2 пишут левее NH_3 , NH_3 — левее N_2H_4 , N_2H_4 — левее NH_2OH . В формулах многоядерных комплексов указывают число центральных атомов, например $[\text{M}_x\text{L}_y]$.

Комплексные катионы. Название комплексного катиона записывают одним словом. Его начинают с названия отрицательных лигандов с прибавлением соединительной гласной «о», затем перечисляют нейтральные лиганды, именуемые как свободные молекулы (за исключением H_2O — аква, NH_3 — аммин, CO — карбонил, NO — нитрозил, CS — тиокарбонил), затем называют центральный атом с последующей римской цифрой, указывающей его состояние окисления (способ Штока). Число лигандов, названных простыми словами, например, «хлоро-», «бromo-», «аква-», «оксалато-», обозначают префиксами «ди», «три», «тетра» и т. д. Если названия лигандов более сложны, например, этилендиамин, триалкилфосфин, перед ними ставят префиксы «бис-», «трис-», «тетракис-» и т. д., например:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{NO}_3$ — нитрат хлоронитротетрамминкобальта(III);

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ — катион диаммин серебра(I);

$[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_9(\text{OH})_2]^{4+}$ — катион дигидроксо-нона-аммин-дихрома(III);

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ — катион гексааквамарганца(II);

$[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}$ — катион бис(этилендиамин) платины(II).

Комплексные анионы. Комплексные анионы называют согласно тем же правилам, но с добавлением суффикса «-ат» к названию комплексообразователя:

$K[Pt(NH_3)Cl_3]$ — трихлороамминплатинат(III) калия;
 $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^+$ — тетрагидроксодиакваалюминат(III)-ион;
 $[VS_4]^{3+}$ — тетратиованадат(V)-ион.

Для целого ряда элементов-комплекссообразователей вместо русских используются корни их латинских названий:

Ag — аргент-; Au — аур-; Cu — купр-; Fe — ферр-; Hg — меркур-;
Mn — манган-; Ni — никель-; Pb — плюмб-; Sb — стиб-; Sn — станн-.

Примеры названий комплексных анионов:

$[Fe(CN)_6]^{3+}$ — гексацианоферрат(III)-ион;
 $[Ag(SO_3S)_2]^{3+}$ — бис(тиосульфато) аргентат(I)-ион.

Названия соединений, включающих комплексный анион, строятся следующим образом:

$K_2[HgJ_4]$ — тетраиодомеркурлат(II) калия;
 $H[Sb(OH)_6]$ — гексагидроксостибат(V) водорода;
 $Na[Ag(CN)_2]$ — дицианоаргентат(I) натрия;
 $(NH_4)_2[PtCl_6]$ — тетрахлороплатинат(IV) аммония;
 $K_3[AlF_6]$ — гексафтороалюминат(III) калия.

Нейтральные комплексы. Названия комплексов без внешней сферы состоят из одного слова. Вначале указывается число и названия лигандов (для лигандов каждого вида отдельно), затем название центрального атома в именительном падеже (в случае многоядерных комплексов — с указанием числа центральных атомов). Например:

$[Al_2Cl_6]$ — гексахлородиалюминий;
 $[Co_2(CO)_8]$ — октакарбонилдикобальт;
 $[Fe(C_5H_5)_2]$ — бис(циклопентадиенил) железо;
 $[Mo_6Cl_{14}]$ — 14-хлорогексамолибден;
 $[Ni(CO)_4]$ — тетракарбонилникель;
 $[Zn(py)_2Cl_2]$ — дихлоробис(пиридин) цинк.

В случае неизвестного состояния окисления центрального атома указывают заряд всего катиона в скобках арабскими цифрами (способ Эвенса — Бассетта). Например:

$[Hg_2(H_2O)_2]^{2+}$ — катион диаквадиртути (2+);
 $[Nb_6Cl_{12}]^+$ — катион додекахлорогексаниобия (1+).

Названия лигандов. Анионные лиганды в своем названии получают конечную гласную -о:

CH_3COO^- — ацетато, NO^- — нитрозо, OH^- — гидроксо, CN^- — циано, NO_2^- — нитро, Cl^- — хлоро, CO_3^{2-} — карбонато, O_2^{2-} — пероксо, SO_3^{2-} — сульфито, $C_2O_4^{2-}$ — оксалато, O_2^- — супероксо, SO_3S^{2-} — тиосульфато.

Иногда анионные лиганды имеют специальные названия, например

O^{2-} — оксо, S^{2-} — тио, HS^- — меркапто.

Анионы углеводородов в качестве лигандов называют так:

CH_3^- — метил, C_5H_5^- — циклопентадиенил.

Для нейтральных лигандов используют стандартные названия веществ без изменений (N_2 — диазот, O_2 — диоксиген, N_2H_4 — гидразин, C_2H_4 — этилен и т. д.), кроме веществ, которые, выступая в роли лигандов, получают следующие специальные названия:

H_2O — аква, SO_2 — диоксосера, NH_3 — аммин,
 NO — нитрозил, PF_3 — трифторофосфор, CO — карбонил.

Громоздкие по написанию формулы органических лигандов часто заменяют буквенными обозначениями, например:

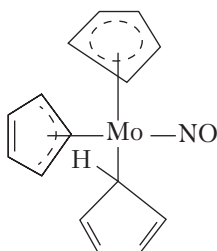
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (этилендиамин) — en $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (триэтилфосфин) — PEt₃
 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (карбамид) — urea $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин) — py.

Катионные лиганды называют следующим образом:

N_2H_5^+ — гидразиний NO_2^+ — нитроний
 NO^+ — нитрозоний H^+ — гидро.

Мостиковые группы и многоядерные комплексы. При наличии мостиковых лигандов (групп) перед названием таковых ставят префикс μ - (мю-), а перед ненасыщенными префикс η (эта-), причем, когда все атомы лиганда связаны с центральным атомом, цифровой индекс при η не ставят, например μ -дихлор-бис- (η -аллил) дипалладий(II).

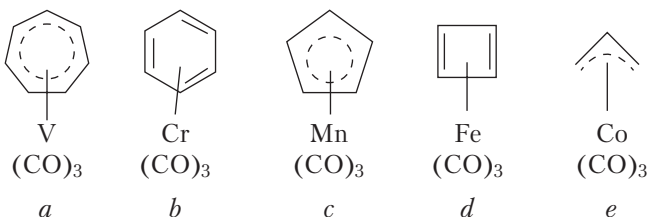
В металлорганических соединениях лиганды обозначают греческой буквой «эта» — η^1 с надстрочной цифрой, которая характеризует число электронов углеводородного лиганда, принимающих участие в связи с металлом. Кроме того, учитывается число атомов углерода, с которым связан центральный атом (один и тот же углеводород может быть связан с металлом различными способами: например, циклопентадиен-1,3 может осуществлять связь тремя способами). Поясним это на приведенном ниже примере комплекса молибдена.



¹ Эта нотация предложена Ф. Коттоном.

Молибден имеет порядковый номер 42 и находится в пятом периоде Периодической системы. Различным образом координированные к металлу углеводородные лиганды предоставляют $1 + 3 + 5$ электронов. Формула комплекса должна записываться следующим образом: $(\eta^1\text{—C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{—C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{—C}_5\text{H}_5) \text{MoNO}$.

Определим число электронов, поступающее от углеводородного лиганда на связь с металлом, и, тем самым, надстрочный индекс к параметру η для следующих металлоорганических соединений:



Легко обнаружить, что для соединений *a*—*e* число электронов, поступающих от углеводородного лиганда, составляет 7, 6, 5, 4, 3, соответственно, и имеет место следующий вид искоемых характеристик: η^7 , η^6 , η^5 , η^4 , η^3 .

При перечислении лигандов сначала называют мостиковые в порядке их усложнения, затем немостиковые в полном соответствии с ранее установленным порядком, а после этого — комплексообразователи с указанием их числа. Если в комплексе имеются одинаковые фрагменты, это тоже может быть отражено в названии.

Примеры: $[(\text{NH}_3)_5\text{Co—NH}_2\text{—Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$ — хлорид (μ -амидо) — декаамминдикобальта(III) или хлорид (μ -амидо)-*бис* (пентамминкобальта(III)).

$[\text{Cl}_2\text{Al—}(\text{Cl})_2\text{—AlCl}_2]$ — ди(μ -хлоро) тетрахлородиалюминий или ди(μ -хлоро)-*бис* (дихлороалюминий).

Кластерные соединения. Названия простейших кластеров строятся в соответствии с номенклатурными правилами IUPAC для координационных соединений. Однако в связи с большой сложностью таких названий и трудностями, возникающими при использовании тех же правил для кластеров с большей нуклеарностью, кластеры часто обозначают тривиальными формулами.

Так, комплекс состава $[\text{Co}_6\text{C}(\text{CO})_{14}]^-$ должен называться карбидогекса- μ -карбонил — октакарбонилполиэдрогексакобальт (–1)-ион; комплекс состава $\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\text{C}_2\text{Ph}_2)^-$ — дифенилацетилен-клезотетракарбонилрутений.

Геометрические изомеры. Для различения геометрических изомеров к названию комплексных соединений добавляют приставку

цис-, если одинаковые по составу лиганды занимают соседнее положение по отношению к комплексообразователю, или *транс*-, когда лиганды находятся в противоположных положениях. Например, дихлородиамминплатина (II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$ имеет два геометрических изомера. Названия этих изомеров — *цис*-дихлородиамминплатина (II) и — *транс*-дихлородиамминплатина (II). В случае левовращающих оптических изомеров к названию добавляется латинская буква *L*, для правовращающих — *D*.

1.4. Ранние теории координационной химии¹

Координационная химия и соответствующая теория имеют интересную историю², но, прежде чем ее описывать, заметим, что любая теория координационных соединений должна объяснить:

1) правила, определяющие состав координационных соединений;

2) способность координационных соединений образовывать два и более веществ одинакового состава, но обладающих разными свойствами, т. е. явление изомерии;

3) различие в химическом поведении молекул и ионов в свободном и «закомплексанном» виде.

Этим условиям из старых теорий удовлетворяет только теория Вернера, которая рассматривается в следующем параграфе. Но сначала остановимся на предшествующих ей концепциях.

В 1841 г. Т. Грема предположил, что присоединение молекул аммиака к металлу аналогично образованию аммонийных солей. Высказанная в общей форме, эта мысль оказалась верной, но она получила ложное истолкование в некоторых работах в силу отсутствия правильного представления о строении аммонийных солей.

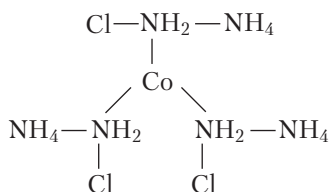
Рассмотрим с точки зрения Грема строение соли Пейроне (ее состав в современной нотации $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, *цис*-изомер), образующейся при присоединении аммиака к PtCl_2 . Эта реакция действительно во многом аналогична образованию NH_4Cl из аммиака и соляной кислоты, следовательно, формулу этой соли по Грему можно записать $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. Такое написание правильно указывает на наличие непосредственной связи платины с азотом аммиака и на равноценность двух атомов хлора. Однако формула Грема не дает никаких оснований предполагать существование второго

¹ Раздел написан на базе пособия И. И. Черняева и Н. Н. Желиговской (см. Желиговская Н. Н., Черняев И. И. Химия координационных соединений. М.: МГУ, 1966).

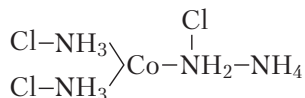
² Особенно ценно понять, что исходя из «химических» соображений (фактически основываясь на сугубо косвенных свидетельствах), можно делать верные выводы о строении соединений, которые, на первый взгляд, в этих соображениях не заложены.

изомера, который к этому времени уже был известен (так называемый хлорид второго основания Рейзе $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, *транс*-изомер).

Развитию этой теории послужили работы К. А. Гофмана. Последний предложил рассматривать металл-аммиачные соединения как аммонийные соли, в которых водород аммиака замещен металлом или аммонийной группой. В частности строение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ согласно его концепции представляется следующей структурной формулой:



Эта формула верно отражает состав соединения и правильно указывает на равноценность трех ионов хлора. Концепция Гофмана, правда, оставляет без внимания вопрос об изомерии, хотя, например, для соединения состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ возможно существование 2 изомеров. В этом соединении содержатся две хлорогруппы и ион хлора, которые не равнозначны и отличны по свойствам, что не следует из формул, предложенных Гофманом для тетра- и гексаминов:



На основании положений Гофмана нельзя представить строение соединений, содержащих третичные амины, например, пиридинсодержащих комплексов.

Последующие теории, выдвинутые в этот период (1841—1893 гг.), можно отнести к одной из трех групп:

1) теории, исходившие из предположения о симметричном, центричном строении комплексов;

2) теории радикалов (формалистические теории, где утрачивает смысл конкретное понятие о связи одних атомов с другими);

3) теории, на основании которых соединениям приписывают цепочное строение.

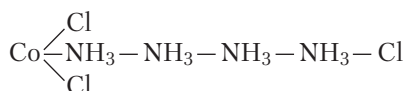
Многие из этих представлений утратили свое значение и имеют лишь исторический интерес, хотя отдельные высказанные положения оказались правильными.

До создания координационной теории А. Вернера наиболее популярной теорией была теория К. В. Бломстранда и С. М. Иоргенсена, которая в течение многих лет удовлетворительно объясняла свойства ряда координационных соединений, предсказывала их ре-

акционную способность и способна была намечать методы синтеза соединений.

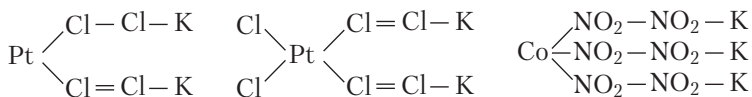
Основная идея этой теории состоит в том, что образование координационных соединений происходит путем внедрения дополнительных атомных группировок между анионом и катионом «простой» соли. Ионы, связанные с ионом металла, не подвергаются в растворе диссоциации, тогда как ионы, связанные с металлом через посредство одной или нескольких промежуточных молекул, в растворе диссоциируют. При образовании координационных соединений валентность металла не меняется, т. е. и в простых, и в координационных соединениях металлы проявляют одинаковую валентность.

Чтобы объяснить строение комплексного соединения, не нарушая старых представлений о валентности, Иоргенсен вынужден был предположить возможность образования атомами и молекулами цепей, присоединенных к металлу; при этом казалось, что существует тенденция к проявлению высшей валентности (тогда эта высшая валентность еще была не определена) элементом в присоединенных атомах или молекулах. Образование аминов кобальта, например тетрамина $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3]\text{Cl}$, по Иоргенсену представляется так: сначала происходит разрыв связи $\text{Co}-\text{Cl}$ в CoCl_3 и молекула аммиака располагается между ионами $\text{Co}(\text{III})$ и Cl . Остальные две связи $\text{Co}-\text{Cl}$ в процессе присоединения еще трех молекул аммиака остаются нетронутыми. Таким образом, существует аналогия между органическими и комплексными соединениями, заключающаяся в том, что в химии координационных соединений оправдывается принцип органической химии: реакция продолжается по тому месту, где она уже началась (при окислении одноатомных спиртов образуются альдегиды, а не двухатомные спирты). Строение получающегося тетрамина выражается по Иоргенсену формулой



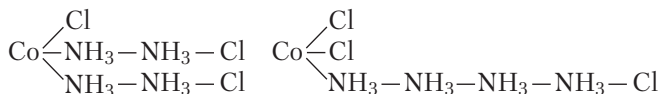
Иоргенсен принимал, что наибольшую прочность должны иметь цепи, содержащие не больше четырех молекул аммиака. Поэтому присоединение пятой и шестой молекул аммиака происходит за счет разрыва двух других связей $\text{Co}-\text{Cl}$. Валентность азота в координационных амминах по Иоргенсену оказывается равной пяти.

Важное преимущество теории Иоргенсена по сравнению с высказываниями его предшественников состояло во введении единого представления о строении ряда соединений, часто относящихся к существенно различным классам. Так, ацидосоли типа K_2PtCl_4 , K_2PtCl_6 , $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ имеют аналогичное амминам строение:

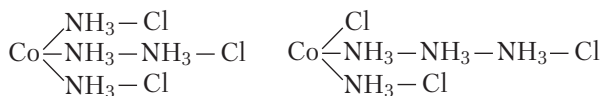


На основании теории Иоргенсена можно было объяснить некоторые свойства координационных соединений.

Существование изомеров следовало из возможности различного распределения групп в цепях около атома металла. Например, известно два геометрических изомера состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, строение которых по Иоргенсену можно представить так:



Однако число изомеров, которое можно было предвидеть, было гораздо больше, чем число реально существующих веществ одинакового состава и молекулярного веса. Например, для дихлоротетрамминокобальти(III) хлорида по Иоргенсену, кроме уже известных, следовало ожидать выделения еще, по крайней мере, двух изомеров:



Чем сложнее комплексное соединение по составу, тем шире возможности для проявления изомерии.

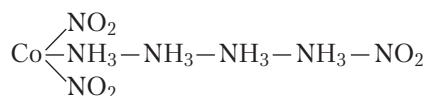
Но действительность опровергла это следствие из теории строения Иоргенсена. Для соединений состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ известны только два изомера, тогда как более сложный комплекс пентаммино-гексамминоплатина(IV) хлорид существует только в одной форме.

Часто исходя из представлений Иоргенсена более или менее успешно удавалось объяснить различия в свойствах изомеров. Например, формуле $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$ отвечают два геометрических изомера, различающихся по характеру взаимодействия с соляной кислотой. Один из них, так называемая флавосоли, образует при действии HCl хлорид дихлоропроизводных согласно уравнению

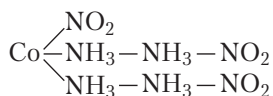


тогда как кроцеосоль (второй изомер) в тех же условиях переходит в хлорид нитрохлоропроизводного $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{ClNO}_2]\text{Cl}$ с отщеплением HNO_2 .

Иоргенсен полагал, что в флавосоли содержится одна аммиачная цепь,



а в кроцеосоли — две таких цепи,

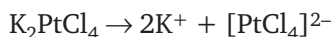


т. е. во флавосоли одинаковым неионогенным характером обладают две нитрогруппы, проявляющие одинаковые свойства. Третья нитрогруппа связана с Co(III) посредством молекулы аммиака, поэтому имеет ионный характер и подвергается при растворении диссоциации.

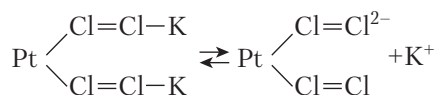
В кроцеосоли две нитрогруппы, связанные с ионом Co(III) посредством молекул аммиака, обладают ионным характером и легко замещаются при действии HCl на хлорогруппы. Третья нитрогруппа, связанная с Co(III) неионогенно, обладает выраженной инертностью. Оставалось только объяснить, почему в одном случае неионогенно связанная нитрогруппа заместила на хлорогруппу, а в другом — нет.

Зная строение соединений, можно было, исходя из концепции Иоргенсена, понять многие другие свойства координационных соединений:

а) характер диссоциации, например, хлороплатинита калия по уравнению

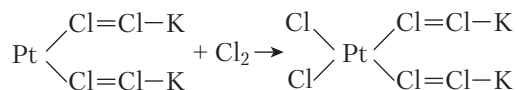


или (по Иоргенсену)



объясняется тем, что ион K^+ связан с Pt(II) не непосредственно, а через цепочку хлорогрупп;

б) способность соединений двухвалентной платины переходить в соединения Pt(IV) при действии хлора, брома и других окислителей и легкость, с которой эти соединения восстанавливаются до производных двухвалентной платины, связаны с возможностью образования у иона Pt(II) новой координаты. Этот процесс по Иоргенсену можно записать так:



а под действием растворителя подвергаются диссоциации не только находящиеся в конце цепи ионы K^+ , Cl^- и т. п., но процесс может продолжаться и дальше. Этим объясняется образование аквапентаминкобальти(III) хлорида при растворении гексамминкобальто(III) хлорида в воде.

Наиболее существенными недостатками теории являются следующие:

1. Иоргенсен, так же как и его многочисленные предшественники, видел причину образования устойчивых координационных соединений не в стремлении атома металла образовать вокруг себя устойчивые группы, а в тенденции у атомов азота, хлора и некоторых других проявлять свою высшую валентность.

2. Рассматривая комплексные соединения, как продукты внедрения молекул заместителей между ионом металла и анионом, и принимая, что такое внедрение нейтральных молекул-заместителей способствует лабилизации связи металл-анион, Иоргенсен исключил возможность образования соединений, не диссоциирующих на ионы. В действительности, позже был осуществлен синтез целого ряда соединений типа неэлектролитов, например $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, и путем измерения молекулярной электропроводности показано отсутствие у них диссоциации на ионы.

3. Иоргенсен не рассматривал ряд вопросов, связанных с явлением изомерии. Например, число геометрических изомеров, предсказанных исходя из представлений Иоргенсена, получалось большим, чем это есть в действительности.

4. Наконец, совершенно неправильно связывать процесс комплексообразования с проявлением атомом металла постоянной валентности.

Несмотря на указанные сильные стороны теории, ее пришлось оставить, так как часто предсказания, сделанные на ее основании, не оправдывались на практике.

Одно из основных отличий теории Иоргенсена от теории Вернера состоит в стремлении объяснить индивидуальные особенности в свойствах отдельных соединений. Вернер же стремился выявить и подчеркнуть то общее, что присуще целому классу соединений: присутствие центрального атома металла комплексообразователя, образование внешней и внутренней сферы, прочность связи внутрисферных групп с центральным атомом и сравнительно высокую подвижность внешнесферных групп и т. п.

1.5. Координационная теория Вернера.

Основные положения

Важнейшим этапом в развитии химии координационных соединений обычно признается координационное учение А. Вернера.

Первоначально сформулированное на основе изучения аммиаков, оно было успешно распространено на другие классы координационных соединений.

Л. А. Чугаев¹ так оценивал появление теории Вернера: «В настоящее время именно эта теория лучше других охватывает и нагляднее других передает всю совокупность фактического материала, относящегося к комплексным соединениям и в то же время является наиболее плодотворной в качестве руководящего принципа, путевой нити для дальнейших исследований... Благодаря Вернеру мы получили рабочую гипотезу, оказавшую большие услуги при дальнейшей разработке этой весьма трудной области, до которой раньше мало кто из исследователей отважился прикоснуться. Много новых фактов и обобщений было предсказано и открыто благодаря координационной теории».



Альфред Вернер (1866—1919)

Вернеру не только удалось выяснить причины изомерии известных к тому времени соединений (*цис*- и *транс*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] и т. п.),

¹ Чугаев Лев Александрович (1873—1922) — выдающийся русский, советский химик, основатель отечественной школы химиков, изучающих координационные соединения. Лауреат Ленинской премии.

но и сделать ряд предсказаний относительно существования еще не открытых изомеров.

Теория Вернера, хотя и затрагивала вопрос о способах синтеза тех или иных комплексов, в основном решала только вопрос о строении координационных соединений. В этом смысле можно сказать, что она возникла как антипод теории Иоргенсена.

Центральным пунктом учения Вернера явилось признание *центрального* строения координационных соединений: все группы, входящие в состав комплексного соединения, располагаются определенным образом вокруг иона металла — комплексообразователя, названного Вернером *центральным атомом*.

Химическое сродство по Вернеру — это сила, равномерно действующая по всем направлениям в пространстве независимо от проявлений «главной» и «побочной» валентности. Под действием этой силы каждый атом стремится окружить себя атомами или группами атомов, оказывающимися после этого в непосредственной связи с атомом, играющим роль центра притяжения. Это явление Вернер назвал *координацией*.

Он впервые выдвинул тезис о существовании *внутренней координационной сферы* комплексного соединения и описал разницу между ионами внешней и внутренней сфер.

Характерен следующий пример, приводимый Вернером.

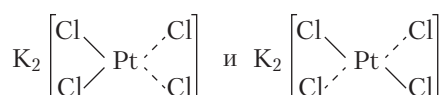
При добавлении раствора нитрата серебра к холодному раствору хлорида тетраамминплатины(II) тут же выпадает осадок хлористого серебра в количестве двух молей на 1 моль $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$. Из раствора при этом можно выделить тетраамминплатина(II) нитрат. С другой стороны осадок AgCl при добавлении AgNO_3 к раствору *транс*-изомера $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$ появляется лишь спустя некоторое время и в незначительном количестве (причины появления осадка AgCl обусловлены *взаимным влиянием атомов* в молекуле).

Отличия в свойствах групп, находящихся во внешней и внутренней сферах, — один из немногих вопросов реакционной способности соединений, которые рассматривал Вернер. В наиболее прочно построенных соединениях (например, в координационных соединениях Pt(IV) , Co(III)) различие между группами внутренней сферы и внешнесферными ионами по сути дела сводится к различию между ковалентной и ионной связью.

Существенной для координационной теории явилась идея Вернера о *главной и побочной валентности*. Он считал, что с помощью (заметим, существовавших в то время) классических представлений о валентности нельзя описать химические свойства даже простых соединений, а тем более координационных. В то же время *координационное число* (КЧ) иона металла является достаточно строгой характеристикой, показывающей, какое число групп находится во внутренней сфере комплексного соединения, т. е. в непо-

средственной связи с центральным ионом. Оставляя здесь в стороне вопрос о применимости понятий главной и побочной валентности, отметим, что введение понятия о КЧ явилось действительно серьезным шагом в описании комплексных соединений. В то же время заметим, что сама по себе селекция на главные и побочные валентности по сути ничего не говорит о неравноценности образующихся при этом связей (из-за качественного характера теории), хотя в первых вариантах теории Вернера и предполагалась. Однако пункт о «неравноценности» был довольно скоро снят в связи с убедительными экспериментальными данными.

Так, если бы положение о равноценности главной и побочной валентности не оправдывалось, то вещество состава K_2PtCl_4 существовало бы в виде двух изомерных форм:



чего в действительности нет.

Равноценность групп, присоединенных к центральному атому силами главной и побочной валентности, доказана рентгенографически и путем изучения координационных соединений методом меченых атомов.

А. Вернер считал, что координация является «двусторонним процессом». Если, например, трехвалентный ион кобальта координирует вокруг себя шесть молекул аммиака, то при этом каждый атом азота в аммиаке дополняет свое КЧ до 4 за счет сочетания с металлом. Обычно роль координирующих центров принадлежит ионам металлов. В то же время в некоторых случаях роль координационного центра могут выполнять также ионы металлоидов (например, иона N^{3-} в аммонийных солях, иона O^{2-} в оксониевых соединениях), ионные группировки (ион CO_3^{2-} в кристаллах карбонатов, ион NH_4^+ в решетке солей аммония) или нейтральные группировки (карбонилы типа $Ni(CO)_4$ и др.) (типичные координационные соединения — ионы аммония, ионы оксония и т. п. — Вернер считал комплексными, что, на наш взгляд, неточно в свете представленных выше соображений).

Одним из важнейших достижений в этой теории было раскрытие пространственного строения комплексных соединений. Вернер писал: «Рядом со стереохимией соединений углерода и соединений азота становится теперь *стереохимия* соединений кобальта и соединений платины». При этом открытие *изомерии* комплексных соединений является только следствием идей стереохимии. Он предложил следующую классификацию видов изомерии комплексных соединений: координационная изомерия, координационная поли-

мерия, гидратная изомерия, ионизационная метамерия, солевая изомерия, валентная изомерия, *цис*- и *транс*-изомерия (геометрическая изомерия), оптическая (зеркальная) изомерия (этот вопрос подробнее разбирается в п. 5.10).

Точка в этом вопросе была поставлена в 1907 г., когда А. Вернер синтезировал виолео-соли диацитотетрамминового ряда $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{X}$, т. е. соли, возможность существования которых категорически отрицалась Иоргенсеном. «Это открытие, — писал Л. А. Чугаев, — явилось блестящим подтверждением целесообразности стереохимических представлений, связанных с координационной теорией. Воззрения Иоргенсена были тем самым окончательно опровергнуты».

Итак, ключевыми моментами теории Вернера являются (1) *стереохимия комплексов* как проблема геометрического расположения атомов, атомных и молекулярных фрагментов вокруг центрального атома в пространстве, и (2) *постановка вопроса о химической связи* в комплексных соединениях.

1.6. Препаративный метод в координационной химии

Кроме того, на корректную основу была поставлена проблема препаративного доказательства состава комплексных соединений (так называемый препаративный метод в органической химии утвердился еще задолго до этого в связи с развитием классической теории химического строения). Этот метод связан с выделением из растворов определенных соединений и установлением их общего состава (говоря современным языком) методами качественного химического анализа.

Пример

В одной из серий экспериментов взяли водный раствор CoCl_2 , к нему добавили избыток хлорида аммония и аммиака и через раствор просасывали воздух. Из раствора методами кристаллизации выделили три вещества, различающиеся по окраске и растворимости.

Валовой состав	$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$
Окраска кристаллов	Оранжево-желтая	Кирпично-красная	Малиново-красная
Эмпирическое название	Лутеосоли	Розеосоли	Пурпуреосоли

Для определения состава комплексного аниона лутеосоли можно предложить цепочку химических превращений, приведенную в следующей таблице.

	Действие	Результат	Вывод
Лутеосоли	Вода	Соль растворяется	Соль растворима
Водный раствор	Лакмус	Синяя окраска (среда нейтральная)	Свободный аммиак отсутствует
Водный раствор	Обработка щелочью	Отсутствие изменений	Аммиак не выделяется
Щелочной раствор	Кипячение	Выделение черного осадка Co_2O_3	Аммиак выделяется
Водный раствор	CO_3^{2-} , PO_4^{3-}	Отсутствие изменений	Свободный ион Co^{n+} отсутствует
Водный раствор	AgNO_3	Выпадение AgCl	Осаждается весь хлор
Раствор после осаждения AgCl	Упаривание	Кристаллы состава $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$	$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3 + 3\text{AgNO}_3 = 3\text{AgCl} + \text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$
Кристаллы лутеосоли	H_2SO_4 (конц.)	Выпадение $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{NH}_3$	$2\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{NH}_3 + 6\text{HCl} \uparrow$
Общий вывод: Лутеосоли содержат комплекс $\langle \text{Co}(\text{NH}_3)_6 \rangle$. Формула лутеосоли: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$			

Контрольные вопросы и задания

1. Дайте собственное определение комплексного соединения. Объясните, почему не имеет смысла в этом определении опираться на характеристики химической связи, на представления теории валентности или на устойчивости соединений.
2. Какие соединения можно рассматривать как соединения первого и высшего порядка?
3. Приведите определения комплексных соединений, встречающиеся в трудах разных авторов.
4. Покажите недостатки дефиниций, дававшихся в ответе к вопросу 3.
5. Можно ли считать комплексными соединения, в структуре которых в качестве центральных содержатся фрагменты, состоящие из нескольких атомов металла? Ответ поясните.
6. Приведите примеры координационных и комплексных соединений.

7. Попробуйте формализовать понятие «координационная сфера». Можно ли это сделать? Если можно, то с помощью каких терминов?

8. Понятие «координационный полиэдр» формулируется через понятие «координационного многогранника». Каким образом его выбрать и насколько необходимо при этом учитывать его объем?

9. Необходимо ли при определении координационного числа учитывать неподеленные электронные пары?

10. Приведите примеры полидентатных лигандов. Могут ли в комплексных соединениях с такими лигандами реализоваться не все координационные возможности центрального атома?

11. Приведите примеры хиральных комплексов, в состав которых входит 4, 5 или 6 лигандов.

12. Перечислите достоинства и недостатки довернеровских теорий строения комплексных соединений.

13. В чем заключаются теории Грэма и Гофмана строения аммиакатов?

14. Опишите по теории Гофмана формулу соли хрома, по современным представлениям имеющей формулу $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}$.

15. Назовите основные постулаты цепной теории Бломстранда, а также ее возможности.

16. Опишите по цепной теории строение кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

17. Опишите по цепной теории лутеосоль (комплекс валового состава $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$).

18. Сформулируйте основные положения теории Вернера и ее отличия от теории Иоргенсена.

19. Что понимал Вернер под побочной валентностью? Насколько рамки существовавшей в 1900-е гг. классической теории строения подходили для описания комплексных соединений?

20. Как Вернер представлял себе химическое сродство? Что такое координация по Вернеру?

21. Что такое координационное число по Вернеру?

22. Как Вернер понимал соотношение понятий координации и валентности?

23. Приведите примеры комплексных соединений меди, никеля, серебра с разными КЧ.

24. Как понимать термин «координационная емкость центрального атома и заместителей»?

25. Можно ли увязать дентатность лиганда с устойчивостью образованных им структур внутри комплекса?

26. Могут ли по Вернеру оставаться вакантными координационные места около центрального атома?

27. Как подсчитать заряд комплексного иона?

28. Сколько типов классических вернеровских комплексов существует вообще?

29. Напишите химические формулы комплексных соединений, называемых следующим образом: соли Дрекслея, Чугаева, Пейроне, Вокелена, Гро, Нихро, Фреми, Клауса, Рейнеке, Фишера, первая соль Косса, вторая соль Косса, зеленая соль Магнуса, розовая соль Магнуса, розовая соль Клеве, хлорид первого основания Рейзе, хлорид второго основания Рейзе, соль Белуцци, берлинская лазурь, прусская синь, нитропруссид натрия, комплекс Кройц — Таубе.

Упражнения

1.1. В пособии при описании координационной сферы исходят из представления о наличии в комплексе только двух сфер — внутренней (первой) и внешней (второй). Поясните, при каких условиях можно говорить о третьей, четвертой и т. д. координационных сферах.

1.2. Назовите в соответствии с требованиями современной номенклатуры соединения следующего состава:

- (1) $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]$;
- (2) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$;
- (3) $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CS})\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2\text{Cl}]$;
- (4) $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{SO}_3]$;
- (5) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_3$;
- (6) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$;
- (7) $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_4$;
- (8) $[\text{Pt}(\text{py})_4]_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$;
- (9) $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{PtCl}_4]$.

1.3. Назовите в соответствии с требованиями современной номенклатуры следующие соединения:

- (1) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$;
- (2) $[\text{Ru}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}]$;
- (3) $\text{Rb}_3[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8\text{N}]$;
- (4) $\text{Na}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$;
- (5) $\text{Cs}_2[\text{Re}_3\text{Cl}_{10}]$;
- (6) $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{PtCl}_2]$;
- (7) $\text{Rb}_4[\text{Ox}_2\text{Co}(\text{OH})_2\text{CoOx}_2]$;
- (8) $\text{Ba}_2[(\text{CO}_3)_2\text{Rh}-\text{Rh}(\text{CO}_3)_2]$;
- (9) $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{AuP}(\text{phen})_3]$.

1.4. Назовите в соответствии с требованиями современной номенклатуры соединения следующего состава:

- (1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$;
- (2) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$;
- (3) $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$;
- (4) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$;
- (5) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$;
- (6) $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$;
- (7) $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$;
- (8) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$;
- (9) $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}]\text{Br}$;
- (10) $\text{K}_4[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cr}-(\text{OH})_2-\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$;
- (11) $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{Co}(\text{NH}_2)(\text{OH})\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_4$.

1.5. Назовите в соответствии с требованиями современной номенклатуры соединения следующего состава $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{ClSO}_4$, $[\text{Pt}(\text{py})_4][\text{PtCl}_4]$, $[\text{PtCl}_2(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2]$, $[\text{Pt}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_4$.

1.6. Назовите в соответствии с требованиями современной номенклатуры следующие комплексные соединения:

- (1) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,
- (2) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$;
- (3) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$;

- (4) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$;
- (5) $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$;
- (6) $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NO})(\text{CN})_5]$;
- (7) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{SO}_4$;
- (8) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_2)]\text{Cl}$;
- (9) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{CrCl}_6]$;
- (10) $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{NO}_2)_2]$;
- (11) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$;
- (12) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$;
- (13) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{en})\text{Cl}_2]\text{NO}_3$;
- (14) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$; 15) $(\text{NH}_4)_2[\text{CoCl}_4]$.

1.7. Назовите в соответствии с требованиями современной номенклатуры следующие координационные соединения:

- (1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{NO}_3$;
- (2) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$;
- (3) $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_9(\text{OH})_2]^{4+}$;
- (4) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$;
- (5) $[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}$;
- (6) $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$;
- (7) $[\text{BF}_4]^-$;
- (8) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$;
- (9) $[\text{VS}_4]$;
- (10) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$;
- (11) $[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-}$;
- (12) $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$;
- (13) $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$;
- (14) $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$;
- (15) $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$;
- (16) $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$;
- (17) $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{NH}_2-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$;
- (18) $[\text{Cl}_2\text{Al}-(\text{Cl})_2-\text{AlCl}_2]$;
- (19) $[\text{Co}_6\text{C}(\text{CO})_{14}]^-$;
- (20) $\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\text{C}_2\text{Ph}_2)^-$.

1.8. Следующим комплексным соединениям припишите химическую формулу:

- (1) гексахлородиалюминий;
- (2) октакарбонилдикобальт;
- (3) бис-циклопентадиенил железа;
- (4) 14-хлорогексамолибден;
- (5) тетракарбонилникель;
- (6) дихлоро-бис(пиридин) цинк;
- (7) катион диаквадиртуты (2+);
- (8) катион додекахлорогексаниобия (1+);
- (9) хлорид (μ-амидо)-декаамминдикобальта(III) или хлорид (μ-амидо)-бис(пентаамминкобальта (III));
- (10) ди(μ-хлоро)-тетрахлородиалюминий или ди(μ-хлоро)-бис(дихлоро-алюминий);
- (11) карбидогекса-μ-карбонил-октакарбонил-полиэдро-гексакобальт (–I)-ион;
- (12) дифенилацетилен-клозо-тетракис-трикарбонилрутений.

1.9. Из следующего списка комплексов отберите гексаммины и гексаммины, а также соединения гексаминового типа.

1	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$	17	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$
2	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_4$	18	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$
3	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$	19	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$
4	$[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{X}_3$	20	$[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]\text{X}_3$
5	$[\text{Pt}(\text{en})_3]\text{X}_4$	21	$[\text{Pt}(\text{en})(\text{NH}_3)_4]\text{X}_4$
6	$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{X}_2$	22	$[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2)_6]\text{X}_2$
7	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{X}_3$	23	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_3$
8	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{X}_3$	24	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_3$
9	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$	25	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$
10	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	26	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$
11	$[\text{Na}(\text{NH}_3)_6]\text{I}$	27	$[\text{K}(\text{NH}_3)_6]\text{I}$
12	$[\text{Ir}(\text{en})_3]\text{X}_3$	28	$[\text{Rh}(\text{en})_3]\text{X}_3$
13	$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{X}_2$	29	$[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{X}_2$
14	$[\text{Cu}(\text{en})_3]\text{X}_2$	30	$[\text{Cu}(\text{py})_6]\text{X}_2$
15	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_3$	31	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_3$
16	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{X}_3$	32	$[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_3$

1.10. В начале XX в. изучение комплексных соединений проводилось препаративным методом, т. е. методом, связанным с выделением из растворов определенных соединений и установлением их общего состава химико-аналитическими способами (именно на основе таких данных была создана координационная теория¹). В одной из серий экспериментов брали водный раствор CoCl_2 , к нему добавляли избыток хлорида аммония и аммиака и через раствор просасывали воздух. Из раствора выделили методами кристаллизации три вещества, различающиеся по окраске и растворимости:

Валовой состав	$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$
Окраска кристаллов	Оранжево-желтая	Кирпично-красная	Малиново-красная
Эмпирическое название	Лутеосоли	Розеосоли	Пурпуреосоли

Предложите химические препаративные методы установления состава внутренней координационной сферы лутеосоли.

1.11. В упражнении 1.10 говорилось о получении малиново-красной пурпуреосоли валового состава $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$. Предложите химические препаративные методы установления состава внутренней координационной сферы этой соли.

¹ Заметим, что этот прием используется и в настоящее время на первых (качественных) ступенях исследования вновь получаемых соединений.

1.12. В упражнении 1.10 говорилось о получении кирпично-красной розеосоли валового состава $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Предложите химические препаративные методы установления состава внутренней координационной сферы этой соли.

1.13. Элементный анализ показал, что комплексное соединение имеет состав $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2$. Как можно установить, какие кислотные остатки находятся во внутренней сфере?

1.14. Какое количество хлорида серебра выпадет в осадок, если к раствору, содержащему 1 моль вещества, эмпирическая формула которого $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, прибавить избыток нитрата серебра? Опишите формулу комплекса.

1.15. Имеется ряд комплексных соединений: $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$. Расположите эти соединения в порядке возрастания предельной молярной проводимости их растворов.

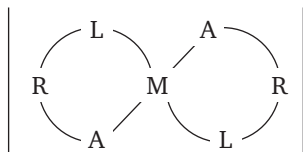
1.16. По результатам элементного анализа вещество имеет состав $\text{Co}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 5\text{NH}_3$. Если в водный раствор этого вещества внести избыток хлорида бария, образуется белый осадок, а при введении нитрата серебра осадок не выпадает. Напишите координационную формулу и назовите это вещество.

1.17. К водному раствору, содержащему 0,03 моль комплекса $\text{IrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ добавили избыток AgNO_3 . При этом образовался осадок, содержащий 0,09 моль AgCl . Напишите координационную формулу и назовите этот комплекс.

1.18. для полного осаждения бромид-ионов из 100 см³ 0,02 моль/дм³ раствора $\text{CrBr}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ потребовалось 20 см³ 0,2 моль/дм³ раствора AgNO_3 . Составьте координационную формулу комплекса и назовите его.

1.19. По результатам элементного анализа вещество имеет состав $\text{PtBr}_4 \cdot 4\text{NH}_3$. Предельная молярная проводимость 218 См·см²·моль⁻¹. Напишите координационную формулу и назовите это соединение.

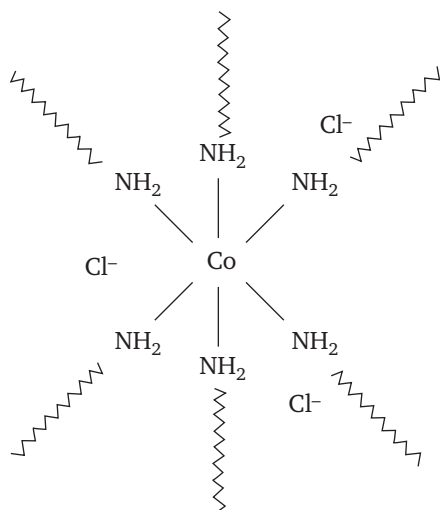
1.20. Уточните понятия внутренней и внешней координационных сфер, действующие во внутрикомплексных соединениях, которые схематично можно представить в следующем виде:



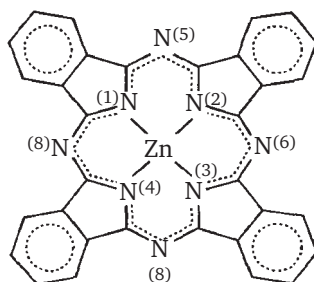
Здесь М — металл, а А, R, L — лиганды, где А — кислотный остаток (например HOOC , HS , NH и др., причем группа А чаще всего имеет отрицательный заряд), а L — остаток от молекулярного лиганда RH (к примеру, NH_2 от NH_3 ; RNH- от RNH_2 и др.)

1.21. Примените понятия внутренней и внешней координационных сфер при описании комплексного катиона кобальта(III) состава $[\text{CoL}_6]^{3+}$, схематично изображенного на следующем рисунке.

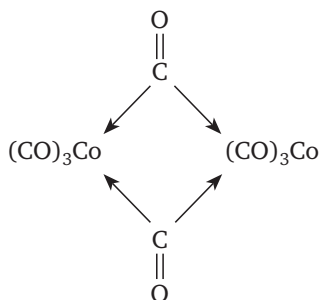
Указание. Разветвленный лиганд L, октаноалкиламин, имеет формулу $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$.



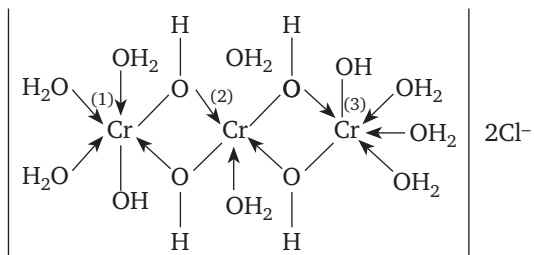
1.22. Примените понятия внутренней и внешней координационных сфер при описании комплексов с крупными ароматическими макроциклами (порфиринами или фталоцианинами), например, в фталоцианине цинка, который изображен ниже:



1.23. Примените понятия внутренней и внешней координационных сфер при описании комплексов кластерного типа со связью металл — металл, мостиковыми димерами (μ -оксо-, μ -амидо-, μ -аза- или μ -нитридо-, и т. п.) и полимерами. Проиллюстрируйте их на примере ди(μ -карбонил)гексакарбонилдикообальта (изображен ниже).



1.24. Оцените реакционную способность разных атомов хрома в реакциях замещения лигандов, например, в трехядерном дихлориде (тетра—μ—гидроксо)гептааквотрихрома(III) (изображен ниже).



Тема 2

КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Классификация комплексных соединений возможна по различным критериям и самым разным признакам. Так, известна ставшая уже классической попытка селекции комплексных соединений А. А. Гринберга, который, как и многие его последователи, не видел различия между комплексными и координационными соединениями.

По его мнению, к важнейшим группам комплексных соединений относятся: (1) продукты сочетания солей металлов с азотсодержащими компонентами (аммиакаты, аминаты, нитрилы, карбиламины, амиды и т. п.); (2) продукты сочетания солей металлов с кислородсодержащими компонентами (кристаллогидраты, алкоголяты, эфираты, альдегиды и кетоны, ацидаты, соли оксония); (3) продукты сочетания солей металлов с серосодержащими компонентами (сульфиды, тиоспирты, тиозфиры, тиомочевина и т. д.); (4) двойные соли; (5) внутрикомплексные соединения (например, комплдексонаты); (6) полигалогениды, полисульфиды и их аналоги; (7) изо- и гетерополиоксиды; (8) комплексы с олефинами, ацетиленами, с оксидами углерода, азота и т. п.; (9) комплексные гидриды; (10) комплексы, образованные сочетанием металлоорганических соединений, и наконец, (11) органические молекулярные соединения. Очевидно, что в данном случае проводится классификация по типу соединений, причем весьма выборочно.

На наш взгляд, из-за большого разнообразия известных комплексных соединений общую классификацию по какому-то единственному критерию создать невозможно, да и нецелесообразно. Каждый исследователь в зависимости от задачи собственной работы должен такую классификацию проводить самостоятельно. В помощь этому исследователю заметим, что известны классификации по центральным атомам (ионам), по лигандам, по характеру связи и по другим критериям, например, по устойчивости (в зависимости от конкретной цели, ставящейся исследователями).

2.1. Классификация по типу центрального атома

Известны координационные соединения с *комплексообразователями разного типа* — переходными металлами (этот тип координационных соединений широко известен и, в принципе, основы координационной химии были заложены именно на примере таковых), непереходными металлами и даже полуметаллами — германием, кремнием и т. п. С учетом влияния электронной конфигурации элементов на свойства соответствующих координационных соединений естественно выделяется несколько групп.

В одну группу очевидно объединяются металлы с электронной конфигурацией инертного газа ns^2np^6 , например щелочные и щелочноземельные, Be^{II} , Mg^{II} , Al^{III} , Sc^{III} , лантаниды и актиниды в состоянии окисления +3, Ti^{IV} , Zr^{IV} , V^{V} , Nb^{V} , Cr^{VI} , Mo^{VI} , Mn^{VII} , Re^{VII} , Os^{VIII} , Ru^{VIII} и др. Для них характерно образование наиболее прочных соединений с кислород- и фторсодержащими лигандами.

Другие металлы с конфигурацией электронной оболочки инертного газа, т. е. $(n-1) d^{10}$, где $n = 4, 5$ или 6 (например, Ag^{I} , Cu^{I} , Au^{I} , Zn^{II} , Cd^{II} и др.) проявляют наибольшую тенденцию к координации с азотсодержащими лигандами.

Большая группа комплексообразователей включает атомы или ионы металлов, имеющих не полностью заполненные d -орбитали. В эту группу попадают переходные металлы с большим ассортиментом состояний окисления. Они образуют комплексы как с кислород-, азотсодержащими лигандами, так и с лигандами, содержащими серу, фосфор и атомы других элементов.

Классификация по заряду внутренней координационной сферы известна с 1970-х гг., а результаты обобщены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

**Координационные соединения с центральными атомами
разного заряда**

Заряд центрального атома	Примеры комплексов
<i>Центральный атом — металл</i>	
Положительный	$\text{H}[\text{Au}^{3+}\text{Cl}_4]$, $\text{K}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$
Нейтральный	$[\text{Ni}^0(\text{CO})_4]$, $\text{K}_4[\text{Ni}^0(\text{CN})_4]$
Отрицательный	$\text{Na}[\text{Co}^{-1}(\text{CO})_4]$
<i>Центральный атом — неметалл</i>	
Положительный	$\text{H}_2[\text{Si}^{+4}\text{F}_6]$, $\text{K}[\text{Br}^{+3}\text{F}_4]$, $\text{Cs}[\text{Cl}^{+3}\text{F}_4]$, $\text{H}[\text{B}^{+3}\text{F}_4]$
Нейтральный	$[\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]$, $[\text{Kr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_6]$
Отрицательный	$\text{K}[\text{J}^{-1}(\text{J}_2)_3]$, $[\text{N}^{-3}\text{H}_4]^+$

2.2. Классификация по устойчивости комплексов

Относительно прочные комплексные соединения образуются при сочетании солей металлов с почти недиссоциированными органическими или неорганическими лигандами, содержащими гетероатомы с донорной функцией (например, атомы O, N, S, P, As и т. д.). Это и многочисленные аммиакаты, и соединения с алкилпроизводными арсина, фосфина, и многочисленные комплексные производные тиоэфиров, тиоспиртов (например, $[(\text{NH}_2)_2\text{CS})_4\text{Pt}] \text{Cl}_2$). Однако известны также так называемые *двойные соли*. Это комплексные соединения, которые формально можно представить как продукты взаимодействия двух солей, но при обработке растворителями (например, водой) легко распадающиеся на составляющие ионы. $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — сульфат алюминия-калия, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ — сульфат диаммония-железа(II), $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ — метасиликат алюминия-лития, $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$ — хлорид-гипохлорит кальция, $\text{Na}_3\text{CO}_3(\text{HCO}_3)$ — гидрокарбонат-карбонат натрия, $\text{Na}_2\text{IO}_3(\text{NO}_3)$ — нитрат-иодат натрия).

Так, в кристаллах соли общего состава $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{VOSO}_4$ первая координационная сфера иона V^{IV} представляет собой искаженный октаэдр. Иначе говоря, выполняются 1, 2 и 3 условия дефиниции, хотя дополнительный признак — условие стабильности остается под вопросом из-за трудностей с установлением первичного геометрического строения комплекса после его внесения в раствор и до трансформации, вероятно, за счет быстро протекающей реакции замещения лигандов на молекулы воды, что в конечном итоге приводит к формированию акваиона V^{IV} .

Приведенная классификация, безусловно, не полна и в определенной мере условна, так как в последние десятилетия синтезировано настолько много комплексных соединений с лигандами разнообразных типов, что любые классификации быстро устаревают. Однако в представленную здесь систему входят традиционные классы соединений.

2.3. Классификация по типу координируемых лигандов

В настоящее время эта классификация наиболее распространена, хотя применима преимущественно для тех координационных соединений, внутренняя сфера которых состоит из одинаковых лигандов. Тем не менее, она позволяет объединить соединения в определенные группы по общности методов синтеза и близости некоторых физико-химических свойств.

Ацидокомплексы. Это общее название галогенидных и псевдогалогенидных, нитратных, нитритных, ацетатных, оксалатных и других комплексов, в которых в качестве лигандов выступают анионы

органических и неорганических кислот. Это большой класс соединений, впрочем для большинства из них имеется своя специфика по способам получения, устойчивости и реакциям. По ним имеется обширная обзорная литература, в которой рассматриваются самые разные стороны комплексообразования и свойств соединений. Отметим, что подобные комплексы имеют не очень высокие константы устойчивости, что определяет легкость их превращений.

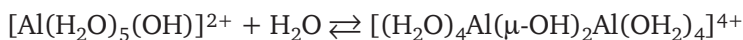
Аквакомплексы. Аквакомплексами являются ионы или молекулы, в которых лигандами служат одна или несколько молекул воды. Различают аквакомплексы катионного (например, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$) и анионного типа (например, $\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$), а также комплексы — неэлектролиты (например, $[\text{PtCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$). Они во многих случаях легко образуются в водных растворах из других координационных соединений при внутрисферном замещении, гидратации катионов, а также присоединении молекул H_2O . В последнем случае КЧ центрального атома может повыситься, например, в результате присоединения к анионам $[\text{AuCl}_4]^-$ или $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ двух молекул воды.

В водных растворах солей многие ионы, прежде всего, непременных металлов и переходных металлов первого ряда существуют в виде акваионов (например, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $\text{M} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Ti}$ и др.). Молекулы воды обычно связаны с центральным атомом металла через атом кислорода. При кристаллизации таких солей из водных растворов молекулы воды остаются связанными с металлом $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. К аквакомплексам относятся многие кристаллогидраты, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (иначе — $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ (иначе — $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Именно факт вхождения молекул воды во внутреннюю координационную сферу является причиной того, что попытки термической дегидратации многих гидратов зачастую приводят к их гидролизу.

У некоторых кристаллогидратов молекулы воды распределяются между внутренней и внешней сферами. Например, пентагидрат сульфата меди(II) и гептагидрат сульфата никеля(II) содержат аквакомплексы — катион тетрааквамеди(II) и катион гексаакваникеля(II) и слабо связанную внешнесферную молекулу воды, которая объединяет катионы и анионы посредством водородных связей, хотя обычно принимаемые химические формулы (они всегда представляются собой только уравнения материального баланса) таковы: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Гидроксиокомплексы. Это комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов гидроксил-ионы OH^- . Гидроксиокомплексы образуются из аквакомплексов при протолизе:





либо при растворении амфотерных гидроксидов в водных растворах гидроксидов щелочных металлов.

Аммины и аммиакаты. Это комплексные соединения, в которых в качестве лигандов выступает одна или несколько молекул NH_3 . Именно при их исследовании были достигнуты основные успехи в понимании вопроса о координации (см. п. 1.5). Если реализуется связь с центральным атомом через атом N, соответствующие комплексы называют *амминами*; если же молекулы NH_3 находятся во внешней координационной сфере, то говорят об *аммиакатах*.

Различают аммины анионного типа (например $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$), катионного (например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$) и комплексы-неэлектролиты (например $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$). В зависимости от числа молекул координированного NH_3 аммины часто подразделяют на моно-, ди-, три-, тетра-, пента- и гексаммины.

Координационные соединения с библигандами. Считается, что некоторые соединения металлов (Ca, Sr, Ba, Fe, Co, PЗЭ и др. так называемые *микроэлементы*) могут составить отдельную группу комплексов, причем классификационным признаком в данном случае служит их существование в биологических объектах либо использование в качестве лекарственных препаратов.

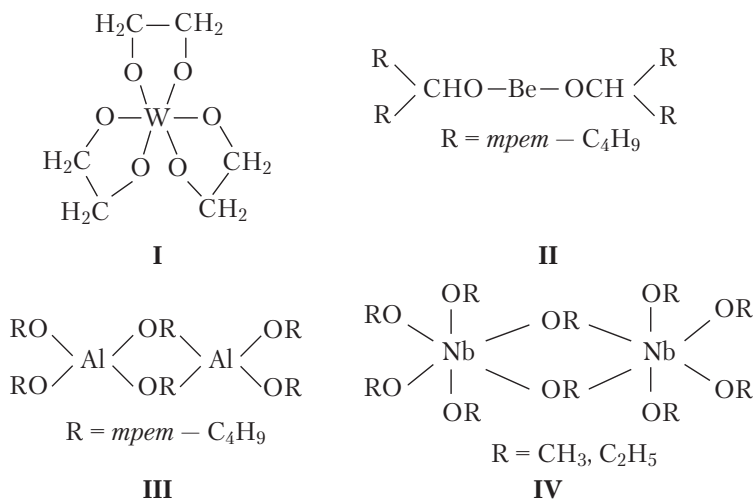
Сверхкомплексы — продукты сочетания координационных соединений между собой или координационных соединений с молекулами «простых» соединений. Например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

2.4. Классификация по специфике строения

Эта классификация предполагает подразделение комплексов на группы, объединенные по специфичному строению: это — алкоголяты, β-дикетонаты, хелаты, комплексы с криптандами, краун-эфирами, изополи- или гетерополисоединения и многоядерные комплексы, в т. ч. кластеры (в них в качестве центрального атома выступает многоатомная группировка, обрамленная лигандами).

Алкоголяты металлов. Это продукты замещения атома водорода в молекуле спирта на металл (М). В случае *одноатомных спиртов* общая формула алкоголятов $\text{M}(\text{OR})_n$, где n — состояние окисления металла (например, NaOCH_3 , NaOC_2H_5 , LiOCH_3 , LiOC_2H_5 , LiOC_4H_9 -*трет*, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо})_3$, TiOC_2H_5 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-н})_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо})_4$, $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$).

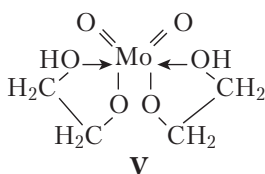
Производные металлов III—VIII групп и спиртов (начиная с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), а также M^1OR -*трет* — мономеры (соединения I, II) или олигомеры (комплексы III, IV); хорошо растворимы в неполярных растворителях, плохо — в спиртах; растворы не проводят ток.



Большинство алкоголятов элементов середины периодической системы сочетают свойства ионных и молекулярных соединений. Все алкоголяты очень гигроскопичны.

При взаимодействии двух различных алкоголятов в растворе или расплаве образуются биметаллические алкоголяты, для которых более характерны свойства молекулярных соединений, чем для компонентов, образующих их. Комплексообразование алкоголятов с галогенидами металлов приводит к алкоксогалогенидам — $M(OR)_nHal_m$.

Среди алкоголятов встречаются также хелаты с неполностью замещенными группами OH в исходном спирте (например, формула V). (В нашей стране большой цикл исследований алкоголятов выполнен Н. Я. Туровой и А. В. Новоселовой¹).

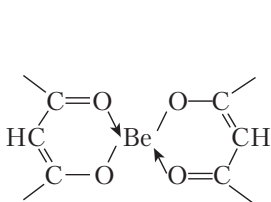


Хелаты — это координационные соединения, в которых центральный атом связан одновременно с двумя или более донорными атомами лиганда, в результате чего замыкается один или несколько гетероциклов. Образование хелатов — характерная особенность металлов в разных состояниях окисления, причем элементы главных групп Периодической системы в качестве комплексообразователей в хелатах проявляют высшие состояния окисления.

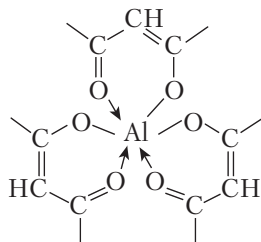
¹ Turova N. Ya., Turevskaya E. P., Kessler V. G., Yanovskaya M. I. The Chemistry of Metal Alkoxides. Boston, Dordrecht, Lnd. : Kluwer Acad. Publ., 2002.

Хелаты, в которых при замыкании хелатного цикла лиганд использует протонсодержащую и нейтральную электронодонорные группы и формально связан с центральным атомом ковалентной и донорно-акцепторной связью, называют *внутрикомплексными* соединениями, например ацетилацетонаты.

Бидентатные лиганды занимают во внутренней сфере хелата два координационных места (соединения VI, VII). Примеры других бидентатных лигандов: этиленгликоль (VIII), α -пиколиновая кислота (IX).

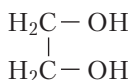


VI

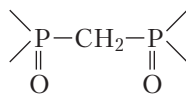


VII

Триденатный лиганд, например триаминопропан, может занимать во внутренней сфере как три, так и два координационных места или даже координироваться моноденатно. Аналогично тетра-, пента- и гексаденатные лиганды в зависимости от условий проявляют разную денатность. Например, гексаденатный лиганд ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота) по отношению к иону Ca^{2+} является тетраденатным (соединение X).



VIII



IX

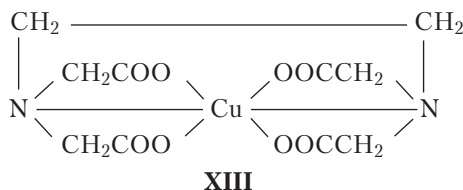
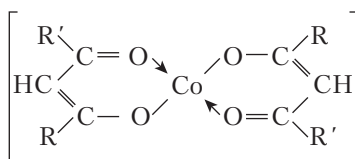
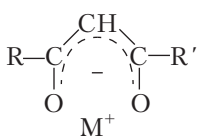
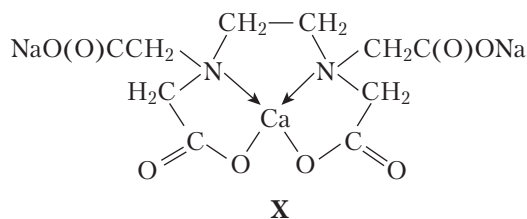
К хелатам с полиденатными лигандами относятся также комплексы краун-эфиров и криптаты.

β -Дикетонаты металлов — соединения металлов с β -дикетоном в енольной форме, характеризующиеся в основном ионной природой связи металл-лиганд.

β -Дикетонаты щелочных металлов (соединение XI) — еноляты. Дикетонаты металлов в состоянии окисления +2 и выше — хелаты общей формулы $[\text{M}^{n+}\text{L}_n]$ (например соединения XII).

Чем слабее выражены кислотные свойства β -дикетона, тем более устойчивы дикетонаты. Они легко полимеризуются в результате образования мостиковых связей с участием атомов кислорода, причем наличие фторированных радикалов R и R' препятствует олигомеризации. При введении в координационную сферу металла

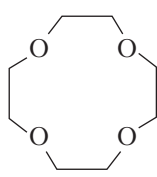
нейтральных лигандов Q — монодентатных (ДМСО, трибутилфосфат, трифенилфосфиноксид, ацетилацетонимин и др.) и бидентатных (фенантролин, дипиридил и др.) реализуется деполимеризация вещества. Устойчивость разнолигандных комплексов тем выше, чем выше донорная активность лиганда Q и чем меньше прочность связи основного лиганда L с центральным атомом (в нашей стране большой цикл исследований β-дикетонатов выполнен Л. И. Мартыненко и соавторами).



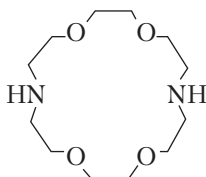
Комплексонаты — это внутрикомплексные соединения различного состава: мооядерные кислые (протонированные) MH_xL , средние (нормальные) ML и гидроксокомплексы $M(OH)_xL$, ди- и полиядерные M_2L и M_nL ; ди- и трикомплексонаты ML_2 , ML_3 . В качестве лигандов выступают так называемые комплексоны, представляющие собой органические соединения, содержащие атомы N, S и (или) P, способные к координации, а также карбоксильные, фосфоновые, фосфонистые и другие группы. При наличии в системе нескольких различных катионов и лигандов возможно существование гетероядерных $M_xM'_yL$, разнолигандных $ML_xL'_y$, и более сложных по составу комплексонатов (например, $M_xM'_yL_mL'_n$), в том числе полимерных. Комплексонаты — весьма устойчивые соединения. Их стабильность объясняется замыканием двух, трех или более хелатных циклов, как, например, в случае комплекса меди с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (XIII).

Известно более 200 комплексонов, и в связи с этим имеет место громадное число синтезированных и потенциально полезных ком-

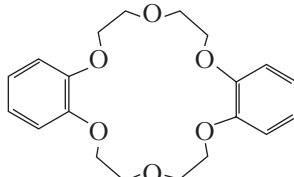
плексонатов. Широко известны производные этилендиаминтетрауксусной кислоты $[(\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2]_2$, соли нитрилотриуксусной кислоты $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$, диэтилентриаминопентауксусной кислоты $\text{HOOCCH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]_2$, а также ряд фосфорилсодержащих комплексонов, например, нитрилотриметилфосфоновая кислота, оксиэтилидендифосфоновая кислота, этилендиаминтетраметиленфосфоновая кислота $[(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{—CH}_2]_2\text{NCH}_2)_2$. Например, комплексонат меди, образующийся при обработке растворов соли Cu^{II} раствором динатриевой соли ЭДТА имеет формулу **XIII**. (В нашей стране большой цикл исследований комплексонатов выполнен Н. М. Дятловой, В. Я. Темкиной¹).



XIV



XV



XVI

Комплексы металлов с краун-эфирами — комплексы органических лигандов, называемых краун-эфирами, с катионами металлов, в основном щелочных и щелочноземельных. Краун-эфиры — макрокотероциклические соединения, содержащие в цикле свыше 11 атомов, из которых не менее 4 — гетероатомы, связанные между собой этиленовыми мостиками; они являются полидентатными лигандами в комплексах с катионами металлов. Химические свойства определяются природой гетероатома и функциональных групп в молекуле. Структура простейшего краун-эфира представлена формулой **XIV**.

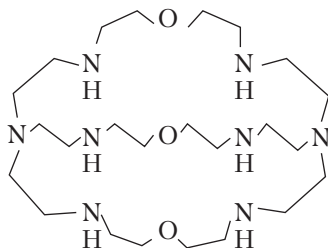
Если один или несколько атомов О заменены атомами N, соответствующие соединения называют аза-краун-эфирами (структура **XV**). Если краун-эфир сконденсирован с одним или несколькими бензольными кольцами (формула **XVI**), его называют бензокраун-эфирами. Известны также краун-соединения, содержащие в цикле гетероатомы S, P, Si, As или др., амидные, сложноэфирные или другие функциональные группы.

В тривиальных названиях краун-эфиров общее число атомов в цикле и число гетероатомов обозначают цифрами, которые ставят соответственно перед и после слова «краун», например 12-краун-4 (формула **XIV**), 1,10-диаза-18-краун-6 (**XV**), дибензо-18-краун-6 (**XVI**).

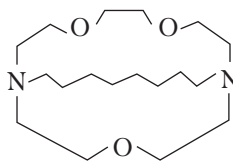
При образовании комплексов катион включается во внутримолекулярную полость краун-эфира и удерживается там благодаря ион-

¹ Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М. : Химия. 1988.

дипольному взаимодействию со всеми гетероатомами. (В нашей стране большой цикл исследований соединений с краун-эфирами выполнен А. Ю. Цивадзе.)



XVII



XVIII

Криптаты — комплексы металлов с так называемыми *криптандами*, являющимися макрогетероциклическими соединениями и состоящими из циклов, содержащих гетероатомы, соединенных между собой этиленовыми мостиками (см., например, формулы XVII, XVIII); сами по себе криптанды являются полидентатными лигандами.

В молекулах криптандов атомами, общими для всех циклов (так называемыми узловыми атомами), могут быть С и N, атомами в циклах — О, S и N. Если узловые атомы в молекуле соединены оксиэтиленовыми цепочками, то в тривиальных названиях криптандов цифрами в квадратных скобках перед словом «криптанд» указывается число эфирных атомов О в каждой цепочке, причем первой указывается наиболее длинная цепь, например соединение формулы XVII называют [3_{NN}. 3_{NN}. 3_{NN}]-криптанд, формулы XVIII — [2.1.С₈]-криптанд [3.2.1]-криптанд. Бензольный фрагмент в мостике обозначают буквой В, число гетероатомов (отличных от О) в цепи — символами этих атомов в нижнем индексе. Если одна из цепей не содержит гетероатомы, то она обозначается символом С_{*n*} (*n* — число атомов С в цепи).

Стабильность криптатов тем выше, чем лучше соответствуют размеры стабилизируемого иона размерам соответствующих полостей в лиганде.

Полиядерные комплексы — соединения, в молекулах которых имеется несколько атомов металлов, окруженных лигандами и связанных друг с другом посредством мостиковых групп.

Число известных полиядерных соединений огромно. Природные и промышленные растворы ионов металлов, как правило, содержат полиядерные соединения. Многие координационные соединения в газовой фазе также считаются полиядерными (например, это касается димера трихлорида алюминия).

Биядерные координационные соединения удобно классифицировать по числу мостиковых групп, связывающих моноядерные фраг-

менты. Например, для кобальта известны соли с биядерными комплексными фрагментами $[(\text{Co}(\text{OH})_5)_2(\mu\text{-O}_2)]$ (подобные комплексы в нашей стране достаточно подробно изучены К. Б. Яцимирским). При одной мостиковой группе связь M—M может быть линейной (плоской), например LM—F—ML , соединения XVIII, XIX, или изогнутой — соединения XX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и XXI. При двух мостиках часто реализуется устойчивый плоский квадрат.

С увеличением числа атомов металлов в полиядерных соединениях число возможных типов структур и их сочетаний увеличивается. Олигомеры с числом атомов металлов $n = 5\text{—}15$ часто имеют глобулярное строение, типичный пример — *изополи-* и *гетерополианионы*.



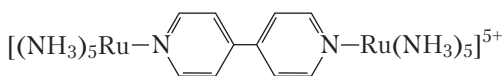
M



M



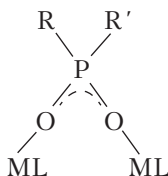
XVIII



XIX



XX



XXI

Изополианионы (ИПА) имеют олигомерную структуру (рис. 2.1), составленную из связанных между собой октаэдров с центральными атомами одного из пяти элементов: V, Nb, Ta, Mo, W (например $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$). ИПА способны образовывать лишь ионы V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mo^{6+} и W^{6+} , с электронной конфигурацией d^0 , с размерами, укладывающимися в интервал ионных радиусов $0,68\text{—}0,78 \text{ \AA}$, и величиной ионного потенциала (Z/r) в интервале $6,4\text{—}8,2 \text{ ед. CGSE/\AA}$.

В структуре типичного изополианиона (ИПА):

- (1) все октаэдры сочленяются друг с другом только по общим ребрам, а при высокой степени полимеризации также и по вершинам;
- (2) ни в одном из октаэдров не могут одновременно присутствовать три концевых атома кислорода;
- (3) в октаэдрах концевые атомы кислорода со связями M=O могут находиться только в *цис*-положении друг к другу;

- (4) ни один атом металла не может быть центром инверсии;
 (5) в ИПА не может быть более трех октаэдров в ряду сочленения по параллельным ребрам;
 (6) в дека-олигомерных ИПА не могут содержаться внутренние пустоты.

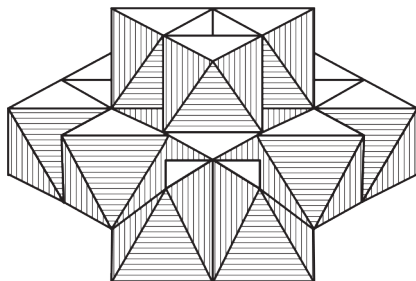


Рис. 2.1. Типичный изополианион ($[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$)

Гетерополианионы (ГПА)¹ — это более сложные, сравнительно с ИПА, и высокосимметричные образования. Примеры ГПА для некоторых гетерополиокислот (ГПК): $[Э^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, $[Э^{n+}M_{12}O_{42}]^{(12-n)-}$, $[Э^{n+}M_6O_{24}]^{(12-n)-}$, где М — W(VI) или Mo(VI), Э — атом-комплексобразователь, так называемый гетероатом. Наиболее часто гетероатомами служат В(III), Р(V), As(V), Si(IV), Ge(IV), Ti(IV), Ce(IV). Известны также ГПА с Э: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Rh, Hf, Ta, Re, Pt, Tl, Ce, Pr, Tb, Th, U, Np, Am, Cm (всего числом более 60), например $AsW_{18}O_{62}^{6-}$, $PO_4Mo_{12}O_{36}^{3-}$.

Важнейшим типом ГПА является так называемая структура Кеггина (рис. 2.2), в центре которой располагается тетраэдр $ЭO_4$, координирующий 4 фрагмента M_3O_{13} с образованием аниона $ЭM_{12}O_{40}^{3-}$ (ГПА типа «1:12»). Фрагменты M_3O_{13} состоят из связанных по ребрам трех октаэдров $\langle MO_6 \rangle$. В структуре Кеггина 4 фрагмента, окружающие тетраэдр $ЭO_4$, имеют 12 общих вершин, то есть 12 общих атомов кислорода, поэтому формула ГПА такова: $ЭM_{12}O_{13 \times 4 - 12} = ЭM_{12}O_{40}$.

Существуют и другие типы ГПА. Так, известны ГПА с плоским расположением октаэдров вокруг центрального октаэдра (структура Андерсона): $ЭO_6V/Nb_{12}O_{32}^{12-}$ ($Э^{4+} = Ni, Mn$), а также с расположением по мотиву архимедовой антипризмы $Э^xO_8W_{10}O_{28}^{(12-x)-}$, $Э = Э^{3+} = Ln$; $Э = Э^{4+} = Zr, Ce, Th, U, Np, Pu$) или икосаэдра $Э^xO_{12}Mo_{12}O_{30}^{(12-x)-}$, $Э = Ce^{3+}$, $Э^{4+} = Zr, Ce, Th, U, Np$, $Э^{5+} = U$.

Итак,

- (1) ГПА имеют структуру, построенную из фрагментов MO_6 ;
- (2) полимерный ГПА имеет строение, стремящееся к сферическому;

¹ Добрынина Н. А. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 4. С. 577.

- (3) размеры ГПА различны для разных полиатомов;
- (4) размеры и строение ГПА, как и ИПА, определяются электростатическим взаимодействием между атомами Э и М, а также соотношением их радиусов;
- (5) центральные атомы Э в ГПА могут иметь различное стереохимическое окружение.

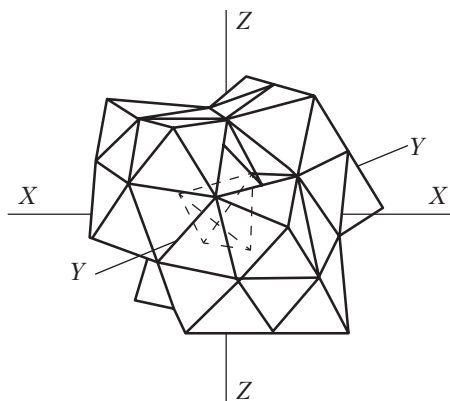
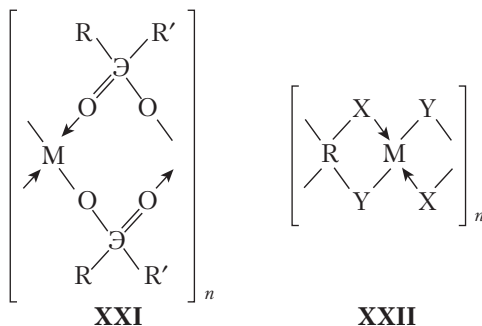


Рис. 2.2. Схематическое представление структуры Кеггина
(пунктиром показан упомянутый в тексте
центрально расположенный тетраэдр)

Большой цикл исследований таких соединений в нашей стране выполнен В. И. Спицыным¹ и его учениками.

Координационные полимеры — высокомолекулярные соединения, основная цепь которых построена из хелатных колец. Известны координационные полимеры почти всех групп Периодической системы. Небольшие размеры катионов переходных металлов в сочетании с большим эффективным зарядом, а также наличие в ряде случаев незаполненных *d*-орбиталей обеспечивают довольно прочную связь металла с донорными группами лиганда в таких соединениях.



¹ Мартыненко Л.И., Киселев Ю.М. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47 (4). С. 523; Киселев Ю. М. // Радиохимия. 2007. Т. 49 (3). С. 286.

По строению основных цепей различают координационные полимеры с элементоорганическими (XXI) и основными неорганическими (XXII) цепями.

Большинство таких координационных полимеров — неплавкие, труднорастворимые или нерастворимые вещества. Полимеры, в которых связь металл—лиганд осуществляется через атом кислорода, образуют дикетоны, тетракетоны, диальдегиды, нафтазариновые и другие соединения.

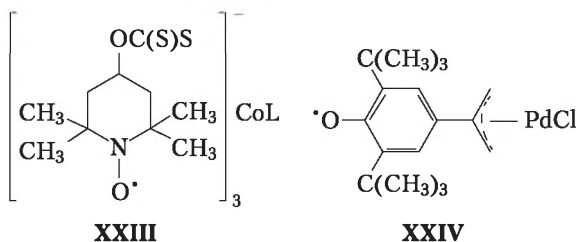
Кластерные соединения¹. Такие соединения характеризуются наличием в структуре двух или нескольких непосредственно связанных атомов одного и того же элемента (металла). Они характерны как для переходных, так и для многих непереходных металлов. Известны гомометаллические кластеры, остов которых состоит из атомов одного металла, и гетерометаллические кластеры, содержащие в остове атомы двух, трех и более металлов. Металлический остов в молекулах кластеров покрыт плотным слоем лигандов, как концевых, так и мостиковых. Лигандами могут быть отдельные атомы (H, Cl, Br, I, Se и др.), группы атомов или молекулы (CO, NO, олефины, арены и др.).

2.5. Классификация по характеру связывания

Выделяют комплексы металлов с органическими радикалами в качестве лигандов, комплексы переходных металлов с σ -связью металл-углерод, а также π -комплексы — соединения с π -группировками в роли лигандов. Например, к последним относится соль Цейзе $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$. К тому же типу относятся карбонильные, нитрозильные и т. п. комплексы, а также комплексы с олефинами, циклопентадиеном, ацетиленом, порфиринами, бензолом и т. д.

Комплексы металлов с лигандами-радикалами. Такие комплексы содержат в координационной сфере металла свободные радикалы. Наиболее известны комплексы с пространственно-затрудненными нитроксильными, феноксильными и семихиноновыми лигандами. По типу связи металл-лиганд выделяют две основные группы. К первой относятся комплексы, в которых металл непосредственно не взаимодействует с радикальным центром и связь металла с лигандом осуществляется σ - или π -связями, а также с участием неподеленных электронных пар. К этой группе относятся соединения с нитроксильными и феноксильными лигандами, содержащими функциональные группы, такие как азометиновая, ксантогенатная, дипиридилная, β -дикетонатная, аллильная, порфириновая и др.

¹ См., например: Губин С. П. Химия кластеров. М. : Наука. 1987.



Ко второй группе относятся комплексы, в которых связь металл — лиганд осуществляется взаимодействием орбитали радикального центра с вакантными орбиталями атома металла, например, относительно неустойчивые комплексы нитроксильных радикалов с кислотами Льюиса (XXIII). К этой группе относятся также орто-семихиноновые системы, которые в зависимости от природы металла и его лигандного окружения могут находиться в виде ионных пар (XXIV), феноксильных радикалов, в которых возможна миграция металлоорганического фрагмента между атомами О лиганда, хелатных комплексов, в которых атом металла связан с атомами О лиганда тремя электронами, и комплексов со свободной валентностью на атоме металла.

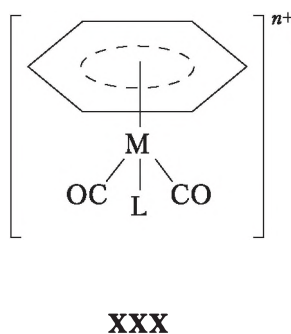
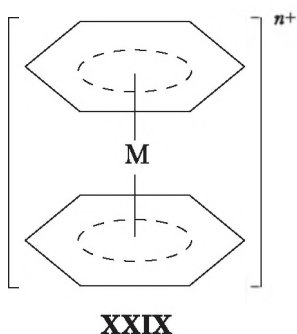
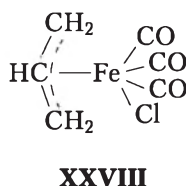
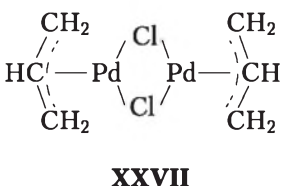
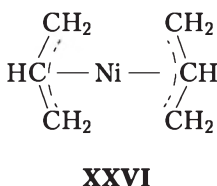
Комплексы переходных металлов с σ-связью металл—углерод. Комплексы данного типа известны для большинства переходных металлов. Среди них различают соединения следующих типов: 1) MR_n , где R — углеводородный лиганд, например $Ti(CH_2C_6H_5)_4$, $W(CH_3)_6$; 2) MR_nX_m , где X — ацидолиганд (остаток кислоты), например $Ti(CH_3)Cl_3$, $W(C_6H_5)Cl_5$; 3) комплексы, содержащие помимо радикалов R, еще и так называемые стабилизирующие лиганды (циклопентадиенил, CO, фосфины и др.) и циклометаллированные системы, например $Mo(C_5H_5XCO)_3CH_3$, *транс*- $Pt(PPh_3)_2(Ph)_2$.

*Ферроцен*¹. Это типичный представитель класса металлоценов, соединение, в котором центральный атом образует единую связь со всей π-электронной системой лиганда (аналогично другим π-комплексам). Считается, что образование этой молекулы возможно в связи с наличием донорно-акцепторного взаимодействия между циклопентадиеном и ионами железа, причем донором электронных пар являются циклопентадиенил-ионы (предоставляют по три пары π-электронов), а их акцептором служат sp^3d^2 -гибридные орбитали Fe(II) (XXV).

В кристаллическом состоянии молекула ферроцена находится в заторможенной антипризматической конформации; в газовой фазе может существовать в заслоненной конформации.

¹ Впервые получен в 1951 г. Р. Б. Вудвордом (лауреат Нобелевской премии по химии).

Аллильные комплексы переходных металлов. В π -аллильных комплексах металл связан со всеми тремя атомами углерода лиганда, имеющего делокализованную систему π -электронов; считается, что π -аллильный лиганд бидентатен. Существуют также σ -аллильные производные, в которых металл связан только с α -углеродным атомом аллильной группы. Такие соединения — частный случай комплексов переходных металлов с σ -связью металл — углерод.



Основные типы аллильных комплексов:

1) гомолигандные, содержащие в молекуле только аллильные группы, например, бис-(η -аллил)-никель (XXVI) (такие комплексы известны для большинства переходных металлов);

2) мономерные и димерные аллилметалл-галогениды, наиболее характерные для Pd и Ni, например, ди- μ -хлоро-бис-(η -аллил) палладий (XXVII);

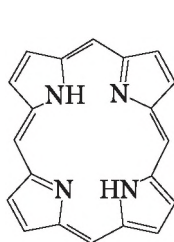
3) аллилкарбонилметаллаты, образуемые главным образом Mo, W, Mn, Fe, Co, например, η -аллил(трикарбонил)хлор-железо (XXVIII).

Получен, кроме того, ряд комплексов, содержащих, помимо π -аллильного, цикlopentadiенильные, диеновые, ареновые и другие органические лиганды.

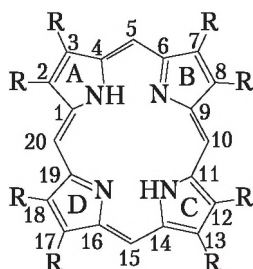
Ареновые комплексы переходных металлов. π -Комплексы, содержащие одно или два ароматических кольца (Ar) в качестве трехдентатных нейтральных шестиэлектронных донорных лигандов, известны для всех переходных металлов IV—VIII групп. Существуют гомолигандные диареновые соединения (XXIX) и многочисленные гетеролигандные моноареновые соединения (например, XXX), в т. ч. сэндвичевые (например, XXIX). Известны также: $[(Ar)V(CO)_4]^+PF_6^-$, $[(Ar)_2MP(CH_3)_3]$ ($M = Zr, Hf$), мостиковые димерные соединения $[(Ar)MCl_2]$; ($M = Ru, Os$) и др. Ареновыми лигандами служат бензол и его производные, полиядерные ароматические соединения. При координации с металлом ароматические кольца почти всегда сохраняют плоское строение.

Ацетиленовые комплексы переходных металлов. Это π -комплексы, содержащие в качестве лиганда ацетилен или его производные. Атом металла и лиганды связываются за счет донорно-акцепторной связи. Координированный ацетилен имеет искаженную *цис*-конфигурацию (заместители повернуты в сторону от атома металла). Связь C—C в комплексе длиннее, чем в свободном ацетилене. Степень искажения молекулы ацетилена при координации с металлом тем больше, чем значительнее вклад дативной компоненты в связь металл — ацетилен. В комплексах Pt(II), Pd(II), Cu(I), Ag(I) и Au(I) тройная связь слабо искажена, в комплексах металлов V—VIII групп, находящихся в низших степенях окисления (0, +1), существенно. Молекула ацетилена может координироваться одновременно с двумя атомами металла, образуя мостик между ними.

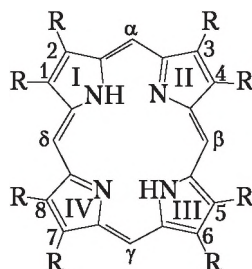
Комплексы с порфиринами. Порфирины — природные макрогетероциклические пигменты (XXXI), содержащие в молекуле цикл порфина. Атомы C в порфинах нумеруют согласно номенклатурам IUPAC (XXXIIa) или Фишера (XXXIIb). Четыре атома C (5, 10, 15 и 20 в формуле XXXIIa), связывающие пиррольные циклы, называют мезо-углеродными. Число изомеров положения для порфиринов определяется количеством заместителей и их расположением в молекуле. Наиболее важными считаются гемоглобин (ферропротопорфирин) и гидрированный металлопорфирин — хлорофилл.



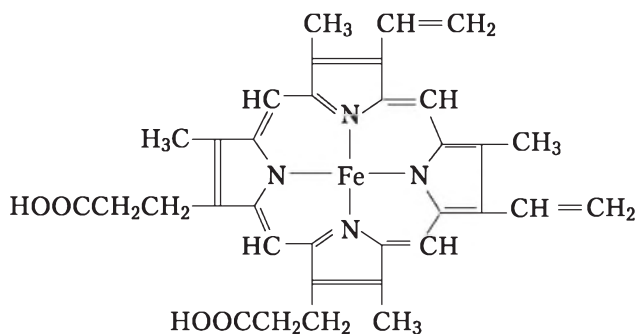
XXXI



XXXIIa



XXXIIb

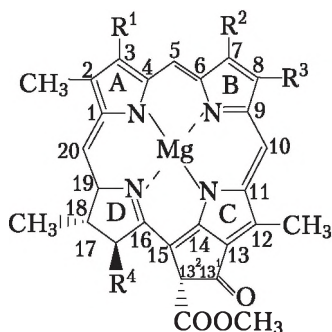


XXXIII

Гемоглобин — основной белок дыхательного цикла, участвующий в переносе O_2 от органов дыхания к тканям, а в обратном направлении — CO_2 . Содержится в эритроцитах крови почти всех позвоночных и гемолимфе большинства беспозвоночных животных. Гемоглобин позвоночных состоит из четырех попарно идентичных субъединиц (их обозначают греческими буквами; теми же буквами обозначают входящие в состав субъединиц полипептидные цепи, а также гены, кодирующие эти цепи). Каждая субъединица имеет белковую глобиновую часть, состоящую из 140—160 аминокислотных остатков, с которой нековалентно связан гем-ферропротопорфирин (XXXIII).

Хлорофиллы — природные макрогетероциклические пигменты, участвующие в процессе фотосинтеза. Выделено и структурно охарактеризовано свыше 50 различных хлорофиллов. Их разделяют на четыре группы, различающихся не столько способом координации атомов магния, сколько разной организацией протяженных лигандов.

«Родственные» порфириноподобные лиганды показаны на рис. 2.3, составленном Ю. Г. Горбуновой.



Хлорофилл *a*: $R^1=CH=CH_2$, $R^2=CH_3$, $R^3=C_2H_5$, $R^4=CH_2CH_2C(O)Y$

Хлорофилл *b*: $R^1=CH=CH_2$, $R^2=CHO$, $R^3=C_2H_5$, $R^4=CH_2CH_2C(O)Y$

Хлорофилл *d*: $R^1=CHO$, $R^2=CH_3$, $R^3=C_2H_5$, $R^4=CH_2CH_2C(O)Y$

XXXIV

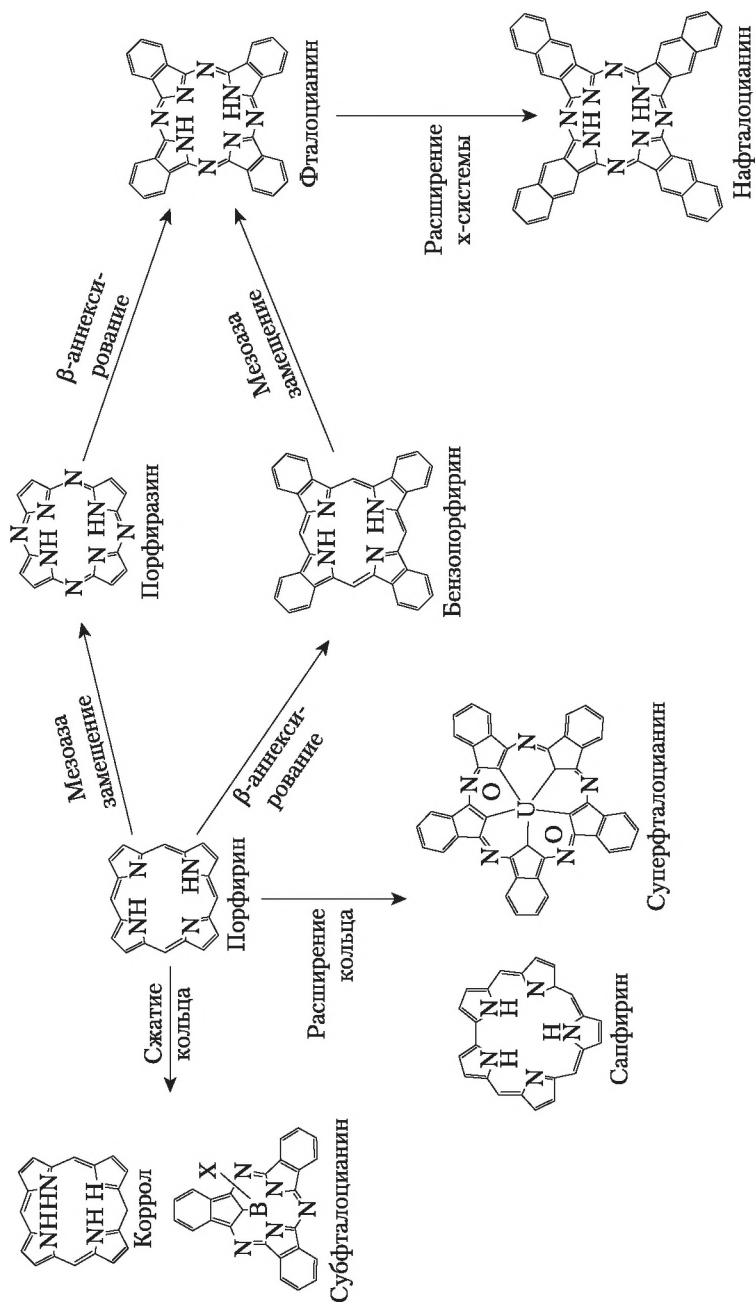


Рис. 2.3. Семейство порфириноподобных лигандов, способных давать комплексные соединения со связью М—N

Карбонильные комплексы. Комплексные соединения с оксидом углерода (II) в качестве лиганда называют карбонильными. Известны для большинства переходных металлов, изучены карбонилы металлов VI—VIII групп. Металл в таких комплексах, как правило, имеет весьма низкое состояние окисления (+1, 0, -1, -2). В молекулах карбонилы металлов молекулы CO связаны с атомом металла через атомы C: электронная пара от атома C передается атому металла, образуя σ -связь, а d -электроны металла переходят на вакантные разрыхляющие π^* -орбитали CO (π -связь). За редким исключением металл координирует такое число групп CO, чтобы его электронная оболочка достраивалась до оболочки стоящего за ним благородного газа. При этом принимают, что CO является донором двух электронов, а металл находится в нулевой степени окисления (в нейтральных карбонилах металлов).

Карбонилы могут быть одноядерными (содержат 1 атом металла — например $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$), и многоядерными (например $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$). В многоядерных карбонилах металлов (карбонильных кластерах) атомы металла (или металлов) связаны между собой непосредственно и во многих случаях также с помощью мостиковых групп CO. Существуют ионные карбонилы карбонилметаллат-анионы, например $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^-$, и карбонилметалл-катионы, например, $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$. Различают гомолигандные карбонилы, содержащие в качестве лигандов только группы CO, и гетеролигандные (например, карбонилгидриды, карбонилгалогениды), которые фактически являются продуктами замещения части групп CO в гомолигандных карбонилах металлов на другие лиганды.

Изонитрильные комплексы переходных металлов (изоцианидные комплексы). В этих комплексах лигандами являются молекулы изонитрила (изоцианида) RNC . Связь M—L может быть представлена с помощью резонансных структур: $^-\text{M—C}\equiv^+\text{NR} \rightleftharpoons \text{M}=\text{C}=\text{NR}$. Изонитрил как лиганд — σ -донор средней силы и сильный π -акцептор. По свойствам изонитрильные комплексы сходны с карбонилами металлов. Подобно CO, изонитрил стабилизирует металл в низших степенях окисления, образует мостики между атомами металла. В этих комплексах связь M—C значительно короче ординарной, например, в $[\text{Co}(\text{CNCH}_3)_5]\text{ClO}_4$ ее длина равна 0,187 нм (длина ординарной связи 0,215 нм). Терминальный изонитрильный лиганд, как правило, линейен, мостиковый — изогнут. Молекула изонитрила может связывать 2, 3 и даже 5 атомов металла, при этом возможны различные типы координации.

2.6. Внутриккомплексные соединения

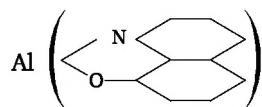
Внутриккомплексные соединения (ВКС) обычно образуются ионами металла и внутрисферными заместителями (чаще всего органическими), присоединенными к центральному атому одновременно как

за счет «главной», так и «побочной» валентностей, и не содержат других групп. К ВКС обычно относят гетероциклические производные, а именно: хелаты, комплексоны, циклические комплексы металлов с полидентатными лигандами, в которых центральный атом входит в один или одновременно в несколько циклов, порфирины и др.

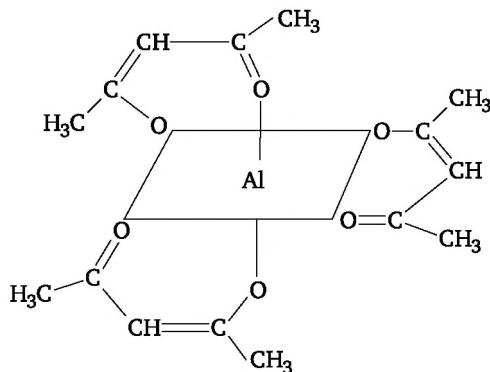
Лиганды, участвующие в ВКС, обязательно содержат (1) водородсодержащие группы, способные к образованию соответствующих связей (это $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $=\text{NOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}$, $-\text{NHR}$ и др.); (2) донорные группы, содержащие свободную пару электронов, способную к донированию ц. а., это: незамещенная ($-\text{NH}_2$) и замещенные аминогруппы, оксимная $=\text{NOH}$ группа, спиртовый гидроксил, карбонильная группа $=\text{CO}$, тиоэфирная и др.

К примеру, комплексы кобальта с этилендиамином $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ или оксалатом $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ не являются ВКС, хотя в них и существуют гетероциклы, так как лиганды связаны с ц. а. $\{\text{Co}(\text{III})\}$ только за счет главной (ох) или только за счет побочной (en) валентностей. Напротив, типичные ВКС образуют аминокислоты, например гликоколь $\text{NH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$, который содержит два типа групп: $-\text{NH}_2$ -группу, обладающую донорной функцией, и $-\text{COOH}$ -группу, дающую связь путем замещения атома водорода на металл.

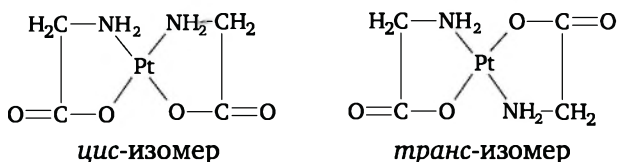
(1) ВКС часто образуются ионами металла, у которых КЧ в два раза больше его заряда (например, для следующих центральных атомов с КЧ = 4, это $\text{Be}(\text{II})$ или $\text{Ni}(\text{II})$, и с КЧ = 6, это $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{III})$ типа:



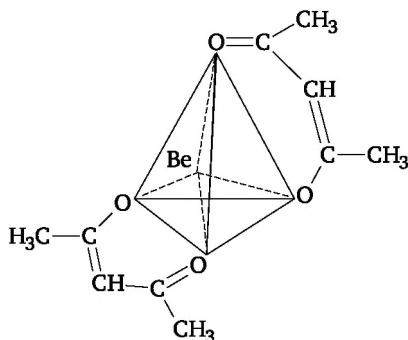
Так как ВКС являются циклическими, то комплексы с $\text{КЧ}_{\text{ца}} = 6$ имеют близкое к октаэдрическому (или даже правильное октаэдрическое) ближнее координационное окружение, как это наблюдается для ацетилацетоната алюминия:



То же и для $K\text{Ч}_{\text{ца}} = 4$, в комплексах платины с аминокислотами (донорные атомы находятся в вершинах квадратного полиэдра):



или бериллия в ацетилацетонате (здесь донорные атомы располагаются по вершинам тетраэдра):



(2) Для ВКС возможна оптическая или геометрическая изомерия (к сожалению, для ВКС разделение на антиподы затруднено, так как они часто не являются электролитами).

(3) В узлах кристаллической решетки ВКС находятся не ионы, а молекулы, что придает им заметную специфику: они плохо растворимы в воде и растворимы в органических растворителях, обладают высокой упругостью пара при невысоких температурах и для них характерны относительно низкие температуры плавления и сублимации.

Контрольные вопросы и задания

1. Назовите типы классификаций комплексных соединений, объясните различия между ними, а также поясните целесообразность их использования.

2. Определите основной вклад, который внес А. Вернер в координационную теорию. Опишите научную и практическую значимость координационных соединений.

3. В пособии сделана попытка классификации координационных соединений по разным признакам. Какие классификации еще известны?

4. Ю. Н. Кукушкин пишет: «Кластерные соединения рассматривают как особый класс координационных соединений. Некоторый парадокс заключается в том, что координационная теория Вернера, по существу, к ним неприменима». Как понимать это заключение?

5. В кристаллохимии в последнее время используют понятие о полиэдрах Вороного — Дирихле (ВД). Для центрального атома А полиэдром ВД называют выпуклый многогранник, ограниченный плоскостями, которые проведены через середины отрезков, связывающих этот атом с его соседями, перпендикулярно этим отрезкам. Опишите полиэдр ВД для правильного октаэдра.

6. Из кристаллохимии известно, что каждому кристаллографически неэквивалентному атому соответствует свой полиэдр ВД, а структуру кристалла в целом можно рассматривать как совокупность всех полиэдров ВД, соприкасающихся гранями и полностью заполняющих все пространство кристалла. Совпадает ли понятие о полиэдрах ВД с понятием об элементарных ячейках, совокупность которых также полностью заполняет пространство кристалла?

7. Межатомные взаимодействия А—Х в полиэдрах ВД характеризуют площадями общей грани (S_i) полиэдров ВД соседних атомов А и X_i , телесным углом (Ω_i), под которым общая грань полиэдров ВД атомов видна из точки, отвечающей положению ядра любого из них, а также объемом бипирамиды (V_i), в основании которой лежит общая грань полиэдров ВД атомов А и X_i , а ядра атомов находятся в апикальных позициях этой бипирамиды. Определите телесные углы Ω (А— X_i) для каждой из связей в квадратном комплексе AX_4 с четырьмя одинаковыми расстояниями А—Х, если все связи А—Х_і равноценны.

Упражнения

2.1. Опишите получение устойчивых гексамминов на примере соединения Ni(II).

2.2. Определенный интерес представляют комплексные соединения с насыщенными углеводородами. Первым соединением такого типа была так называемая соль Цейзе состава $KCl \cdot PtCl_2 \cdot C_2H_4 \cdot H_2O$ (комплекс $K[(C_2H_4)PtCl_3] \cdot H_2O$), полученная в 1827 г. при нагревании $PtCl_4$ со спиртом с последующим добавлением хлорида калия. Как еще можно синтезировать эту соль?

2.3. Опишите условия, при которых можно получить $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

2.4. Известно, что группа NO_2^- удерживается в составе пентаминового радикала более прочно, чем NO_3^- или Cl^- . Можно ли заменить внутрикомплексно связанный хлор группами NO_2^- или NO_3^- в соединении $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$?

2.5. Хлорпентаммины на первой стадии аминирования часто образуются в том случае, когда ожидается образование инертных комплексов. Опишите условия, при которых можно получить $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$, широко используемый в технологии для отделения родия от других платиновых металлов.

2.6. При действии на раствор $CoCl_2$ аммиака, большого избытка карбоната аммония и просасывая воздух через раствор из него кристаллизуются ромбические таблички карминового цвета валового состава $CoCO_3Cl \cdot 4NH_3$. Молярная электропроводность $\mu \approx 96 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ при $V = 1024 \text{ л}$ и $t = 25^\circ\text{C}$. Предложите химические препаративные методы установления состава внутренней координационной сферы этой соли.

2.7. Как известно, группа NO_2^- стремится вступить в «неионогенное сочетание» с кобальтом. Предположите состав продукта, если на $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$ X подействовать раствором нитрита натрия в азотнокислом растворе (этот продукт сыграл важную роль в развитии химии комплексных соединений; получен С. М. Иоргенсеном в 1894 г.).

2.8. Что произойдет при перекристаллизации $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$ из уксуснокислого раствора?

2.9. Еще в 1875 г. Гиббсом были получены комплексы такого же валового состава $\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{NH}_3$, как и известного для так называемой флавосоли. Однако их свойства различались, по крайней мере, по окраске и растворимости. Так как они имеют винно-желтый цвет, они получили название кроцеосолей. Существует несколько методов получения этих солей, в частности, путем окисления водного раствора CoCl_2 в присутствии стехиометрических количеств NH_3 , NH_4Cl и NaNO_2 , а также по реакции $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_3)_2 + \text{NaNO}_2 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{NH}_3 \uparrow$ при нагревании. Что произойдет (1) при действии NaNO_2 на $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ в присутствии уксусной кислоты? (2) при действии NaNO_2 на $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$? (3) при действии NaNO_2 на $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_3)_2$?

2.10. В соответствии с рациональной номенклатурой назовите следующие комплексы: $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$, $[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_7\text{H}_7)]^+$.

2.11. Дайте описание так называемых «внутрикомплексных соединений». Чем они отличаются от прочих «циклических» комплексов?

Раздел II

МОДЕЛИ

ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

В КООРДИНАЦИОННЫХ

СОЕДИНЕНИЯХ

Прежде чем проводить дальнейшее рассмотрение, констатируем наличие различных теоретических моделей, появившихся в разное время и используемых при описании химической связи. Некоторые из них считаются современными (это касается прежде всего квантово-механических моделей), а некоторые — устаревшими, хотя ими до сих пор и пользуются.

Все это обусловлено особенностями естественно-научного мышления. Имеется в виду тот факт, что экспериментатор на основании наблюдаемых фактов и их предварительного обобщения составляет некую теоретическую модель, которую затем пытается подтвердить или опровергнуть также по данным опыта. В случае согласия упомянутой модели с фактами, которые не привлекались для вывода первичного умозаключения, исследователь делает более общий вывод, составляет новую более общую модель, а также список следствий, которые он и пытается подтвердить или опровергнуть. Однако первичная идея может приобретать самостоятельную жизнь в рамках своей применимости.

Проследим логику развития научной мысли в области теории координационной связи.

Прежде всего отметим, что существует по крайней мере три общих подхода для описания свойств координационных соединений. Первый основан на представлениях об ионности и ковалентности (ионно-ковалентная модель) или на электростатических теориях. Второй базируется на классической теории химического строения, включая теорию Вернера. Третий подход — исключительно квантово-механический. У всех этих подходов имеется та или иная экспериментальная база.

Заметим, что практически одновременно (в короткий промежуток времени) появились координационная теория Вернера, теория «планетарного» атома Бора, представления о диссоциации Аррениуса, и все это на фоне электростатических представлений о связи между атомами (отметим здесь имена таких известных ученых, как Дж. Томсон, Дж. Штарк, В. Бильц, В. Ван-Лаар, М. Борн, Ф. Габер и др.).

Одной из фундаментальнейших является так называемая *ионно-ковалентная модель*.

Возникновение модели ионной и ковалентной связи обычно связывают с именами В. Косселя¹ и Дж. Льюиса² (1916). Эти представления возникли практически на базе идей, выразителем которых был Н. Бор, полагавший, что химическая связь возникает за счет наличия, например у двух свободных атомов, электронов, способных образовывать общие орбиты. Химическая связь в метане согласно модели Бора осуществляется четырьмя двухэлектронными орбитами, расположенными по углам тетраэдра, а полярность связи объясняется сдвигом плоскости электронного кольца к одному из атомов.

¹ Kossel W. // Ann. Phys. 1916. B. 49. S. 229—362.

² Lewis G. N. // J. Amer. Chem. Soc. 1916. V. 38. P. 762—785. Trans. Faraday Soc. 1923. V. 19. P. 455—485.

Тема 3

ИОННО-КОВАЛЕНТНЫЕ И ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

3.1. Ионная связь

В модели принимается, что химическая связь обусловлена электростатическим притяжением противоположно заряженных ионов. Полагают, что (1) каждый атом содержит положительно заряженное ядро, не затрагиваемое в химических реакциях; (2) электроны в атоме подразделяются на внешние, валентные (отвечают за химическое взаимодействие и оптические спектры) и внутренние (химически «недеятельные», более прочно связанные с ядром); (3) место элемента в Периодической системе определяется зарядом ядра, причем от элемента к элементу число валентных электронов растет до тех пор, пока не реализуется наиболее стабильная конфигурация (например, октет); (4) на малых атомных расстояниях закон Кулона не действует, так как электрон не только представляет собой электрический заряд, но и обладает магнитными свойствами.

Кроме того, постулируется способность к взаимному проникновению электронных оболочек атомов при образовании соединения, при котором электроны входят в оболочку атомов-партнеров и создают электронные пары. Электронные оболочки могут также стабилизироваться до состояния октета, причем не только за счет полной передачи электронов другому атому (с образованием ионов), но и за счет обобществления электронов без переноса заряда (ковалентная связь).

Современные представления от изложенных отличаются не очень сильно. Так, считается (Степанов Н. Ф., 1990), что ионная связь — такой тип химической связи, для которой характерно перераспределение электронной плотности атомов в молекуле по сравнению со свободными атомами. Вблизи ядра (или группы ядер) электронная плотность оказывается близкой к электронной плотности свободного иона. Электронная плотность способна смещаться от атома с низким потенциалом ионизации к атому с высоким сродством к электрону. Типичные примеры: Na^+Cl^- , Cs^+F^- , $\text{Li}^+(\text{AlF}_4)^-$. Энергия ионной связи в существенной степени определяется кулоновским взаимодействием ионов, причем геометрическая конфигурация

молекул и твердых тел определяется именно такого типа взаимодействием.

Заметим, однако, что, говоря об ионном характере химической связи либо о ее полярности, по умолчанию имеют в виду еще и *степень переноса заряда* между атомами (или *эффективный заряд* δ атома в молекуле). Даже для одного из наиболее ионных кристаллов NaCl подразумевают распределение заряда $\text{Na}^{\delta+}\text{Cl}^{\delta-}$, учитывающее возможность (хотя в данном случае и незначительную) отклонения эффективного заряда от целочисленного.

Обращаем внимание, что степень ионности (ковалентности) в обычном понимании относится только к системам в основном электронном состоянии. При росте колебательного возбуждения и приближении к диссоциационному пределу (этот случай можно записать как $\delta \rightarrow 0$) распределение электронной плотности в бинарных соединениях может отвечать распаду на нейтральные атомы. Ионные комплексы уже в низшем электронном состоянии способны в газовой фазе распадаться на бинарные составляющие ($\text{Li}^+[\text{AlF}_4]^- \rightarrow \text{LiF} + \text{AlF}_3$).

Теория Косселя объясняет образование комплексных соединений даже в том случае, когда в качестве лигандов выступают нейтральные молекулы. В них центры тяжести положительного и отрицательного электричества могут не совпадать¹, образуя так называемые постоянные диполи. К центральному иону притягивается тот конец диполя, на котором преобладает заряд, противоположный заряду центрального иона. Возможна ситуация, при которой в электрическом поле центрального иона диполь индуцируется, что и считается причиной координационной связи. Так, образование аммиакатов по Косселю объясняется взаимодействием между ионами металлов и диполями молекул аммиака. При использовании таких представлений широко применяется понятие о степени окисления и допущается деформация (сжимаемость) ионов.

Электростатическая теория Косселя объяснила огромный экспериментальный материал неорганической химии, позволила предсказать взаимное расположение ионов и расстояния между ними. В «пространстве кристаллов» Коссель высказал также важную идею о существовании постепенного перехода от полярных веществ к ковалентным при увеличении поляризации ионов.

Поляризация ионов. Допущение сжимаемости ионов предполагает возможность их поляризации, за счет воздействия электростатического поля других ионов.

¹ Центром тяжести положительного или отрицательного электричества называется точка, при помещении в которую определенного электрического заряда создается такое же поле, какое создается данным заряженным телом.

В модели ионов, как точечных зарядов, интенсивность создаваемого им электрического поля можно рассчитать по формуле: $E = e/r^2$ (закон Кулона).

Грубо оценим силу кулоновского поля вокруг однозарядного иона, как точечного заряда, на расстоянии 10 \AA от центра массы. По закону Кулона на расстоянии 10 \AA от центра однозарядного иона $E = [4,8 \cdot 10^{-10} \text{ ед. CGSE} / (10 \cdot 10^{-8})^2] \cdot 300 = 14,4 \cdot 10^6 \text{ В/см}$ (300 — коэффициент пересчета от единиц CGSE к В).

Итак, простые расчеты показывают, что вокруг ионов интенсивность поля настолько велика, что при попадании в него другого иона орбиты электронов последнего (полагая электроны как частицы) обязаны смещаться относительно центра тяжести, причем понятно, что возможна деформация орбит только так называемых валентных электронов.

Чем слабее валентные электроны связаны с ядром, тем легче деформируются их орбиты под влиянием внешнего электростатического поля. Поэтому считается, что легче всего поляризуются анионы S^{2-} , Cl^- , Br^- и т. д. Наименее поляризуются многовалентные катионы, имеющие во внешнем электронном слое конфигурацию инертных газов: Be^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} и т. д. Заметно поляризуются также ионы, во внешнем электронном слое которых имеется 18 электронов: Pb^{4+} , Sn^{4+} и т. д.

Здесь полезно напомнить о концепции *поляризации ионов* (Фаянс, 1930-е гг.). Говоря про поляризацию ионов, необходимо иметь в виду, что это в большой мере электронный, а не чисто электростатический эффект, как считал Фаянс. Ионная поляризация — это процесс приобретения ионом электрического дипольного момента \vec{p} под действием электрического поля — \vec{E} . В полярных молекулах эффект проявляется в виде постоянного дипольного момента из-за наличия собственного внутри-молекулярного электрического поля.

Поляризационная модель не учитывает детали строения соединений, так как в ней предполагается представление об атомах как об идеальных шарах. В некоторых частных случаях это согласуется с данными опыта.

Так, нет оснований сомневаться в сферичности электронных оболочек атомов в металлах, где вокруг каждого атома действует ненаправленный и дальнodelствующий кулоновский потенциал. Доказана сферичность ионов в кристаллах щелочных галогенидов (соединений s -элементов). Именно подобные объекты часто используются в качестве модельных при отработке разнообразных физических теорий. Отклонения от сферичности в них настолько

малы, что даже наиболее точные измерения не дают определенного ответа на вопрос об искажении сферической формы ионов. Правда, все это не типично для многих других ионов в соответствующих соединениях. Действительно, твердо установлен факт несферичности, «тетраэдричности» ионов в кристаллах со структурой алмаза или цинковой обманки. Примерно то же можно сказать о соединениях переходных металлов и их комплексах.

Ионы в комплексах, как и соответствующие электронные состояния центрального иона и лигандов, должны взаимно подстраиваться друг под друга. Эту мысль высказал еще в 1940-е гг. ведущий советский кристаллограф Н. В. Белов. Степень же приспособления партнеров должна определять стабильность соединений («приспособляемость» здесь мы трактуем как взаимное влияние аниона и катиона).

В качестве типичного примера рассмотрим галогенидные комплексы Hg^{II} , в которых лигандами являются ионы галогенов. Ион Hg^{II} обладает заметной поляризующей активностью, а способность к деформации лигандов в ряду Cl^- , Br^- , I^- быстро возрастает вследствие увеличения ионных радиусов. Поэтому увеличивается и поляризационное взаимодействие между комплексообразователем и лигандами. Это резко усиливает прочность соответствующих комплексов, как видно из следующего сопоставления:

Лиганды	Cl^-	Br^-	I^-
Ионный радиус лиганда, Å	1,81	1,96	2,20
Комплексный ион	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$
Константы нестойкости	1×10^{-16}	2×10^{-22}	5×10^{-31}

Представления о поляризации ионов позволяют качественно объяснить устойчивость комплексных соединений в тех случаях, когда соответствующие соединения первого порядка являются нестабильными. Например, «бинарные» соединения PbI_4 и PbBr_4 вообще нельзя получить, а PbCl_4 разлагается уже при 0°C . Однако комплексы $\text{K}_2[\text{PbI}_6]$, $\text{K}_2[\text{PbBr}_6]$ и $\text{K}_2[\text{PbCl}_6]$ при обычной температуре вполне устойчивы и не разлагаются даже при небольшом нагревании. Различная степень поляризации лигандов центральным ионом в зависимости от их числа сказывается на устойчивости соединений.

По существу поляризационная модель является термодинамической моделью со всеми ее недостатками и достоинствами. Несмотря на ограничения теории поляризации, она пустила глубокие корни в неорганическую химию. Так, еще в 1998 г. при обсуждении свойств комплекса состава $\text{Na}_5[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с квадратно-плоскостными $\langle\text{Cu}^{\text{III}}\text{O}_4\rangle$ фрагментами предполагалось наличие сильно

контрполяризующих ионов IV^{II} , которые считались причиной генерации ионных Cu—O связей¹.

Итак, не приходится сомневаться (1) в существовании электростатической компоненты в химической связи, иногда очень значительной, а также (2) вытекающего из этого следствия — наличия не только сил притяжения, но и отталкивания в атомных группировках. Необходимо подчеркнуть как чрезвычайно высокую общность, так и исключительно качественный характер представленной модели, имеющей электростатическую основу.

3.2. Ковалентная связь

Ковалентная связь — это такой тип химической связи, при котором происходит накопление электронной плотности на линии связи между атомами, что можно интерпретировать образованием электронных пар, общих для этих атомов.

Ковалентная связь, когда избыточная электронная плотность располагается строго посередине расстояния между взаимодействующими атомами, существует в гомоядерных системах, например H_2 , H_2^+ , H_3^+ , C_2 , N_2 и т. д. Если атомы в молекуле различны, электронная плотность смещается к одному из ядер атомов, т. е. происходит поляризация связи. Случаю предельной поляризации отвечает идеальная ионная связь. Характер поляризации связи обусловлен конкретным электронным и колебательным состояниями молекулы. Так, молекула CO при малых межъядерных расстояниях (близких к равновесным) может быть описана как $\text{C}^{\delta-}\text{O}^{\delta+}$, а при расстояниях, несколько больших равновесного, как $\text{C}^{\delta+}\text{O}^{\delta-}$. Гомоядерная молекула H_2 в возбужденных электронных состояниях может диссоциировать на H^+ и H^- . Представление о ковалентной связи корректно определено вблизи равновесной конфигурации для тех молекул, у которых смещения ядер от положения равновесия малы.

Теория ковалентной связи. Теория ковалентной (гомеополярной) связи, созданная Г. Льюисом, естественно дополняет представления Косселя. Льюис исходил из предположения, что все атомы стремятся достичь устойчивых электронных конфигураций типа конфигурации атомов инертных элементов («благородногазовые» конфигурации) путем присоединения или отдачи электронов. Однако, это осуществляется не в результате полного перехода электронов от одного атома к другому, а в результате обобществления общих для обоих атомов электронных пар.

¹ Hu Z., Kaindl G., Warda S. A., Reinen D. et al. // Chem. Phys. 1998. V. 232. P. 63—74.

Например, согласно этой теории молекула NH_3 образуется в результате образования трех общих электронных пар, связывающих атомы водорода с атомом азота, причем конфигурация атома азота в NH_3 представляет собой электронный октет, который считается весьма устойчивым. При этом 6 электронов октета используются для осуществления химических связей с тремя атомами водорода, а остальные два электрона азота в образовании химических связей не участвуют. Теория Льюиса допускает возможность использования этой пары для связи с другим ионом, например, ионом водорода, в результате чего образуется ион аммония.

Атомы или ионы с неиспользованными для связи парами электронов, которые могут за счет них образовывать связи с другими атомами или ионами, называют *донорами*. Наоборот, атомы или ионы, в электронной конфигурации которых сравнительно с «благородногазовыми» имеются вакансии и которые из-за этого могут принимать электронные пары, называют *акцепторами*. При образовании NH_4^+ донором является азот аммиака, а акцептором — ион H^+ . Химическую связь, образовавшуюся указанным образом, называют *донорно-акцепторной*. Обобществление электронной пары имеет место как в случае «обычной», так и в случае «донорно-акцепторной» связи. Различие здесь заключается только в генеалогии электронов связи.

Итак, согласно теориям Косселя и Льюиса, физическая сущность как координационной, так и «обычной» химической связи одна и та же: кулоновское притяжение либо наличие общей электронной пары.

Выше упоминались размеры или радиусы ионов. Эта проблема до сих пор обсуждается, хотя пик соответствующих исследований приходится на 1970-е гг.

3.3. Размер ионов. Ионные и кристаллические радиусы

Проблема радиусов ионов — одна из центральных в теоретической химии, а сами термины «*ионный радиус*» и «*кристаллический радиус*», характеризующие соответствующие размеры, являются следствием ионно-ковалентной модели строения. Проблема радиусов развивается прежде всего в рамках структурной химии (кристаллохимии).

Это понятие нашло экспериментальное подтверждение после открытия М. Лауэ (1912) дифракции рентгеновских лучей. Описание эффекта дифракции практически совпало с началом разработки ионной модели в работах Р. Косселя, М. Борна. Впоследствии была обнаружена дифрак-

ция электронов, нейтронов и других элементарных частиц, что послужило основой для разработки ряда современных методов структурного анализа (рентгеновского, нейтроно-, электронографических и др.). Понятие о радиусах сыграло решающую роль в становлении концепции энергии решетки, теории плотнейших упаковок, способствовало появлению правил Магнуса — Гольдшмидта, правил изоморфизма Гольдшмидта — Ферсмана и др.

Еще в начале 1920-х гг. были приняты две аксиомы: о переносимости (трансферабельности) ионов из одной структуры в другую и о постоянстве их размеров. Вполне логичным представлялось за радиусы принять половину кратчайших межъядерных расстояний в металлах (В. Л. Брэгг, 1920). Несколько позже (А. В. Хаггинс, Дж. Слейтер) обнаружена корреляция между определенными таким образом *атомными радиусами* и расстояниями до максимумов электронной плотности валентных электронов соответствующих атомов.

Проблема *ионных радиусов* (r_{ion}) несколько сложнее. В ионных и ковалентных кристаллах по данным рентгеноструктурного анализа наблюдаются: (1) некоторое смещение плотности перекрывания к более электроотрицательному атому, а также (2) минимум электронной плотности на линии связи (электронные оболочки ионов на близких расстояниях должны отталкиваться друг от друга). Этот минимум можно полагать областью контакта между отдельными ионами, откуда и отсчитывать радиусы. Однако из структурных данных по межъядерным расстояниям невозможно найти способ определения вклада отдельных ионов и, соответственно, способ расчета ионных радиусов. Для этого необходимо задать, по крайней мере, радиус одного иона или отношение радиусов ионов. Поэтому уже в 1920-е гг. предлагался ряд критериев такого определения (А. Ланде, Л. Полинг, В. М. Гольдшмидт и др.) и созданы разные системы ионных и атомных радиусов (Л. Аренс, В. М. Гольдшмидт, Г. Б. Бокий, В. Захариазен, Л. Полинг) (в отечественных источниках проблема подробно описана В. И. Лебедевым, В. С. Урусовым, С. С. Бацановым и Б. К. Вайнштейном¹).

В настоящее время наиболее надежной считается система ионных радиусов Шэннона и Прюитта², в которой в качестве исходного принят ионный радиус F^{-} ($r_{ion}F^{-} = 1,19 \text{ \AA}$) и O^{2-} ($r_{ion}O^{2-} = 1,26 \text{ \AA}$) (в мо-

¹ См. Лебедев В. И. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Л. : Изд. ЛГУ, 1969; Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография. Том II. Структура кристаллов. М. : Наука, 1979; Бацанов С. С. Структурная химия. Факты и зависимости. М., Диалог МГУ, 2000. Пособие В. С. Урусова цитировано выше.

² Shannon R. D., Prewitt C. T. // Acta Cryst. 1969. V. B25. P. 925; Там же, 1970. V. B26. P. 1046.

нографии Б. К. Вайнштейна таковые называют физическими). Получен набор значений радиусов для всех элементов периодической системы, для различных состояний окисления и КЧ, а также для ионов переходных металлов и для различных спиновых состояний (значения ионных радиусов переходных элементов для КЧ 6 приведены в табл. 3.1). Эта система обеспечивает точность при расчете межъядерных расстояний в наиболее ионных соединениях (фторидах и кислородных солях) порядка 0,01 Å и позволяет проводить обоснованные оценки радиусов ионов, для которых отсутствуют структурные данные. Так, с опорой на данные Шеннона — Приюитта в 1988 г. проведен расчет¹ неизвестных к тому времени радиусов для ионов d — переходных металлов в высоких окислительных состояниях, согласующийся с последующими экспериментальными данными.

Таблица 3.1

Некоторые ионные радиусы r_i (по Шеннону и Приюитту) переходных элементов (КЧ 6)

	r		r		r		r		r
Sc ³⁺	0,86	Cr ⁵⁺	0,49 ^a	Nb ²⁺	0,85	Ta ⁵⁺	0,78	Ni ³⁺	0,74 ^{HS}
Ti ²⁺	1,00	Cr ⁶⁺	0,44 ^a	Nb ³⁺	0,84	W ⁴⁺	0,79	Cu ⁺	0,60 ^b
Ti ³⁺	0,81	Mn ²⁺	0,81 ^{LS}	Nb ⁴⁺	0,83	W ⁶⁺	0,74	Cu ²⁺	0,87
Ti ⁴⁺	0,75		0,97 ^{HS}	Nb ⁵⁺	0,78	Fe ²⁺	0,75 ^{LS}	Ag ³⁺	0,79
V ²⁺	0,93	Mn ³⁺	0,72 ^{LS}	Mo ³⁺	0,81		0,77 ^{HS}	Zn ²⁺	0,89
V ³⁺	0,78		0,79 ^{HS}	Mo ⁴⁺	0,79	Fe ³⁺	0,69 ^{LS}	Cd ²⁺	1,09
V ⁴⁺	0,73	Mn ⁴⁺	0,68	Mo ⁵⁺	0,77		0,79 ^{HS}	Ru ³⁺	0,82
V ⁵⁺	0,68	Mn ⁶⁺	0,41 ^a	Mo ⁶⁺	0,74	Co ³⁺	0,67 ^{LS}	Os ⁴⁺	0,77
Cr ²⁺	0,87 ^{LS}	Mn ⁷⁺	0,40 ^a	La ³⁺	1,19		0,75 ^{HS}	Ru ⁴⁺	0,76
	0,96 ^{HS}	Y ³⁺	1,04	Hf ⁴⁺	0,85	Ni ²⁺	0,83	Rh ³⁺	0,81
Cr ³⁺	0,76	Zr ⁴⁺	0,86	Ta ³⁺	0,81	Ni ³⁺	0,70 ^{LS}	Ir ⁴⁺	0,77
Cr ⁴⁺	0,69	Tc ⁴⁺	0,78	Ta ⁴⁺	0,80		0,77	Pd ²⁺	1,00
								Pd ³⁺	0,90
								Hg ²⁺	1,16

^a КЧ 4; ^b КЧ 2; ^{LS} — низкоспиновое состояние; ^{HS} — высокоспиновое состояние.

Интересным свойством ионных радиусов является то, что они различаются примерно на 20 % при изменении КЧ на две единицы. Приблизительно такое же изменение происходит и при изменении их состояния окисления на две единицы.

¹ Попов А. И., Копелев Н. С., Киселев Ю. М. // Доклады АН СССР, 1988. Т. 301. С. 623.

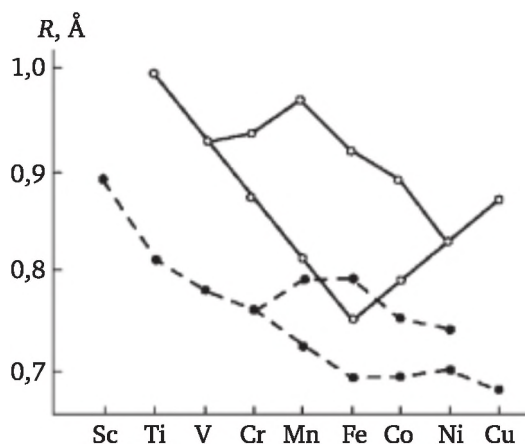


Рис. 3.1. Изменение величин ионных радиусов 3d-элементов для высоко- (HS) и низкоспиновых (LS) состояний ионов M^{2+} и M^{3+} :
 сплошной линией обозначена закономерность для ионов M^{2+} ,
 пунктирной — для M^{3+} ; в областях гистерезиса низкоспиновые значения
 меньше высокоспиновых

Важным также является эффект изменения для ионов 3d-металлов спиновой мультиплетности (или размера иона металла при переходе от высокоспинового до низкоспинового состояния). Это так называемый «спиновый кроссовер» (рис. 3.1, КЧ 6), возможный под действием температуры, давления или облучения светом определенной длины волны¹, что и определяет широкий ассортимент применений.

Термохимические радиусы. Для координационной химии помимо ионных радиусов, по сути характеризующих размеры единичных ионов (атомов) в твердых телах или в газовой фазе, определенное значение имеют еще и так называемые *термохимические радиусы*. По Яцимирскому, они имеют смысл радиуса гипотетического сферического иона, изоэнергетически замещающего данный ион в кристаллической решетке. Рассчитываются эти радиусы с применением циклов Борна — Габера, Фаянса и уравнения Капустинского — Яцимирского для энергий решетки.

Термохимические радиусы интересны тем, что они в общих чертах отражают, по крайней мере, размерные свойства комплексных ионов (анионов и катионов).

Большая сводка термохимических радиусов анионов и разнообразных комплексных ионов опубликована К. Б. Яцимирским

¹ Gutlich P., Goodwin H. A. (Eds.) Spin crossover in transition metal compounds: I—III // Top. Curr. Chem. Berlin. Springer. 2004. V. 233—235; Hauser A. // Top. Curr. Chem. 2004. V. 233. P. 49—58. Эффект применяется в устройствах молекулярной электроники, системах записи и хранения информации, в магнитно-резонансной томографии и проч.

(1951). Они использовались для расчета энергий решетки и энтальпий образования более чем 1500 соединений и ионов, в том числе аквоионов, аммиакатов, комплексов с пиридином, мочевиной, разнообразными нейтральными лигандами и т. д.

В табл. 3.2 приведены термохимические радиусы некоторых анионов и катионов, а в табл. 3.3 — ряда аквоионов в сравнении с соответствующими кристаллическими ионными радиусами. Из-за коренного различия сопоставляемых значений ряд авторов (например, А. Вест¹) предлагает использовать термохимические радиусы исключительно для расчета энергетики вещества, хотя такие радиусы несферических ионов (типа CN^-) не отражают реальной геометрии.

Таблица 3.2

Термохимические радиусы некоторых ионов (в скобках дана погрешность оценки)

Ион	$R, \text{\AA}$	Ион	$R, \text{\AA}$	Ион	$R, \text{\AA}$	Ион	$R, \text{\AA}$
OH^-	1,40 (2)	BrO_3^-	1,91 (2)	MnO_4^-	2,40 (3)	SbO_4^{3-}	2,60 (6)
HS^-	1,95 (2)	ClO_3^-	2,00 (2)	CrO_4^{2-}	2,40	CH_3COO^-	1,59 (2)
CN^-	1,82 (2)	ClO_4^-	2,36 (2)	MoO_4^{2-}	2,54 (6)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	1,59 (2)
CNS^-	1,95 (2)	IO_4^-	2,49 (6)	WO_4^{2-}	2,57 (6)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	1,77 (2)
CNO^-	1,59 (2)	HSO_4^-	2,06 (2)	HCO_3^-	1,63 (2)	NH_4^+	1,43 (4)
NO_2^-	1,55 (2)	SO_4^{2-}	2,30 (2)	CO_3^{2-}	1,85 (2)	PH_4^+	1,80 (2)
NO_3^-	1,89 (2)	SeO_4^{2-}	2,43 (6)	PO_4^{3-}	2,38 (6)	$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	3,00 (2)
IO_3^-	1,82 (2)	TeO_4^{2-}	2,54 (6)	AsO_4^{3-}	2,48 (6)	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$	3,63 (2)

Таблица 3.3

**Термохимические радиусы некоторых аквоионов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+z}(\text{R})$
и для сравнения ионные радиусы (r) тех же катионов M^{2+}
(в скобках дана погрешность оценки)**

M	m	n	$R, \text{\AA}$	$r^{\text{КЧ}}, \text{\AA}$	M	m	n	$R, \text{\AA}$	$r^{\text{КЧ}}, \text{\AA}$
Li	1	1	0,88 (1)		Ca	2	1	1,27 (1)	
Li	1	2	1,15 (1)		Ca	2	2	1,52 (1)	
Li	1	3	1,37 (1)	0,73 ⁴	Ca	2	4	2,07 (1)	
Na	1	2	1,46	1,13 ⁴	Ca	2	6	2,80 (10)	1,14 ⁶
Mg	2	2	1,08 (1)		Sr	2	1	1,49 (1)	
Mg	2	6	2,29 (5)	0,86 ⁶	Sr	2	2	1,70 (1)	
Ba	2	1	1,60 (1)		Sr	2	4	2,17 (1)	
Ba	2	2	1,79 (1)	1,50 ⁶	Sr	2	6	2,80 (10)	1,27 ⁶

¹ Вест А. Химия твердого тела. М. : Мир, 1985. Т. 1.

М	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>R</i> , Å	<i>r</i> ^{КЧ} , Å	М	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>R</i> , Å	<i>r</i> ^{КЧ} , Å
Ni	2	6	2,29 (5)	0,83 ⁶	Mn	2	6	2,35 (5)	0,97 ^{6*}
Co	2	6	2,34 (5)	0,88 ^{6*}	Zn	2	6	2,35 (5)	0,89 ⁶

^a Величины *n* здесь фактически равны КЧ.

* Значения ионного радиуса даны для высокоспиновых комплексов.

Заметим, что при разнообразных рассуждениях (в той или иной мере абстрактных) обычно оперируют ионными радиусами, считающимися надежно определенными. В то же время при обсуждении растворных процессов предпочтение, вероятно, необходимо отдавать термохимическим радиусам, которые, определенно, отражают термодинамику растворов.

3.4. Концепция эффективного атомного номера

Концепция эффективного атомного номера (ЭАН); как и «правило 18 электронов», выдвинуты в двадцатые годы XX в. Н. Сиджвиком. Под ЭАН понимается сумма *всех* электронов комплексообразователя (находящегося в свободном состоянии) и электронов, осуществляющих донорно-акцепторные связи с лигандами.

«Правило 18 электронов» основано на формальном представлении о локализованных связях металл — лиганд. Оно утверждает, что *термодинамически стабильные комплексы образуются в том случае, когда сумма электронов атома металла и электронов лигандов равна 18*, так как металл в этом случае дополняет свою электронную конфигурацию до «закрытой оболочки» инертного газа. Эта идея позволила объяснить образование ряда ковалентных комплексов.

При соответствующих вычислениях принимают, что радикалы типа $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{Cl}$ предоставляют металлу один электрон, лиганды-основания Льюиса — CO , PPh_3 , пиридин, CR_2 — по два электрона, цикlopentadiенил C_5H_5 — 5 электронов, бензол — 6 электронов. Образование связи $\text{M}-\text{M}$ формально дает каждому металлу один электрон, также как, например, образование связи $\text{Cl}-\text{Cl}$ дополняет электронную оболочку каждого атома хлора до октета. Следует учесть также заряд комплекса.

К примеру, в случае карбонила никеля $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (атом Ni имеет 28 электронов) для получения «благородногазовой» конфигурации (ЭАН = 36) центрального иона Ni необходимо присоединить 4 молекулы CO $(36 - 28) : 2 = 4$. Для Co после присоединения 4 молекул CO ЭАН становится равным 35. Присоединение дополнительной молекулы CO невозможно, так как в этом случае будет превзойден ЭАН. Однако если предположить образование между двумя атомами Co ковалентной связи и написать карбонилу состав $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, то правило ЭАН соблюдается.

Некоторые примеры координационных соединений, в которых соблюдается правило ЭАН, даны в табл. 3.4.

Таблица 3.4

**Эффективные атомные номера комплексообразователя,
отвечающие требованиям теории Сиджвика**

Центральный ион	Число электронов центрального иона	Комплекс	ЭАН
Co ³⁺	24	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	36
Fe ²⁺	24	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	36
Zn ²⁺	28	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	36
Mo ⁴⁺	38	[Mo(CN) ₈] ⁴⁻	54
Hg ²⁺	78	[HgI ₄] ²⁻	86
Pt ⁴⁺	74	[PtCl ₄] ²⁻	86

Считается, что правило ЭАН «с удивительным постоянством и большой предсказательной силой проявляется в моноядерных комплексах переходных металлов...» (С. П. Губин, 1987). Правда, во многих случаях при образовании комплексов наблюдаются отклонения от правила ЭАН. Это относится к устойчивым соединениям Cr(III), Fe(III), Au(III), Ni(II), Co(II), Pd(II), Pt(II), Ag(I) и некоторым другим (табл. 3.5). Иначе говоря, это правило для комплексных соединений переходных элементов все же достаточно часто не действует.

В то же время для кластеров (считаются невернеровскими комплексными соединениями) правило ЭАН работает в большом числе случаев. Так, именно на основании рассматриваемого правила рассчитываются числа так называемых *кластерных валентных электронов* (КВЭ), которые часто коррелируют со структурой кластерных фрагментов в соответствующих комплексах. Это обстоятельство позволяет «на пальцах» оценивать строение металлокластеров по их валовому составу, не проводя структурного исследования.

Подсчет чисел КВЭ проводится следующим образом. Считается, что для кластеров состава $M_m L_n$ (пусть L — двухэлектронный лиганд) общее число валентных электронов равно $v_m + 2n$, где v — число валентных электронов металла M (соответствует номеру группы Периодической системы). Тогда число связей металл—металл (X) определяется по формуле

$$X = [18m - (v_m + 2n)] / 2. \quad (3.1)$$

С. П. Губин в своем пособии «Химия кластеров» (М. : Наука, 1987) для кластера общего состава $HFeCo_3(CO)_9[P(OCH_3)_3]_3$ оценивал число КВЭ

следующим образом: $(v_m + 2n) = 8(\text{Fe}) + 3 \cdot 9(\text{Co}) + 1(\text{H}) + 9 \cdot 2(\text{CO}) + 3 \cdot 2(\text{P}) = 60 e$, и тогда $X = (18 \cdot 4 - 60)/2 = 6$. Иначе говоря, на четыре атома металла (железа и кобальта в сумме) приходится шесть связей металл—металл, что характерно для тетраэдра. Структурный анализ показал, что рассмотренное соединение действительно содержит тетраэдрический кластер.

Числа КВЭ для металлокластеров разного строения иногда называют *магическими* в связи с наличием, как отмечалось, корреляции между ними и структурой металлоостовов кластеров (табл. 3.6), хотя существует множество отклонений от этой корреляции¹.

Существование упомянутых магических чисел обусловлено тем, что каждому ребру каждого металлоостова кластерного соединения, подчиняющегося «правилу ЭАН», отвечает двухэлектронная локализованная σ -связь М—М и соответствующая разрыхляющая орбиталь, заполнение которой электронами приводит к ослаблению связи М—М и изменению формы остова.

Таблица 3.5

**Эффективные атомные номера комплексообразователя,
не отвечающие требованиям теории Сиджвика**

Центральный ион	Число электронов центрального иона	Комплекс	ЭАН
Ca^{2+}	20	$[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	32
Cr^{3+}	21	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	33
Co^{2+}	25	$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	33
Ni^{2+}	26	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	34
Fe^{3+}	23	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	35
Ni^{2+}	26	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	38
Ag^+	46	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	50
Pd^{2+}	44	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	52
Pt^{2+}	76	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	84
Au^{3+}	76	$[\text{AuCl}_4]^-$	84

Другие применения правила ЭАН описаны в учебниках по неорганической и органической химии и здесь не рассматриваются.

¹ Существующая ситуация (помимо упомянутого пособия С. П. Губина) достаточно подробно описана в специальных выпусках журналов Изв. СО АН СССР, 1982. Вып. 4. № 9; Коорд. химия, 1984. Т. 10. № 5; Успехи химии, 1985. Т. 54. № 4, целиком посвященных кластерным соединениям.

В настоящем пособии необходимо было только показать наличие такого правила.

Таблица 3.6

Корреляция «структура металлоостова — число КВЭ»

Структура остова	Число КВЭ	Пример
Угловая	50	$\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu - \text{Br})_2$
Треугольная	48	$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$
Квадратная	64	$\text{Pt}_4(\text{OAc})_8$
Ромбическая	62	$[\text{Re}_4(\text{CO})_{12}]^{2-}$
Тетраэдрическая	60	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$
Тригонально-призматическая	90	$[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]^{2-}$
Кубическая	120	$\text{Ni}_8(\text{CO})_8(\text{PPh})_6$

3.5. Энергии кристаллической решетки

Мощным приложением электростатических представлений является теория энергии решетки, позволяющая оценивать энергетику химических соединений.

Родоначальниками теории энергии кристаллической решетки считаются М. Борн, А. Ланде и др. Энергия решетки $U_{\text{реш}}$ определяется как энергия, выделяющаяся при образовании кристалла из газа отдельных ионов, находящихся на бесконечно большом расстоянии друг от друга. Обобщенное выражение для $U_{\text{реш}}$ может быть записано в виде

$$U = \frac{NA_r e_0^2}{R} + \phi(R), \quad (3.2)$$

где N — число Авогадро; e_0 — заряд электрона; R — кратчайшее межъядерное расстояние в кристаллической решетке; A_r — константа Маделунга, представляющая собой решеточную сумму, определяющуюся только расположением атомов в кристаллической структуре, $\phi(R)$ — потенциал отталкивания.

Существует несколько теоретических уравнений для расчета $U_{\text{реш}}$. Наиболее известны уравнения Борна — Ланде

$$U = -\frac{NA_r e_0^2}{R} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (3.3)$$

и Борна — Майера

$$U = -\frac{NA_r e_0^2}{R} + B e^{-R/\rho}, \quad (3.4)$$

первый член называют маделунговским; n, B, ρ — параметры отталкивания. Для приближенного вычисления энергии решетки (размерность: ккал/моль) используется уравнение Капустинского — Яцимирского, имеющее следующий вид:

$$U = -\frac{287(mz_M z_X)}{r_M + r_X} \left(1 - \frac{0,345}{r_M + r_X} \right) + 1,25mz_M z_X, \quad (3.5)$$

где $m = k + l$ (для соединения состава $M_k X_l$); z_i — ионные заряды металла и лиганда; r_i — ионные радиусы металла и лиганда.

Энергию решетки П. О. Левдин определил также как разность полной энергии и энергии свободных ионов следующего вида:

$$U = U_{\text{ион}} + U' + U_{\text{обмен}} + U_S, \quad (3.6)$$

где $U_{\text{ион}}$ — кулоновское притяжение точечных зарядов в решетке; U' — поправка на «неточечность» ионов; $U_{\text{обмен}}$ — квантово-механическая обменная энергия; U_S — энергия, связанная с перекрыванием орбиталей.

Энергию кристаллической решетки можно найти также и по эмпирическим (экспериментальным) данным с использованием так называемых круговых термодинамических циклов типа циклов Борна — Габера и Фаянса. Цикл Фаянса для соединений состава ML_n записывается следующим образом¹:

$$U_{298,15} = \Delta H_S + \sum_M \Delta H_M^h + \sum_X \Delta H_X^h, \quad (3.7)$$

где U — энергия решетки; ΔH_S — энтальпия растворения; ΔH_i^h — энтальпия гидратации ионов i ($i = M$ или L).

Цикл Борна — Габера для $M_k X_l$ записывается в виде следующей суммы:

$$U = \Delta_f H_{M_k X_l} - \sum_M \Delta_s H_M - \sum_X \Delta H_X - \sum_M I + \\ + \sum_X F - \int_0^{298} C_{pM_k X_l} dT + \sum_{M,X} \int_0^{298} C_{pM,X} dT, \quad (3.8)$$

где $\Delta_f H_{M_k X_l}$ — энтальпия образования кристалла $M_k X_l$ из элементов; $\sum_M \Delta_s H_M$ и $\sum_X \Delta H_X$ — суммы энтальпий образования газообразных

¹ Большое число значений энергий решетки комплексных галогенидов типа $M_2 M' \Gamma_6$ ($\Gamma = \text{Cl, Br, I}$) приведено в обзорх: Jenkins N., Pratt K. F. // Progress Solid State Chemistry, 1979. V. 12 (2). P. 125; Jenkins N., Pratt K. F. Advances Inorg. Chem. & Radiochem / eds. H. J. Emeleus, A. G. Sharp. 1979. V. 22. P. 1; Fuger J. // J. de Physique, 1979. T. 40. P. C4—207; Fuger J., Brown D. // J. Chem. Soc., 1971 (7). P. 841. Оценивались также энергии решетки бинарных и тройных оксидов и фторидов лантанидов и актинидов $M^{III}F_3$, $M^{IV}F_4$, $M^{IV}O_2$, $M_2^{III}O_3$, $M_2^{III}M^{III}F_6$, $M_2^{III}M^{IV}F_7$, $BaM^{IV}O_3$, $BaM_2^{III}O_4$, где M^{III} , M^{IV} — лантаниды и актиниды (Киселев Ю. М. // Деп. ВИНТИ №. 4416/85 от 21.06.1985; Киселев Ю. М. // Радиохимия, 1983. Т. 25. С. 463).

атомов М и Х (с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов); $\sum_M I$ — сумма всех потенциалов ионизации; $\sum_X F$ — сумма значений сродства к электрону анионов.

В целом величины энергий решетки определяются:

- кратчайшим расстоянием r_0 (в грубом приближении его можно задать суммой ионных радиусов катиона и аниона, как в уравнении 3.5);
- природой центрального атома (задается зарядом и r_0);
- соотношением заряда металла и лиганда (вводится в виде произведения соответствующих ионных зарядов);
- строением кристаллической решетки (задается константой Маделунга A_r ; табл. 3.7);
- потенциалом отталкивания.

Отметим важную особенность расчетов энергий решетки тройных и комплексных соединений: маделунговские части энергий решетки таковых равны сумме маделунговских же вкладов бинарных соединений, составляющих комплексы. Этот вопрос подробно обсуждался Р. Хоппе еще в конце 1960-х гг.¹ и позже В. С. Урусовым.

Таблица 3.7

Константы Маделунга некоторых кристаллов

Кристалл	A_r	Кристалл	A_r
CaF ₂ (флюорит)	5,038784880	CsCl	1,76267477
α -Al ₂ O ₃ (корунд)	24,242	Cu ₂ O (куприт)	4,44247521
CaTiO ₃ (перовскит)	24,7550	β -K ₂ SO ₄	3,6811
CaWO ₄ (шеелит) $c/a = 1$	1,594364	K ₂ PtCl ₆	15,873
CaWO ₄ $c/a = 2$	1,633580	NaCl (галит)	1,7475646

Потенциал отталкивания является корреляционным параметром, учитывающим различие между формальными зарядами, принимаемыми по определению энергии кристаллической решетки и так называемыми эффективными зарядами² на атомах в кристалле.

Таким инструментом пользуются весьма часто и, как правило, для преимущественно ионных кристаллов, включая и координационные соединения. В частности, это касается расчетов энтальпий образования по циклу Борна — Габера³.

¹ Hoppe R. In: Advances in Fluorine Chemistry /ed. by J. Tatlow et. al. 1969. V. 7. P. 387.

² Эффективный заряд иона (т. е. заряд, распределенный на поверхности воображаемой сферы с центром на ядре атома и с радиусом, равным ионному) определяется как произведение степени ионности на степень окисления.

³ Подробнее см. весьма полезное пособие: Урусов В. С. Энергетическая кристаллохимия. М. : Наука, 1975, описывающее многие принципиальные проблемы химической связи, и более новое пособие того же автора: Теоретическая кристаллохимия. М. : МГУ, 1987.

Подход с точки зрения электростатики привел к созданию «теории отталкивания электронных пар валентной оболочки», а также к ряду квантово-химических теорий.

3.6. Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки

Теория, в окончательном виде сформулированная Гиллеспи (ведет свое начало с работ Сиджвика и Пауэлла), является результатом обобщения экспериментальных данных по геометрическому строению огромного числа двух- и многоатомных молекул. В ней предполагается, что геометрию молекул (и ионов координационных соединений) можно установить априорно, если полагать, что центральный атом окружен заряженными лигандами, расположенными на некой сфере, причем на этой сфере могут сосуществовать одновременно точечные заряды и неподеленные электронные пары.

Если к центральному атому А присоединено n атомов X, а также имеются m неподеленных пар, то в целом в валентной оболочке атома А находится $n + m$ электронных пар. Формула молекулы AX_nE_m , где E обозначает неподеленную пару, зависит от координации $n + m$ электронных пар в валентной оболочке атома А, причем геометрия молекулы обуславливается исключительно числом всех этих пар валентной оболочки (табл. 3.8). Электронные пары ведут себя так, как если бы они отталкивались друг от друга, и это явление служит основанием для того, чтобы модель называть моделью *отталкивания электронных пар валентной оболочки* (ОЭПВО) (сферически-симметричный атомный остов не оказывает влияния на координацию электронных пар валентной оболочки).

Таблица 3.8

Координация электронных пар и форма молекул типа AX_nE_m

Число пар	Координация	n	m	Тип	Геометрия	Примеры
2	Линейная	2	0	AX_2	Линейная	$BeCl_2$
3	Треугольник	3	3	AX_3	Треугольник	BCl_3
		2	1	AX_2E	Угловая	$SnCl_2$
4	Тетраэдр	4	0	AX_4	Тетраэдр	$SiCl_4$
		3	1	AX_3E	Тригональная пирамида	NH_3
		2	2	AX_2E_2	Угловая	H_2O
5	Бипирамида	5	0	AX_5	Тригональная бипирамида	PCl_5

Число пар	Координация	n	m	Тип	Геометрия	Примеры
		4	1	AX_4E	Дисфеноид	SF_4
		3	2	AX_3E_2	Т-образная	ClF_3
		2	3	AX_2E_3	Линейная	XeF_2
6	Октаэдр	6	0	AX_6	Октаэдр	SF_6
		5	1	AX_5E	Квадратная пирамида	BrF_5
		4	2	AX_4E_2	Плоский квадрат	XeF_4

Основное положение модели ОЭПВО: координация данного числа электронных пар в валентной оболочке атома определяется максимальным взаимным удалением этих пар друг от друга (рис. 3.2).

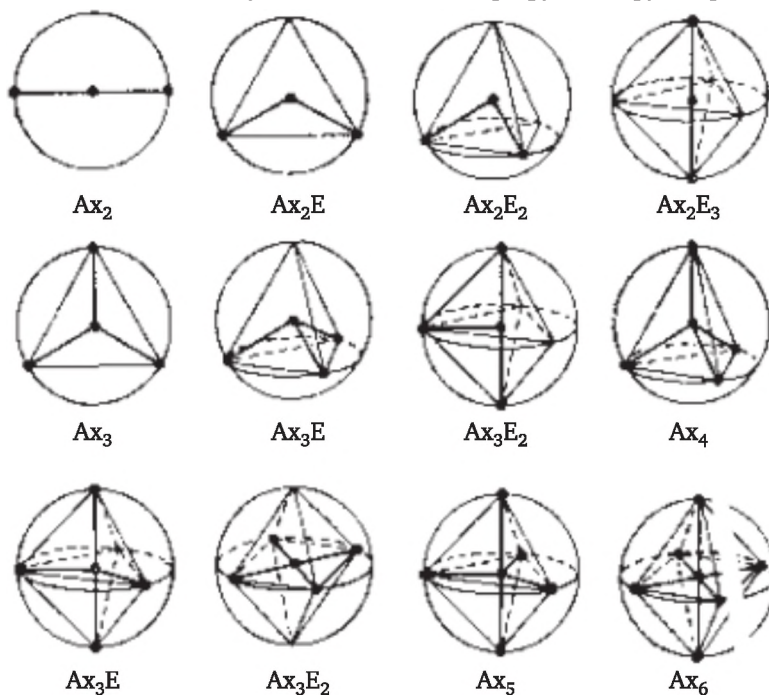


Рис. 3.2. Представление расположения точечных зарядов на сфере и геометрия соответствующих молекул

Хотя модель точечных зарядов на поверхности сферы оказалась достаточно полезной для предсказания размещения данного числа электронных пар в валентной оболочке, она все же не является достаточно реалистичной. Движение электронов не может быть

точно установлено, поэтому правильнее представить электронную пару в виде электронного облака, которое занимает в пространстве определенный объем.

Электронную пару в валентной оболочке (хотя и в грубом приближении) можно представить в виде непроницаемого электронного облака, занимающего определенную часть пространства и не допускающего там присутствия других электронов. Такое поведение электронов находится в согласии с *принципом запрета Паули*, который утверждает, что полная волновая функция для любой системы, содержащей два или более электронов, должна быть антисимметричной по отношению к обмену электронами. Важным следствием этого принципа является то, что электроны с одинаковым спином удалены друг от друга в пространстве, в то время как электроны с противоположными спинами могут находиться в одной области пространства.

Часть пространства, занимаемую электронным облаком пары электронов с противоположными спинами, названа *доменом электронной пары* или просто *электронным доменом*.

Хотя представление о непроницаемых и не перекрывающихся электронных доменах является весьма грубым приближением, оно оказалось очень удобным и эффективным с точки зрения предсказания точной формы молекул.

Электронные домены в валентной оболочке не эквивалентны друг другу по следующим причинам.

1. Домены неподеленных пар больше по объему, чем домены связывающих пар.

2. Домены связывающих пар в валентной оболочке центрального атома А уменьшаются в размере с ростом электроотрицательности лигандов Х и увеличиваются в размере, если электроотрицательность центрального атома растет.

3. Домены двойных и тройных связей, содержащие соответственно две и три электронные пары, больше, чем домены простых, ординарных связей.

Неподеленные электронные пары находятся под воздействием силы притяжения только со стороны одного центрального иона, поэтому они, будучи привязаны к нему, стремятся максимально расшириться и окружить центральный ион настолько, насколько это позволяет присутствие других электронных пар в валентной оболочке. В отличие от этого *связывающая пара* уместается в меньшем и компактном домене, частично находящемся одновременно в валентных оболочках атома А и лиганда Х.

Величина взаимного отталкивания электронных пар уменьшается в следующем ряду: неподеленная пара — неподеленная пара > > неподеленная пара — связывающая пара > связывающая пара — связывающая пара (см. табл. 3.8).

Электроотрицательный заместитель оттягивает к себе электронную плотность от центрального иона, поэтому домен связывающей пары несимметричен и занимает больше места в валентной оболочке лиганда, чем в валентной оболочке центрального иона. С ростом электроотрицательности заместителя пространство, занимаемое доменом связывающей пары в валентной оболочке центрального атома, постепенно уменьшается. По этой причине валентные углы между связями, образуемыми более электроотрицательными лигандами, будут меньше углов, относящихся к менее электроотрицательным лигандам. Некоторые примеры приведены в табл. 3.9.

Таблица 3.9

Валентные углы в некоторых молекулах типа $A\bar{X}_3E_2$

Молекула	Валентный угол	Молекула	Валентный угол
H_2O	104,5 (1)°	$S (CF_3)_2$	97,3 (8)°
F_2O	103,1 (1)°	$Se (CF_3)_2$	96 (2)°
SCl_2	103,0 (4)°	$Te (CF_3)_2$	90 (1)°
SF_2	98,0 (1)°		

Таблица 3.10

Изменение валентных углов в зависимости от электроотрицательности заместителей

PX_3	$\angle XPX, ^\circ$	OSX_2	$\angle XSX, ^\circ$
PF_3	97,8 (2)	OSF_2	92,3 (3)
PCl_3	100,3 (9)	$OSCl_2$	96,2 (7)
PBr_3	101,0 (4)	$OSBr_2$	98.2 (2)

3.7. Алгоритм расчета по теории Гиллеспи

При определении геометрии молекулы или иона (в том числе комплекса) по методу Гиллеспи используют следующий алгоритм (на примере молекулы $POCl_3$).

1. Определяют сумму электронов в валентной оболочке центрального атома (Р). Для этого складывают число валентных электронов самого центрального атома (5), число электронов, подающихся от лигандов (2 + 3), а к ним прибавляют (или отнимают) заряд комплекса в целом (в данном случае 0). Если лигандами являются атомы галогенов (и т. п.), то принимается, что от лиганда поступает по 1 электрону. Если лиганды — атомы халькогенов (включая кислород), то считается, что суммировать надо число пар электронов, соответствующих стехиометрическому числу этих атомов. Для атома азота принимают, что на связь подается 3 электрона.

2. Определяется общее число пар электронов ($10/2 = 5$) и из полученного значения вычитается число пар, соответствующее числу двойных связей ($5 - 1 = 4$). Результат определяет число q , характеризующее геометрию (см. таблицу ниже) распределения электронных пар вокруг центрального иона (атома) А в соединении состава AX_nE_m , где n — число поделенных, а m — число неподеленных электронных пар в валентной оболочке атома А. Сумма n и m дает упомянутое число q .

q	Форма многогранника	q	Форма многогранника
2	Линейная	7	Одношапочный октаэдр, пентагональная бипирамида
3	Треугольная	8	Квадратная антипризма
4	Тетраэдр	9	Трехшапочная тригональная призма
5	Тригональная бипирамида	10	Двухшапочная квадратная антипризма
6	Октаэдр	11	Икосаэдр без вершины

3. В полученном многоугольнике (тетраэдре) размещаются атомы лигандов, отвечающие необходимой стехиометрии, и неподеленные электронные пары, если они остались (в случае $POCl_3$ их нет). При наличии аксиальных и экваториальных положений неподеленные пары электронов размещают в экваториальной позиции (именно последние в данном случае и определяют истинную геометрию молекулы — комплекса в целом).

4. Полученное расположение атомов и представляет собой истинную геометрию молекулы (комплекса); неподеленные пары — суть виртуальные объекты ($POCl_3$ — псевдотетраэдр).

Применяя рассмотренный алгоритм и учитывая размеры поделенных и неподеленных электронных пар, определите возможное угловое искажение и сравните по этому параметру следующие пары молекул: (а) CH_4 , NH_3 ; (б) SF_6 , BrF_5 ; (в) SOF_4 , $SOCl_4$; (г) Cl_2O , H_2O .

3.8. Ограничения модели Гиллеспи

Хотя эта модель обладает довольно широкой применимостью и имеет не только дидактическое, но и научное значение, у нее имеется ряд ограничений.

1. Модель предполагает, что химические связи в молекуле или кристалле имеют значительный ковалентный характер. Поэтому модель неприменима к молекулам и кристаллам, связь в которых имеет преимущественно ионный характер.

2. Модель в первую очередь касается тех молекул, в которых имеют место двухцентровые связи. Модель не работает в случае

сильно делокализованных связей, а также при наличии эффекта структурной нежесткости.

3. Предсказания модели становятся сомнительными, когда заместители велики по сравнению с центральным ионом из-за стерических причин.

4. Нельзя однозначно предсказать форму молекул, относящихся к валентной оболочке из 7 или 8 электронных пар, поскольку здесь имеется по два или три варианта координации с весьма близкой относительной устойчивостью. В этом случае даже слабые эффекты (например, возмущения за счет взаимодействия между лигандами) могут оказать влияние на предсказание типа координации.

5. Некоторые хелатные заместители имеют строение, влияющее на характер координации вокруг центрального иона. В особенности это относится к случаям с высокими КЧ, когда несколько различных форм молекул имеет близкие энергии.

6. Модель допускает сферичность центрального атомного остова, которая не влияет на координацию электронных пар в валентной оболочке. Если сферичность остова нарушена, предсказания могут изменяться.

7. Модель относится к свободным, изолированным молекулам. Она применима к молекулам, существующим в относительно изолированном состоянии (газовая фаза, разбавленные растворы) или в гетеродесмических структурах, когда межмолекулярные или межионные взаимодействия настолько слабы, что ими можно пренебречь.

3.9. Достоинства и недостатки электростатических теорий

Основной заслугой электростатических теорий является то, что они дают удовлетворительное качественное объяснение образованию многих комплексных соединений. Причиной этого является тот факт, что химическая связь в большинстве координационных соединений имеет ионную компоненту, часто весьма значительную. Например, для соединений $M^+BF_4^-$ при $M = Li$ и NH_4 степень ионности связи катион — анион составляет 75 и 90 % соответственно¹. Чем выше вклад ковалентности в связь, тем больше отклонения от теории. Это в полной мере относится к типично ковалентным комплексам, типа карбонилы металлов $[Ni(CO)_4]$, $[Fe(CO)_5]$, аммиакатов $[Ca(NH_3)_6]$, $[Ba(NH_3)_6]$ и т. д.

¹ Suresh C. H., Garde S. R., Gejji S. P. Theoretic studies on the structure of $M^+BF_4^-$ ion pairs $M = Li, NH_4$: the role of electrostatics and electron correlation // Theor. Chem. Acc. 1998. V. 99. P. 151.

Электростатические теории часто позволяют вычислить наиболее вероятные значения КЧ, энергии образования, а также получить некоторые сведения о пространственном строении комплексов.

Так, расчеты Киперта показывают, что для большинства координационных соединений удастся определить энергетически наиболее выгодные КЧ (см. тему 6). Расчетные значения энтальпий образования ионных комплексов также обычно согласуются с экспериментом на уровне точности в 5—10 %. Однако учет поляризации значительно осложняет расчет, причем удовлетворительные результаты достигаются только для сравнительно небольшого числа наиболее ионных веществ.

Недостатки также связаны с принципом решения задачи — электростатические представления основываются на грубых допущениях: ионы чаще всего не сферичны, а их электронная плотность достаточно легко деформируется; поправки на поляризацию принципиально ничего не меняют, так как являются только поправками второго порядка значимости.

Электростатические теории по сравнению с квантово-механическими имеют и преимущества. К таковым относятся простота и наглядность. Поэтому для объяснения качественной стороны комплексообразования, а также некоторых других вопросов электростатические представления, безусловно, полезны.

3.10. Классическая теория химического строения

Основы классической теории строения молекул были разработаны во второй половине XIX в. Эта теория имеет физическую и химическую стороны. Физический аспект классической теории в своем основании имеет классическую физику, в первую очередь, термодинамику. Химический ее аспект обычно связывают с именами А. М. Бутлерова, А. Кекуле, В. Марковникова, Я. Вант-Гоффа и др.

Еще в XIX в. в научный оборот были введены такие понятия, как *молекула*, *химическое соединение*, *химическая формула*, *валентность*, а строение молекул пытались описать графическими формулами.

Вершиной здесь являлись представления Бутлерова, фактически с учетом которых Вернер и разработал свою координационную теорию. А. М. Бутлеров исходил из представления о молекуле как связанной совокупности *эффективных атомов*, способной к самостоятельному существованию, определяющей свойства вещества. Все взаимодействия атомов в молекуле он разделил на две группы: главные (химические связи между парами атомов) и дополнительные (обусловленные взаимным влиянием атомов, не связанных главными взаимодействиями) и обо-

сновал представление о *кратных связях*. Последовательность и кратность главных взаимодействий составляет по Бутлерову основу ее химического строения.

В конце XX в. классическая теория была концептуально уточнена В. М. Татевским. Он очертил пограничную область между физическим и химическим аспектами и установил связи некоторых свойств молекул с их строением.

По мнению Татевского, описание атомов и молекул как ядерно-электронных систем с опорой на законы классической физики привели к отрицательному результату. Однако движение ядер в молекуле, например, их колебания относительно положений равновесия и некоторые свойства молекул удастся качественно, а частично и количественно представить на основе классической физики и определенной модели молекулы.

В классической теории молекула рассматривается как связанная совокупность эффективных атомов, отличных от свободных атомов за счет их взаимодействия. Эффективный атом образуется из положительно заряженного ядра и соответствующего числа носителей отрицательного электрического заряда. Детально ядерно-электронная структура молекулы в этой теории не рассматривается.

3.11. Постулаты классической теории

По Татевскому, классическая теория — это теория феноменологическая, в которой предполагается, что в молекуле парные взаимодействия — основа всей ее энергетики. Теория базируется на следующих аксиомах.

I. Среди всех парных взаимодействий между эффективными атомами можно выделить так называемые *главные взаимодействия*, обеспечивающие существование частицы как единого целого (их обычно называют *химическими связями* между атомами).

II. Другие взаимодействия называют *дополнительными* за счет «взаимного влияния непосредственно не связанных атомов». Они также могут быть представлены как парные взаимодействия.

В любой частице главные взаимодействия более значимы, чем дополнительные. Однако главные взаимодействия, например по энергии, в одной частице могут быть и значительно меньше, чем дополнительные взаимодействия в другой частице. Совокупность главных взаимодействий в частице называют «*цепью химического действия*» и молекула устойчива, если цепь химического действия оказывается неразорванной.

III. Свойство P молекулы может быть представлено суммой *парциальных значений этого свойства* (инкрементов), сопоставляемых¹ отдельным эффективным атомам молекулы и парам атомов (осуществляющим как главные, так и дополнительные взаимодействия) по уравнению

$$P_M = \sum_{\text{Э}} P_{\text{Э}} + \sum_{\text{Э}, \text{Э}} P_{(\text{Э}, \text{Э})}, \quad (3.9)$$

где P_M — свойство молекулы; $P_{\text{Э}}$ — инкремент P , сопоставляемый эффективным атомам; $P_{(\text{Э}, \text{Э})}$ — парциальные значения свойства P , сопоставляемые парам эффективных атомов в молекуле.

Например, энергия образования равновесной конфигурации молекулы (ϵ_M) составляет:

$$\epsilon_M = V_e - V_D = \sum_{\text{Э}} \epsilon_{\text{Э}} + \sum_{\text{Э}, \text{Э}} \epsilon_{(\text{Э}, \text{Э})}, \quad (3.10)$$

где $\epsilon_{\text{Э}}$ — инкремент, сопоставляемый эффективным атомам; $\epsilon_{(\text{Э}, \text{Э})}$ — инкремент, сопоставляемый парам эффективных атомов.

IV. Каждое главное взаимодействие осуществляется атомом в химической частице через посредство некоторого числа единиц сродства.

Физическая сущность этих «единиц сродства» в классической теории не раскрывается. Общее число единиц сродства, затрачиваемое атомом на образование всех его связей с другими атомами, называют *числом валентности* атома в рассматриваемой химической частице (число валентности свободного атома равно нулю) при условии, что «число валентности, приписываемое данному атому в частице или серии частиц, подбирается таким, чтобы оно возможно лучше согласовалось с формулами ядерного состава, физическими свойствами и химическим поведением вещества, в состав которых входят изучаемые частицы».

V. Каждый из атомов, осуществляющих химическую связь в частице, затрачивает на образование этой связи одинаковое и целое число единиц сродства. Число единиц сродства, затрачиваемое на данную связь каждым из двух связанных «атомов», называется *кратностью связи*, которая измеряется целым числом (ординарные, двойные, тройные и т. д. связи).

VI. Если в молекулах, строение которых надежно установлено в рамках понятий классической теории, атомы некоторых элементов имеют определенную валентность и образуют между собой связи определенной кратности, то могут существовать химические частицы, для которых можно написать формулы химического строения, содержащие

¹ Термины «сопоставить», «сопоставляемые» означают, что параметру ставится в соответствие другая характеристика, близкая по сути, а связь между ними задается по аналогии; при этом предполагается, что между параметром и характеристикой имеется причинно-следственная связь, не обязательно выражающаяся в терминах равенства — неравенства.

атомы указанных элементов известной для них валентности (в других химических частицах) и связи между ними известной кратности.

Если известна формула химического строения, то эта формула отражает в понятиях ортодоксальной теории строение некоторой частицы, которая может устойчиво существовать как единое целое (например, в вакууме, в отсутствии соударений с другими частицами и внешних полей). По Татевскому, устойчивость¹ вещества — это не столько вопрос классической теории или квантовой механики, сколько термодинамики и статистики.

В рамках модели парных взаимодействий каждому из них ставится в соответствие некая парциальная энтальпия или энергия. Инкременты имеют разную величину и зависят от следующих параметров: (1) *химической индивидуальности*; (2) *рода*; (3) *типа*; (4) *вида*; (5) *разновидности*, в целом составляющих своеобразное «дерево» химических состояний. Характеристика (1) определяется положением химического элемента в Периодической системе; (2) — валентностью; (3) — геометрией ближнего окружения центрального иона; а параметры (4), (5) характеризуют более тонкие детали строения, геометрическую или оптическую изомерию. Эта иерархия может быть представлена в виде своеобразного «дерева химических состояний», изображенного на рис. 3.3.

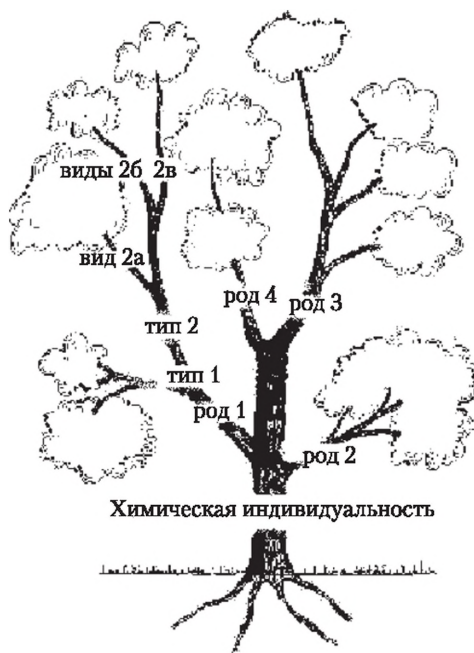


Рис. 3.3. Графическое представление параметров иерархии классической теории

¹ В данном случае термодинамическая, т. е. устойчивость к разложению на простые вещества в стандартном состоянии.

3.12. Критерий существования молекулы

В классической теории достаточным условием существования совокупности атомов, как единой частицы, считается наличие минимума на потенциальной поверхности V_e , лежащего ниже всех диссоциационных пределов.

Очевидно, чем глубже минимум V_e , тем стабильнее молекула. Из уравнения

$$\epsilon_M = V_e - V_D = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} + \sum_{\alpha, \beta} \epsilon_{(\alpha, \beta)}$$

следует, что стабильность молекулы обеспечивают в первую очередь те члены ϵ_{α} и $\epsilon_{(\alpha, \beta)}$ в суммах (3.10), которые максимально снижают значения V_e и ϵ_M .

В классической теории отсутствуют методы определения значений отдельных величин ϵ_{α} и $\epsilon_{(\alpha, \beta)}$. При анализе аддитивных схем для расчета энергий (энтальпий) получаются только линейные комбинации инкрементов (типа энергий, сопоставляемых отдельным химическим связям, последовательность и кратность которых для рассматриваемой молекулы принята заранее).

Аддитивное представление энергии (энтальпии) означает, что величину энергии можно представить в виде суммы частных или парциальных энергий (энтальпий). Процедура составления таковых для классической теории является традиционной и дается в трудах В. М. Татевского.

В работах Татевского большое внимание уделялось «прояснению» вопроса о согласовании представлений классической теории химического строения и квантовой механики; показано, что серьезные противоречия между ними отсутствуют. На наш взгляд, можно даже говорить об их совместимости и взаимной дополняемости. Этот момент становится очевидным при рассмотрении вопроса о валентности, который до последнего времени остается для многих исследователей и педагогов дискуссионным.

3.13. Валентность

Неясности в вопросе о валентности определены историей развития теории химического строения.

Термин «валентность» возник в рамках классической теории химического строения. Трудami многих исследователей (А. Вернер, Л. Чугаев, А. А. Гринберг и др.) он в дальнейшем подвергался раз-

личным модификациям. По мере внедрения в химию физических моделей, основанных, например, на планетарной модели атома, на идее об электронной природе валентности, ее пытались описать и численно определить с позиций электронных представлений.

Например, в известном учебнике Л. Д. Ландау и Е. М. Лившица¹ в качестве меры валентности выбрано целое число — удвоенный спин, что, казалось бы, совпадает с «химической» валентностью. Отсюда один шаг до вывода о валентности как числе электронных пар в молекулах, если вспомнить, что примерно в то же время существовали и разнообразные электростатические теории, в которых принимались за действующую единицу именно электронные пары.

Попытки привнесения «природы химической связи» в понятие о валентности (имеется в виду также и представление меры валентности в виде определенного числа черточек в «структурной формуле» соединений, которые часто отождествляются с числом пар «валентных электронов») широко распространены и, надо признать, запутывают картину.

Действительно, в известных учебниках читаем: «валентность определяется как число электронов, которое атом способен отдать или принять при химическом взаимодействии»². Или: «валентность атомов определяется числом неспаренных электронов в атоме, принимающих участие в образовании химической связи... в общем случае валентность равна числу электронных пар, связывающих данный атом с атомами других элементов»³. В Химической энциклопедии записано: «До развития электронных представлений о строении вещества в. трактовалась формально. В рамках электронной теории химической связи в. определяется числом его неспаренных электронов в основном или возбужденном состоянии, участвующих в образовании общих электронных пар с электронами других атомов...»⁴. В известном пособии 1990 г Н. А. Костроминой и др. по «Химии координационных соединений» читаем: «Валентные отношения... характеризуют более точными (??) терминами степень окисления, ковалентность и координационное число»⁵.

Анализ сущности подобных формулировок приводит к возникновению вопросов⁶. Некоторые авторы, особенно физики, вообще

¹ Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М. : Физматгиз, 1989.

² (а) Общая химия / под ред. Е. М. Соколовской. М. : МГУ, 1985; (б) Бусев А. И., Ефимов И. П. Определения, понятия, термины в химии. М. : Просвещение, 1977.

³ Химия. Справочные материалы / под ред. Ю. Д. Третьякова. М. : Просвещение, 1988.

⁴ Химическая энциклопедия / гл. ред. И. Л. Кнунянц. М. : Изд. Советская Энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 344—345.

⁵ Костромина Н. А., Кумок В. Н., Скорик Н. А. Химия координационных соединений. М. : Высш. Школа, 1990.

⁶ Охлобыстин О. Ю. // Химия и жизнь, 1986. № 11. С. 12—17.

скептически относятся к самому понятию. Так, В. Г. Дашевский в статье «Валентность» в физической энциклопедии 1988 г.¹ ошибочно пишет: «Валентность *не является специфической характеристикой элемента* (выделено мной. — Ю. К.). Можно говорить лишь о склонности элемента проявлять в различных химических соединениях ту или иную валентность».

Ясно, что термин одной теории вряд ли может использоваться столь же успешно в другой системе взглядов. Именно это и произошло с понятием валентности при его включении в физические модели: в строгих квантово-механических теориях химической связи термин «валентность» не используется за ненадобностью, а его специальное введение² выглядит весьма искусственным. В то же время из этого не следует, что само понятие и термин нежизнеспособны. Достаточно обратить внимание на мнение известного химика-теоретика Р. Хоффмана, который в научно-популярном эссе³ отмечал, что *любой химический термин имеет некие границы, «уточнение» которых физиками приводит лишь к размыванию смысла этих терминов.*

История химии показывает, что валентность как понятие для химиков является фундаментальным, но его использование возможно лишь в строго очерченных рамках.

Прежде, чем говорить о рамках, отметим, что валентность (постулат IV) характеризует способность эффективных атомов соединяться между собой в химические частицы. Это сущностное понимание валентности объединяет подавляющее большинство исследователей-химиков. Дискуссия возникает преимущественно о мере (числе) валентности, а также о значимости термина.

Представляется, что проще всего эту меру определить через *число грамм-эквивалентов (г-экв.) окислителя или восстановителя, которое расходуется или приобретается при переведении простого вещества (металла, металлоида) в его соединение, либо наоборот.*

В качестве стандартного (мерного) целесообразно принять «одноэлектронный» процесс окисления или восстановления, причем неважно, какое из известных «одноэлектронных» превращений использовать. Применение такого стандарта не означает, что в нем действительно потребляется один электрон за один акт превращения. Механизм подобных процессов очень сложен и может вклю-

¹ Физическая энциклопедия. М. : Изд. Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 239.

² См. например, работы Ленинградской школы квантовой химии (Р. А. Эварестов и др.), а в частности работу В. А. Верязова (С.-Пб. 1990-е гг.), в которых развивается теоретический аппарат и предлагается схема расчета валентности атома, основанная на квантово-химическом анализе распределения электронной плотности в молекулах и кристаллах.

³ Хоффман Р. Такой одинаковый и разный мир. М. : Мир, 2001. Автор — лауреат Нобелевской премии по химии.

чать как перенос электрона, так и перенос атомов. Важно лишь, чтобы измеряемый и пробный (мерный) процессы были однородны по размерности.

Подобное определение числа валентности является удобным, по крайней мере, для комплексных соединений, так как при их переводе в простые вещества на это затрачивается целочисленное количество восстановителя, выражаемое в грамм-эквивалентах.

Так, например, марганец в перманганат-ионе MnO_4^- «содержит» 7 г-экв. «одноэлектронного» восстановителя, если считать до металлического марганца, для осмия в оксиде осмия OsO_4 — 8 г-экв., для рения в триоксиде рения ReO_3 — 6 г-экв. и т. д. Иначе говоря, для сформулированного выше определения имеется экспериментальное основание.

Если для перехода в простое вещество рассматривается восстановление, удобно при подсчете числа «одноэлектронных» мерных процессов использовать знак «+», в противном случае (при окислении) знак «-». Понятно, что это число никак не связано с зарядом на атомах, с числом связей или с кратностью химической связи.

Валентность, как это принимается в классической теории — классификационный термин. Поэтому тот факт, что совокупности химических соединений элемента, находящегося в одной и той же валентности, могут отвечать различающиеся распределения электронной плотности, координационные полиэдры и характеры связей, не вызывает удивления, а именно это обычно и стимулирует возражения при использовании термина «валентность» в традиционных формулировках. Иначе говоря, конкретные электронные свойства атомов (ионов), о которых можно судить по данным физических методов исследования, являются *следствием* наличия для этих атомов той или иной валентности. Поэтому же не противоречащими приведенному выше определению числа валентности являются представления¹ о *флуктуации электронных состояний, процессах электронного упорядочения* и т. п. (подробнее см. материал темы 16): это лишь *свойства* элемента, находящегося в данной валентности, которые химикам необходимо специально изучать и систематизировать.

Между положением элемента в периодической системе и максимальными проявляемыми окислительными состояниями имеются определенные корреляции. Их наличие связано с *фундаментальностью характеристики валентности*. На «дереве» химических состояний максимален энергетический вклад химической индивидуальности, а следующим по важности идет вклад за счет валентности.

Отметим еще одну особенность классической теории. В согласии с постулатом IV и критерием существования молекулы энергию (эн-

¹ Хомский Д. И. // Успехи физических наук, 1979. Т. 129. С. 443.

тальпию) образования любого соединения можно описать следующим общим уравнением:

$$\epsilon_M = \sum_{\mathcal{E}}^i \epsilon_{\mathcal{E}}^i + \sum_{(\mathcal{E}-\mathcal{E}')} \epsilon_{(\mathcal{E}-\mathcal{E}')} + \sum_{(\mathcal{E},\mathcal{E}')} \epsilon_{(\mathcal{E},\mathcal{E}')} + \dots, \quad (3.11)$$

где $\epsilon_{\mathcal{E}}^i$, $\epsilon_{(\mathcal{E}-\mathcal{E}')}$, $\epsilon_{(\mathcal{E},\mathcal{E}')}$ — так называемые парциальные энергии, сопоставляемые атому \mathcal{E} данного вида i , либо связям $\mathcal{E}-\mathcal{E}'$, либо парам атомов \mathcal{E} , \mathcal{E}' .

Уравнение (3.11) иллюстрирует тот факт, что классическая теория относится к разряду энергетических, а из термодинамики природы химической связи прямо не следует. Основное достоинство представлений Татевского заключается в том, что он ограничил общность классической теории и придал ей, помимо классификационного, практическое применение.

Качественно влияние химической индивидуальности и рода, т. е. валентности можно связать со свойствами атомов (ионов). Отметим, что в качестве нулевого приближения использование атомных свойств обычно оправдано, так как существование химической связи на энергии атомов влияет довольно слабо.

Действительно, потенциалы ионизации (ПИ) молекул от ПИ составляющих эти молекулы атомов отличаются в общем примерно на 10 %. Это находит применение в так называемых атомных моделях: энергия связи $A-B$ по Малликену задается потенциалами ионизации атомов по уравнению

$$E(AB) = \text{ПИ}_{AB} - (S_{AB}/\{\text{ПИ}_{AB} + S_{AB}\}), \quad (3.12)$$

где $\text{ПИ}_{AB} = \sqrt{\text{ПИ}_A \times \text{ПИ}_B}$; S — интеграл перекрыwania связи $A-B$.

Наличие (3.12) позволяет считать, что соединение можно рассматривать как состоящее из атомов, а химическая связь лишь возмущает соответствующие атомные состояния. Поэтому, например, широко распространены подходы к веществу как к совокупности упругих шаров.

Таким образом, по Татевскому достоинства классической теории в приложении к молекулам заключаются в том, что она позволяет качественно, а иногда и количественно правильно решать некоторые вопросы строения молекул. Далее, от классических выражений физических величин для молекул легко перейти к соответствующим квантово-механическим операторам.

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите теоретические модели, используемые для описания химической связи в координационных соединениях. Оцените их приемлемость для описания энергетики, спектральных свойств, магнетизма.

2. Опишите следствия принятия тезисов об ионности и ковалентности химической связи в соединениях типа хлорида натрия, карбонила никеля и боргидридов.

3. Существует ли некулоновский механизм описания химических взаимодействий двух и многих частиц в газовой фазе и кристаллических телах?

4. Насколько классическая теория способна описывать координационные соединения? Сформулируйте понятие молекулы в рамках классической теории. Перечислите ее основные постулаты и прокомментируйте их применимость.

5. Насколько трансферабельны инкременты классической теории при описании соединений углерода и соединений металлов 2, 3 периода Системы элементов?

6. Каков смысл инкрементов классической теории химического строения? Можно ли описать с их помощью геометрию молекул?

7. В чем причина того, что физическая сущность «единиц сростства» в классической теории не раскрывается?

8. Перечислите «ветви» «деревя» состояний классической теории и раскройте их сущность. Существуют ли неаддитивные поправки при расчете энтальпий образования с использованием представлений классической теории?

9. Оцените корректность вычисления чисел валентности по числу электронов, участвующих в химическом взаимодействии, или по числу электронных пар.

10. Можно ли получить экспериментальное подтверждение существования в молекуле атомов в той или иной валентности?

11. Обязательно ли число валентности должно быть целочисленным?

12. Укажите достоинства и недостатки классической теории химического строения.

13. Перечислите достоинства и недостатки представлений о поляризации ионов.

14. Перечислите достоинства и недостатки электростатических теорий химической связи.

15. Какой термодинамической характеристике соответствует энергия решетки, определенная при 0 К?

16. Как можно определить константу Маделунга?

17. Охарактеризуйте понятие «домен электронной пары».

18. Перечислите достоинства и недостатки модели Гиллеспи.

Упражнения

3.1. Приведите правила, используемые для расчета степени окисления элемента. Чем эта величина отличается от используемого в тексте пособия понятия «состояние» окисления?

3.2. Как понимать термин «эффективные ионные радиусы»?

3.3. В согласии со вторым правилом Полинга в устойчивой преимущественно ионной структуре валентность каждого аниона¹, взятая с обратным

¹ В настоящем курсе валентность численно соответствует состоянию окисления.

знаком, точно или приближенно равна сумме валентных усилий катионов первой координационной сферы:

$$z^- = \sum_i^n v_i = \sum_i z_i^+ / v_i,$$

где z^- — заряд аниона, v_i — валентное усилие i -катиона, равное отношению его заряда z_i^+ к КЧ(v_i).

В ряде случаев (когда в структуре существуют правильные КП, в которых все расстояния от центра до вершин равны) это правило выполняется точно.

Проиллюстрируйте использование указанного правила на примере перовскита CaTiO_3 .

3.4. Второе правило Л. Полинга относится к преимущественно ионным кристаллам. Однако считается, что условие локального баланса валентностей может работать и в случае ковалентных кристаллов. Его формально можно использовать прежним способом. Рассчитайте баланс валентных усилий для тетраэдрически координированного ZnS (структура сфалерита).

3.5. В структуре *пирохлора* $\text{A}_2^{2+}\text{B}_2^{5+}\text{O}_7$ КЧ(А) = 8, КЧ(В) = 6. Атомы кислорода занимают позиции О1 и О2. На каждом атоме О1 сходятся четыре восьмивершинника вокруг атомов A^{2+} ($v = 2/8$), а каждый О2 принадлежит одновременно двум восьмивершинникам ($v = 2/8$) и двум октаэдрам ($v = 5/6$). Формальный расчет баланса валентностей в соответствии с простым вариантом Полинга дает сумму валентных усилий катионов на О1 только $4(2/8) = 1$, а на О2 — $2(2/8) + 2(5/6) = 2,17$ вместо 2. Расхождение, особенно в случае О1, недопустимо велико для устойчивой структуры.

Для искаженных КП валентные усилия катиона распределяются между анионами и зависят от величины расстояния катион — анион. Известны попытки количественно выразить обратную зависимость между величиной пая валентности и межатомным расстоянием в форме:

$$v = k/R^\lambda$$

где λ — эмпирический показатель степени, который изменяется от 2 для электроположительных химических элементов до 7 для электроотрицательных. Параметр k находят из условия равенства суммы валентных усилий катиона к его заряду:

$$k = z_i^+ / \sum_i (1/R_{ij}^\lambda)^i.$$

В случае надежно уточненных кристаллических структур этот метод обеспечивает отклонение от значений формальной валентности аниона не более чем на 10 %.

Воспользуйтесь предложенным модифицированным подходом для расчета валентных усилий в пирохлоре состава $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$), если величина λ для Cd равна 6.

3.6. Для расчета порядка связи k в зависимости от ее длины R_k в случае существенно ковалентных кристаллов со сложными структурами, в которых даже между атомами одного сорта межатомные расстояния различны, можно применить уравнение Полинга, например, в следующем виде:

$$R_1 - R_k = 0,30 \lg k,$$

где R_1 — длина связи с кратностью $k = 1$.

Проведите расчет порядков связей в структуре Sb_2Se_3 , выбрав $R_1(\text{Sb}-\text{Se}) = 2,63 \text{ \AA}$.

Заполните следующую таблицу и прокомментируйте результаты расчета.

	Лиганд	R_k	k		Лиганд	R_k	k
Sb1	Se2	2,66(2)		Se1	Sb2	2,58(1)	
	Se3	2,66(1)			Sb2	2,98(2)	
	S1	3,33(2)			Sb1	3,22(2)	
	Se2	3,26(1)					$\Sigma =$
	Se3	3,74(1)		Se2	Sb1	2,66(2)	
			$\Sigma =$		Sb1	3,26(1)	
Sb2	Se1	2,58(1)			Sb2	3,46(2)	
	Se3	2,78(2)					$\Sigma =$
	Se1	2,98(2)		Se3	Sb1	2,66(1)	
	Se2	3,46(2)			Sb2	2,78(2)	
			$\Sigma =$		Sb3	3,74(1)	
							$\Sigma =$

Примечание: цифры в скобках — число одинаковых связей

3.7. Оцените силу кулоновского поля вокруг однозарядного иона, как точечного заряда, на расстоянии 10 и 100 \AA от центра массы.

3.8. Рассчитайте кулоновскую энергию взаимодействия однозарядных ионов металла M^+ и лиганда L^- при ступенчатом комплексообразовании и энергию образования комплекса ML_5^{4-1} , приняв, что расстояния между центрами шарообразных недеформируемых ионов минимальны (в пределах должно быть «касание шаров») и зависят от принятой структуры комплекса.

3.9. С точки зрения представлений о поляризации ионов объясните причину существования устойчивых твердых комплексных соединений состава $M_2[CoF_6]$ ($M = Cs^+, Rb^+, K^+$), хотя твердый CoF_4 не существует.

3.10. С использованием правила эффективного атомного номера оцените термодинамическую устойчивость дициклопентадиенила железа (Cp_2Fe), декакарбонилдимарганца $[Mn_2(CO)_{10}]$ и объясните неустойчивость пентакарбонила марганца.

3.11. С использованием правила эффективного атомного номера оцените термодинамическую устойчивость карбониллов состава $V(CO)_6$, $CpMn(CO)_3$, $Fe(CO)_4^{2-}$, $CH_3Co(CO)_4$, $[CpCr(CO)_3]_3$.

3.12. С использованием правила эффективного атомного номера оцените термодинамическую устойчивость комплексов состава $Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(PF_3)_5$, $Ni(CNR)_4$, $W(CN)_8^{4-}$, PtF_6^{2-} , $Co(NH_3)_6^{3+}$.

¹ Энергия, выделяющаяся при перемещении стехиометрического числа ионов M^+ и L^- с бесконечно большого расстояния до равновесного междядерного расстояния, определяемого геометрией комплекса, λ .

3.13. Оцените по Гиллеспи строение следующих молекул и ионов: ICl_3 , ICl_4^- , XeF_2 , XeF_3^+ , SO_4^{2-} .

3.14. Оцените по Гиллеспи строение следующих пар молекул: (а) CH_4 , NH_3 ; (б) SOF_4 ; SOCl_4 ; (в) Cl_2O , H_2O . Определите, какой из углов $\text{L}-\text{Э}-\text{L}$ в каждой из пар больше.

Тема 4

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Существуют разнообразные квантово-механические модели, позволяющие параметризовать проблему химической связи. Это предоставляет определенные возможности для описания свойств химических соединений с помощью современных физических методов (см. тему 18), что способствует более глубокому пониманию химизма и выявлению новых химических закономерностей.

Ковалентную связь, например, связывают с молекулярной орбиталью, локализованной в области, охватывающей несколько (два, три и т. д.) ядер (двухцентровые и другие, многоцентровые, связи). В зависимости от числа образующихся для данной ковалентной связи электронных пар говорят об одинарной (простой) и кратных связях (двойной, тройной, четверной).

Ниже кратко рассматриваются некоторые квантово-химические теории, применяемые в координационной химии. Поскольку по этим вопросам в нашей стране издавались подробные пособия (см. список рекомендуемой литературы), здесь мы даем только основные положения, а также возможности и ограничения наиболее популярных представлений.

В современной учебной литературе для описания электронного строения и химической связи в комплексных соединениях обычно используют три основных квантово-механических теории: валентных связей (ВС), кристаллического поля (ТКП) и поля лигандов (ТПЛ).

Применение теории ВС было весьма популярно в 1960—1970-е гг., скорее из-за его методологических достоинств (прежде всего, наглядности), нежели исходя из критериев точности и надежности получаемых тогда результатов. Частично указанные достоинства обусловлены кажущейся близостью качественного аспекта теории к классическим представлениям.

4.1. Метод валентных схем (валентных связей)

Метод валентных схем или связей (МВС) — квантово-химический метод расчета электронных волновых функций молекул¹.

¹ Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М. : Мир, 1972.

Важным достижением МВС был расчет молекулы водорода В. Гайтлером и Ф. Лондоном (1927). Ими найдено, что качественно правильный вид зависимости энергии от межатомного расстояния получается с так называемой ковалентной волновой функцией, выражаемой через атомные орбитали 1s-типа χ_a и χ_b разных атомов в молекуле H_2 , ядра которых обозначены индексами a и b :

$$[\chi_a(1)\chi_b(2) + \chi_a(2)\chi_b(1)]\{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\}. \quad (4.1)$$

Здесь цифрами 1 и 2 обозначены переменные, имеющие место для $\alpha(K)$ и $\beta(K)$ электронов ($K = 1, 2$) — спиновых функций при разных значениях спина K -го электрона.

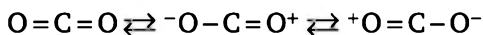
В (4.1) принимается, что один из электронов находится возле ядра a , а другой — возле ядра b . Если заменить выражение в квадратных скобках на $[\chi_a(1)\chi_a(2) + \chi_b(2)\chi_b(1)]$, то получается так называемая ионная волновая функция, для которой наиболее вероятно нахождение обоих электронов возле одного и того же ядра. Выражение в фигурных скобках в формуле (4.1) называется спиновой функцией, отвечающей спариванию электронов.

Возможность описания ковалентной связи одной ковалентной функцией в случае водорода способствовала развитию теории спин-валентности, согласно которой ковалентная связь обусловлена спариванием электронов. Классической структурной формуле молекулы соответствует при этом волновая функция, представляемая произведением функций вида (4.1), отвечающих отдельным валентным штрихам. Если молекуле отвечает несколько эквивалентных структур, более точную оценку энергии получают вариационным методом, когда волновую функцию молекулы Ψ представляют в виде линейной комбинации функций отдельных структур, а изменению энергии сопоставляют резонанс структур.

Упомянутый резонанс рассматривается в рамках теории резонанса¹ Л. Полинга (идея 1928 г.). Она сочетает представления классической теории химического строения с квантово-химическим описанием связи (в рамках МВС). Согласно теории резонанса, для молекул и ионов строение может быть представлено в виде нескольких структурных формул, взятых с определенным «весом» и отличающихся способом распределения электронных пар между ядрами; реальное электронное и геометрическое строение является промежуточным между ними. «Вес» каждой структуры определяется ее природой и относительной стабильностью.

¹ Справедливый вопрос о понимании теории резонанса и о соотношении квантово-химических методов с классической теорией в свое время явились предлогом для политической критики некоторых отечественных химиков-органиков и теоретиков (см. Стенографический отчет Всесоюз. совещания 11—14 июня 1951 г. «Состояние теории химического строения в органической химии». М.: Изд. АН СССР, 1952).

В молекулах, включающих атомы с различной электроотрицательностью, значительный вклад вносят резонансные структуры ионного типа. Так, строение CO_2 описывается резонансом трех структур



Межъядерное расстояние $\text{C}-\text{O}$ в этой молекуле значительно меньше, чем в других молекулах со связями $\text{C}=\text{O}$.

Резонанс структур ведет к стабилизации основного состояния молекулы или иона. Мерой стабилизации служит энергия резонанса, которая тем больше, чем больше число резонансных структур и больше низкоэнергетичных эквивалентных структур участвует в резонансе. Энергию резонанса можно оценить как разность энергий основного состояния молекулы и ее изолированных связей или основного состояния и структуры сравнения, моделирующей наиболее устойчивую резонансную форму.

В теории резонанса используется понятие о *гибридизации связей* (Полинг Л.¹, 1931).

По В. И. Пупышеву, «сущность гибридизации состоит в том, что электрон молекулы вблизи выделенного атомного ядра характеризуют не отдельной атомной орбиталью, а линейной комбинацией атомных орбиталей с различными значениями азимутального и магнитного квантовых чисел. Такая линейная комбинация называется гибридной орбиталью». Считается, что между этим описанием и выравниванием межъядерных расстояний и валентных углов при образовании химических связей s -, p -, d - и т. д. электронами имеется прямая корреляция.

К примеру, в метане (sp^3 -гибридизация, рис. 4.1) атом углерода образует четыре связи, находясь в возбужденном состоянии с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^3$. Состояние четырех валентных электронов $2s^2 2p^3$ описывают различные одноэлектронные функции ψ_{2s} , ψ_{2px} , ψ_{2py} , ψ_{2pz} после гибридизации — функции, представляющие собой эквивалентные линейные комбинации упомянутых функций:

$$\psi_i = a_i \psi_{2s} + b_i \psi_{2px} + c_i \psi_{2py} + d_i \psi_{2pz}, \quad i = 1, 2, 3, 4. \quad (4.2)$$

Максимумы ψ_i направлены в сторону образования связи (к вершинам тетраэдрической молекулы). Считается, что в результате гибридизации образуется более прочная связь, а энергия системы понижается.

Заметим, что представления о возбуждении электронных состояний здесь не являются случайными. Первая ступень расчетной

¹ В дальнейшем представления о гибридизации получили развитие и в настоящее время являются самостоятельным методическим приемом квантовой химии.

процедуры в МВС — промотирование электронов на возбужденные уровни. Именно ситуация на этой стадии расчета в свое время явилась одним из серьезных аргументов для отказа от применения МВС в пользу использования метода молекулярных орбиталей для описания химической связи во фторидах ксенона. Промотирование валентных электронов с орбиталей ксенона в этом случае требует крайне высоких энергий, которые не окупаются при образовании химической связи (Дяткина М. Е., 1969).

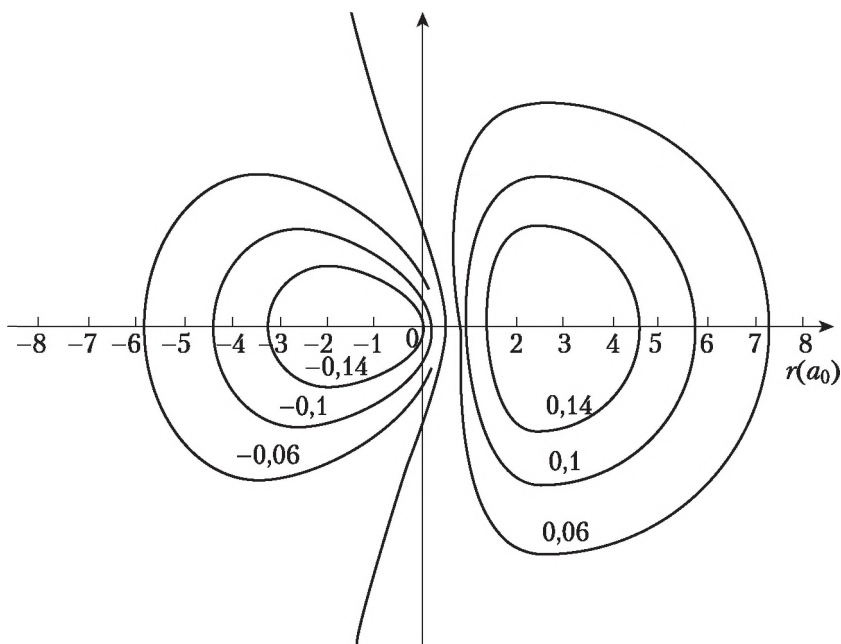


Рис. 4.1. Контурная диаграмма гибридной sp^3 -орбитали

В табл. 4.1 представлены некоторые виды гибридизации, включая тот случай, когда комплексообразователь использует свои d -орбитали.

В общем случае $\Psi(MX_k)$ (Чаркин О. П., 1973) записывается в виде комбинации функций, отвечающих ковалентным и ионным структурам. Однако определение их весовых коэффициентов возможно только из неэмпирических расчетов по МВС, что представляет сложную задачу и выполнено лишь для небольшого числа простейших молекул. Даже если ограничиться ковалентными структурами, $\Psi_{\text{ков}}(MX_k)$ оказывается очень сложной, поскольку представляет собой линейную комбинацию детерминантов, каждому из которых отвечает определенная схема спаривания, так, чтобы суммарный спин отвечал спину основного состояния молекулы, а Ψ принадлежала полносимметричному представлению точечной группы симметрии. Поэтому на каждый способ спаривания обычно накладывают ограничения, с помощью которых удается выделить часть детерминантов, дающих наибольший вклад в $\Psi_{\text{ков}}(MX_k)$.

Типы гибридизации

Гибридизация	Конфигурация	Примеры
sp	Линейная	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
sp^2	Треугольная	$[\text{NO}_3]^-$
sp^3	Тетраэдр	$[\text{NH}_4]^+$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$
dsp^2	Квадрат	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
dsp^3	Тригональная бипирамида	$[\text{Et}_3\text{P}]_2[\text{NiBr}_3]^0$
d^3s	Тетраэдр	$[\text{CrO}_4]^{2-}$
d^2sp^3 , sp^3d^2	Октаэдр	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Mn}(\text{CNS})_6]^{4-}$

Здесь различают несколько случаев. Один из них — это т. н. *валентное состояние полного спаривания*, когда спин электрона на гибридной σ_i -АО атома М спаривается только со спином электрона на l_i -АО i -го лиганда X, в сторону которого и направлена σ_i . Тогда для энергии атомизации ($D_{\text{ат}}\text{MX}_k$) имеем:

$$D_{\text{ат}}\text{MX}_k = E_{\text{ПС}}(\text{MX}_k) - \left\{ E_0^{\text{tot}}(\text{M}) + \sum_i^k E_0^{\text{tot}}(\text{X}_i) \right\} = \left\{ \sum_i^k E(\text{M} - \text{X}_i) \right\} + \left\{ \sum_{i>j}^k E(\text{X}_i - \text{X}_j) \right\} - \left\{ E_{\text{ВС}}(\text{M}) + \sum_i^k E_{\text{ВС}}(\text{X}_i) \right\}, \quad (4.3)$$

где $E_{\text{ВС}}(\text{M})$ и $E_{\text{ВС}}(\text{X}_i)$ — энергии возбуждения *валентного состояния*¹ атомов М и X; $E_{\text{ПС}}$ — энергии полного спаривания, а в фигурных скобках приведена полная энергия межатомных взаимодействий, т. е. энергия, которая выделилась бы при образовании молекулы из атомов, предварительно возбужденных каким-либо способом в ВС.

В базисе комплексных АО энергия $E_{\text{оПС}}$ выражается в виде линейной комбинации энергий термов спектроскопических состояний Ф: $E_{\text{оПС}} = \sum_{L,S} a_{L,S}^2 E(L^2, L_z, S^2, S_z)$, а последние могут быть взяты из данных атомной спектроскопии. Здесь $a_{L,S}$ — коэффициенты разложения, которые можно определить в рамках метода «атом в молекуле»² либо по теории групп.

В. С. Урусов дает пример, иллюстрирующий механизм формирования валентного состояния для атома углерода с конфигурацией основного состояния $2s^2 2p^2$ и тетраэдрической гибридизацией sp^3 . При этом учитываются:

¹ Валентное состояние центрального атома может быть получено при гипотетическом процессе удаления от центрального атома лигандов без изменения способа спаривания (модель «замороженных орбиталей» Моффита — Ван Флека).

² Moffitt W. // Proc. Roy. Soc 1950. V. A317. P. 341.

- промотирование $2s^2 2p^2 \Rightarrow 2s^1 2p^3$ (с переходом электрона с основного состояния центрального атома — здесь это углерод — на возбужденное);
- гибридизация электронов;
- разупорядочение спинов валентных электронов, так как в валентном состоянии все спины компенсированы.

Энергия, затрачиваемая на организацию валентного состояния, для атома углерода составляет 162 ккал/г-атом, причем промотирование требует затраты в 96 ккал/г-атом. В результате перехода в валентное состояние потенциалы ионизации принимают значения, отличные от ступенчатых потенциалов ионизации, табулированных во многих справочниках (они базируются преимущественно на обзорах Ш. Мур, National Bureau of Standard USA, 1950—1960-е гг.).

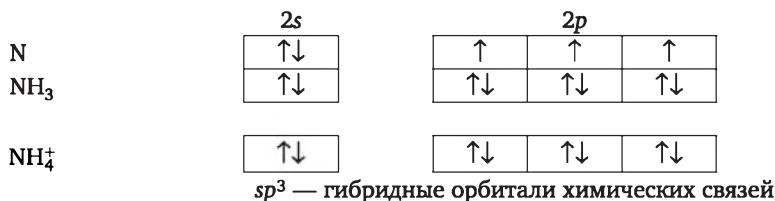
Итак, МВС предполагает, что химическая связь является двух-электронной и направленной, причем это предположение распространяется на комплексные соединения.

Продемонстрируем способ описания связи по МВС на трех примерах.

Ион аммония. Его образование связывают с sp^3 -гибридизацией. Атом азота имеет 3 неспаренных электрона, дающие σ -связи с s -электронами трех атомов водорода. Ион имеет так называемую *неподеленную электронную пару* ($2s^2$), не использованную для связи с другими атомами или ионами. Неподеленная пара осуществляет связи с четвертым атомом водорода. При этом происходит гибридизация трех $2p$ -орбиталей и $2s$ -орбитали комплексообразователя (азота), причем гибридные орбитали направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится азот. Все гибридные орбитали взаимодействуют с $1s$ -орбиталями лигандов, в результате чего образуются 4 одинаковых двухэлектронных σ -связи иона аммония.

Как видно, МВС активно использует идею о донорно-акцепторной связи, так как одна из связей образована путем передачи части электронной плотности неподеленной пары на $1s$ -орбиталь лиганда.

С помощью условных изображений орбиталей в виде «квантовых ячеек» образование иона аммония может быть показано следующим образом:



Для d -переходных металлов по МВС возможно существование двух типов комплексов — ионных и ковалентных или спин-свободных и спин-связанных.

Спин-связанные (внутриорбитальные или ковалентные) комплексы. Комплекс двухвалентного хрома с α , α -дипиридилем $[\text{Cr}(\text{dipy})_3]^{2+}$.

	3d	4s	4p
Cr ²⁺	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> ↑↑↑↑ </div>		
[Cr(dipy) ₃] ²⁺ :	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> ↑↓↑↑↑↓↑↓ </div>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> ↑↓ </div>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> ↑↓↑↓↑↓ </div>
	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> ⋮ <div style="text-align: center;"> d²sp³-гибридные орбитали </div> </div>		

Mn^{2+}	<div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-bottom: 5px;"> 3d 4s 4p 4d </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;">↑</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;">↑</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;">↑</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;">↑</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;">↑</div> </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;"> </div>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-bottom: 5px;"> 4s 4p 4d </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;"> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;"> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;"> </div> </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;"> </div>
------------------	--	--	--	--

$[\text{Mn}(\text{CNS})_6]^{4-}$	<div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-bottom: 5px;"> 3d 4s 4p 4d </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;">↑</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;">↑</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;">↑</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;">↑</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;">↑</div> </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;">↑↓</div>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-bottom: 5px;"> 4s 4p 4d </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;">↑↓</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;">↑↓</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;">↑↓</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;">↑↓</div> </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; text-align: center;">↑↓</div>
----------------------------------	--	---	---	---

⋮
 sp^3d^2 -гибридные орбитали
⋮

В качестве примера рассмотрим комплексные ионы $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Mn}(\text{CNS})_6]^{4-}$. Ион $\text{Mn}(\text{II})$ имеет пять неспаренных электронов. В случае d^2sp^3 - и sp^3d^2 -гибридизации возможно различное магнитное поведение этих комплексов. В первом случае соединение должно иметь $\mu = 1,79$ М. Б. Во втором — 5,92 М. Б. По данным эксперимента имеем:



¹ 1 магнетон Бора = 5580 Гс · см³/моль.

Ряд исследователей, основываясь на МВС, выдвинули тезис о магнитном критерии характера химической связи, т. е. о наличии ковалентных или ионных связей в координационных соединениях. С этой точки зрения комплексные соединения с ионными связями должны иметь такой же магнитный момент, как и свободный ион. Спаривание же электронов свидетельствует о наличии ковалентных комплексов.

Поясним сказанное примером. Ион Fe(III) характеризуется 5 неспаренными электронами. Для комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ число неспаренных электронов уменьшается до одного (этому отвечает $\mu = 1,7\text{—}1,8$ М. Б.). Таким образом, связи в этом ионе являются ковалентными. Для иона $[\text{FeF}_5(\text{OH})_2]^{2-}$ $\mu = 5,9$, что совпадает с ожидаемым для 5 неспаренных электронов. Это должно свидетельствовать, что связи — ионно-дипольные, т. е. осуществляются только за счет электростатического взаимодействия между центральным ионом и лигандами. Но этот прием не всегда работает. Так, например, для $[\text{Fe}(\text{acac})_3]^{3+}$ по магнитным данным $\mu = 5,9$ М. Б., т. е. он должен считаться ионным. Однако он проявляет свойство ковалентного комплекса: растворяется в органических растворителях и не является электролитом.

Нетрудно видеть, что метод валентных связей практически непосредственно базируется на концепции Льюиса. На той же концепции основываются и представления о **донорно-акцепторной связи**.

Характерной особенностью соединений, в которых имеет место донорно-акцепторная связь, является наличие группировок, между которыми происходит передача электронной пары с орбиталей донора (как правило, лиганда) на вакантную орбиталь акцептора (как правило, центрального атома) с образованием общей орбитали или системы орбиталей. Разновидностью донорно-акцепторной является *семиполярная* связь, к примеру, в соединениях типа $\text{R}_3\text{P}^+ \text{—} \text{CH}_2^-$, $\text{R}_3\text{N}^+ \text{—} \text{O}^-$, образованная за счет переноса одного электрона от донора к акцептору с последующим спариванием неподеленных электронов и формированием общей связывающей орбитали σ -типа.

В принципе, природа донорно-акцепторной связи не отличается от обычной полярной ковалентной, т. е. локализованной и направленной связи. Различие заключается лишь в описании образования этих связей.

И. Берсукер предлагает сохранить термин «донорно-акцепторная связь» для характеристики генеалогии электронов связи, поскольку классификация связей по происхождению и предыстории соединения в определенной мере отражает процесс его синтеза. По видимому, с этим можно согласиться, так как такой подход до сих пор не потерял своего значения для экспериментальной химии, по крайней мере в случае соединений, для которых можно говорить

о направленных связях, и для реагирующих систем, в которых отсутствует реакционная поверхность раздела фаз.

4.2. Достоинства и недостатки МВС

МВС достаточно часто позволяет обосновать возможные значения КЧ; в ряде случаев он дает сведения о геометрии комплексов переходных металлов и *объясняет* их магнитные свойства. Правда, тезис о наличии только двухэлектронных и направленных связей справедлив лишь в ограниченном числе случаев.

Достоинством теории считается наглядный характер, в особенности полезный с дидактической точки зрения. Однако это касается не столько методик расчета, сколько качественного описания некоторых следствий; кроме того, функции, вносящие наиболее важные вклады в ψ , не всегда отвечают структурным формулам, наиболее важным для описания химической связи в рамках классических представлений. Кроме того, расчеты в МВС в полном объеме проводятся весьма редко из-за своей громоздкости.

К числу недостатков следует причислить неоднозначность получаемых результатов, поскольку одна и та же пространственная конфигурация связей может описываться несколькими электронными конфигурациями и, наоборот, для одной электронной конфигурации возможны различные расположения связей. Принимаемые веса для каждой конфигурации, в общем, плохо обосновываются. Поэтому выбор гибридизации и конфигурации связей определяется дополнительными факторами (например, отталкиванием присоединенных атомов, прочностью образуемых связей и пр.) и требует экспериментального (например, магнитного) подтверждения.

Эта теория не позволяет анализировать электронные (абсорбционные и эмиссионные) спектры комплексных соединений, которые являются основой современного знания об их составе и геометрии, объяснить цветность соединений и многое другое. Она грешит также произволом в выборе параметров. Поэтому МВС в настоящем состоянии представлена весьма кратко.

В то же время справедливости ради отметим, что имеется ряд работ конца 1970-х гг., в которых с помощью метода ВС рассматривались свойства некоторых координационных соединений. Это касается, например, производных бора и ряда галогенидов металлов (Чаркин О. П.), на примере которых показано, что теория валентных связей не исчерпала своих возможностей. Кроме того, МВС считается одним из способов описания строения молекул с учетом электронной корреляции.

Как бы то ни было, разделение комплексов на ионные и ковалентные, а состояний — на внешне- и внутриорбитальные, впрочем, как

и первое использование *теории гибридизации состояний* — несомненные достижения теории валентных связей¹.

Более распространены, однако, другие теории, которые далее и рассматриваются. К ним относится, прежде всего, теория кристаллического поля (ТКП) (1930-е гг.), в которой устанавливается связь симметрии с атомной спектроскопией и которая позволяет интерпретировать так называемые *d-d*-спектры или электронные спектры комплексов металлов. Дальнейшим развитием ТКП является теория поля лигандов — ТПЛ, которая преобразовала неорганическую химию много лет назад. Примерно с 1950 г. эта теория выдвинулась в центр внимания химии, интерес к ТПЛ обострился после появления модели углового перекрывания². Сейчас трактовка химии переходных металлов в учебниках в значительной мере определяется этой теорией.

4.3. Теория кристаллического поля

В 1929 гг. Бете опубликовал статью, в которой рассмотрел эффект размещения изолированного катиона Na^+ в решетке ионного кристалла типа NaCl . В частности он заинтересовался вопросом о судьбе энергетических уровней свободного иона, помещенного в электростатическое поле (или так называемое кристаллическое поле), существующее в пределах кристалла. Энергетические уровни свободного иона — вырождены, т. е. существуют наборы независимых (ортогональных) волновых функций, причем все члены этого набора имеют одинаковую энергию. Бете показал, что при помещении этих ионов в кристалл должно наблюдаться полное или частичное снятие вырождения волновых функций, критичными же являются факторы геометрии кристаллического окружения и термы свободного иона.

4.3.1. Предпосылки ТКП

Появление ТКП оказалось возможным в связи с успехами атомной спектроскопии³. Рассмотрение ТКП полезно начать с некоторых пояснений.

1. В многоэлектронном атоме (ионе) действуют силы притяжения электронов к ядру (так называемое центральное поле), а также

¹ Уэланд Дж. Теория резонанса и ее применение в органической химии : пер. с англ. М. : 1948.

² Заголовок одной из статей 1965 г.: «Попытка восстановления теории поля лигандов» (Schaeffer C. E., Jorgensen C. K. // Mol. Phys. 1965. V. 9. P. 401).

³ См. превосходное классическое пособие: Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. 5-е изд. М. : Книжн. дом Либроком. Атомная спектроскопия, 2009; Молекулярная спектроскопия, 2008.

силы межэлектронного отталкивания и спин-орбитального взаимодействия¹.

2. В атомах центральное поле — кулоновского типа, по величине доминирующее над всеми остальными действующими силами.

3. Решение уравнения Шредингера для очевидной модели — атома водорода дает схему одноэлектронных орбиталей, которые могут заполняться электронами в соответствии с принципами заполнения и Паули. Эти уровни обозначаются $1s, 2s, 2p, 3s, \dots$ и т. д. в соответствии со значениями главного квантового числа n и квантового числа орбитального углового момента (азимутального) l . Так, $3p$ -электрон имеет $n = 3$ и $l = 1$; буквы указывают на различные значения l следующим образом:

$l =$	0	1	2	3	4	5	6...
	s	p	d	f	g	h	i

4. Схема, показывающая распределение электронов по одноэлектронным орбиталям, называется электронной конфигурацией атома. Для «неодноэлектронных» орбиталей необходимо учитывать и другие взаимодействия, а не только относящиеся к центральному полю. Если межэлектронное отталкивание много больше спин-орбитального взаимодействия, то соответствующие уровни называют уровнями связи Рассела — Саундерса (LS -связь); если же доминирует спин-орбитальное взаимодействие (как это имеет место в случае тяжелых атомов с $Z > 30$, где Z — атомный номер), то соответствующие уровни относят к схеме jj -связи. Промежуточные случаи обычно рассматриваются специально.

5. При наличии LS -связи в многоэлектронном атоме квантовые числа l отдельных электронов теряют свое значение, так как каждый электрон из-за межэлектронного взаимодействия движется в сферически несимметричном поле. Физический смысл имеют лишь полные орбитальный и спиновый моменты совокупности электронов:

$$|\vec{L}| = h\sqrt{L(L+1)}; \quad (4.4)$$

$$|\vec{S}| = h\sqrt{S(S+1)}. \quad (4.5)$$

Для закрытых или замкнутых (*closed shell*) оболочек (s^2, p^6, d^{10}, f^{14}) $L = 0$.

6. Ненулевые L и S создают магнитные поля, ориентирующие связанные с ними магнитные моменты так, чтобы минимизировать

¹ Наличие спина электрона приводит к появлению магнитного диполя. Другой магнитный диполь возникает также вследствие движения электрона по его орбите. Эффект взаимодействия между этими диполями называют спин-орбитальным взаимодействием.

энергию их взаимодействия. Из-за такого взаимодействия появляется квантовое число J , являющееся мерой полного углового момента атома (спинового и орбитального). Полный угловой момент \vec{J} атомов является векторной суммой полного орбитального и спинового моментов $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, причем $|\vec{J}| = h\sqrt{J(J+1)}$. При $L > S$ число возможных значений J равно $2S + 1$, при $L < S$ оно равно $2L + 1$.

Энергии E_{LS} — функции квантовых чисел L и S . В представлении Слейтера — Кондона

$$E_{LS} = \sum_{k=0}^m a_k F_k, \quad (4.6)$$

где a_k — коэффициент; k — любое число; $m = 4$ или 6 для d -или f -электронов; в представлении Рака́:

$$E_{LS} = a_A A + a_B B + a_C C + \dots \equiv \sum_i a_i X, \quad (4.7)$$

где $a_X(a_i)$ — некие коэффициенты; X — так называемые параметры Рака́ (A, B, C), в частности, по Слейтеру — Кондону составляющие:

$$A = F_0 - 49F_4; B = F_2 - 5F_4; C \approx 35F_4. \quad (4.8)$$

7. Межэлектронное отталкивание вызывает расщепление вырожденных состояний на группы уровней, характеризующихся меньшим вырождением и определенными термами¹.

В изолированных атомах состояния так называемых «валентных» электронов относят к состояниям или термам. Различия между этими терминами весьма существенны. Каждому электронному состоянию отвечает своя поверхность потенциальной энергии (зависимость изменения потенциальной энергии от межъядерного расстояния), обозначаемая теоретико-групповыми символами. Энергию этого состояния или само состояние называют термом.

Термы обозначают буквами в соответствии с полным орбитальным моментом атома с надстрочными и подстрочными индексами:

$$^{2S+1}L_J, \quad (4.9)$$

причем для L приняты следующие обозначения²:

$L =$	0	1	2	3	4	5	6
	S	P	D	F	G	H	J

¹ Во многих статьях и текстах термины «состояние» и «терм» используются как синонимы.

² Символы S, P, D и т. д. — неприводимые представления подходящей сферической группы.

8. В формуле (4.9) надстрочный символ $2S + 1$ — это так называемая мультиплетность. Мультиплетность — число состояний, образующихся из вырожденного электронного состояния атома или иона под действием кристаллического поля, а также спин-орбитального или спин-спинового взаимодействия. Невырожденные электронные состояния атомов и неврещающихся молекул расщепляться не могут. Мультиплетность определяется величиной полного спина S и показывает число возможных значений проекций полного спинового момента (совпадает с числом компонент тонкой структуры уровня при $L > S$, $L = S$).

Названия состояний (в зависимости от спина):

$S = 0$	$2S + 1 = 1$	синглетное
$S = 1/2$	$2S + 1 = 2$	дублетное
$S = 1$	$2S + 1 = 3$	триплетное
$S = 3/2$	$2S + 1 = 4$	квартетное.

9. Последовательность расположения термов по энергии определяется эмпирическими правилами Хунда.

- Терм основного состояния всегда имеет наивысшее значение спиновой мультиплетности.
- Если несколько термов имеют одинаковую мультиплетность, более низким по энергии является терм с максимальным L .
- Для конфигураций с оболочками, заполненными менее чем наполовину, низшим по энергии является терм с минимальным значением J ; если оболочка заполнена более чем наполовину, то наиболее стабилен терм с максимальным J .

10. Способы расчета всех возможных атомных и ионных термов изложены, например, в пособиях Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица, К. Бальхаузена, а также В. И. Минкина (см. приложение); список термов для ионов переходных металлов в d^n -конфигурациях приведен в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Ионные термы для конфигураций d^n

Конфигурация	Термы*
d^1, d^9	2D
d^2, d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3, d^7	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D (2), ^2P$
d^4, d^6	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F (2), ^3D, ^3P (2), ^1S (2), ^1I, ^1G (2), ^1F, ^1D (2)$
d^5	$^2G (2), ^2F (2), ^2D (3), ^2P, ^2S$

*Жирным шрифтом выделены термы основного электронного состояния.

11. В ТКП предполагается, что вокруг центрального иона, имеющего некий положительный заряд, располагаются точечные лиганды, каждый из которых также имеет заряд. Эти точечные заряды распределяются на сфере упорядоченно, а их число устанавливает симметрию системы (комплекса).

4.3.2. Основные положения ТКП

Гамильтониан свободного иона записывается в следующей форме:

$$\hat{H} = (-\hbar^2/2m) \sum_i (\nabla_i^2) - \sum_i (ze^2/\bar{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (e^2/\bar{r}_{ij}) + \sum_j \xi(\bar{r}) \vec{l}_j \vec{s}_j = H_F, \quad (4.10)$$

где ∇ — оператор Лапласа; r_{ij} — расстояние между i - и j -электронами.

Первый член здесь представляет кинетическую энергию системы, второй — энергию центрального поля (энергию взаимодействия электрона с ядром), третий — энергию межэлектронного, а четвертый — спин-орбитального взаимодействия.

$$\text{Если обозначить } -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \equiv T_e, \quad \sum_i \frac{ze^2}{\bar{r}_i} \equiv U_{ne},$$

и

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\bar{r}_{ij}} \equiv U_{ee} \quad \sum_j \xi(\bar{r}) \vec{l}_j \vec{s}_j \equiv U_{SO},$$

нетрудно получить другую форму того же гамильтониана:

$$\hat{H} = T_e - U_{ne} + U_{ee} + U_{SO} = H_F. \quad (4.11)$$

В ТКП электронная конфигурация центрального иона учитывается в рамках квантово-механических представлений. Соответствующий гамильтониан¹ имеет вид:

$$\hat{H} = H_F + V, \quad (4.12)$$

где V — так называемый потенциал (оператор) кристаллического поля.

В гамильтониан кристаллического поля² включаются все взаимодействия, характерные для свободного иона, но к ним добавляется некий потенциал V , форма которого зависит от симметрии. Чаще всего (для простоты) рассмотрение начинают с кубических полей (октаэдрической или тетраэдрической конфигурации). Понятно, что здесь можно проследить аналогию с теорией Гиллеспи. Однако,

¹ В квантовой механике форма оператора Гамильтона (гамильтониан) определяет вид решения уравнения Шредингера. Поэтому для физиков любое рассмотрение начинается с конструирования именно гамильтониана.

² Порядок энергетических вкладов [см⁻¹]: $U_{ne} \approx 10^6$ см⁻¹, $U_{ee} \sim 10^6$, $U_{SO} \sim 10^2$ — 10^{13} , $V \sim 10^2$ — 10^5 для $z \sim 20$.

если в последней проводилось электростатическое рассмотрение, то в ТКП применяется квантовая механика.

Для октаэдрической симметрии (O_h) потенциал кристаллического поля представляется в виде суммы

$$V = V_R + V_O, \quad (4.13)$$

где V_O — потенциал октаэдрического поля; V_R — электростатический потенциал, зависящий от числа лигандов (в ТКП не рассчитывается) и ответственный за большую часть энергии решетки или теплоты растворения данного катиона:

$$V_R = \sum_i \frac{1}{4\sqrt{\pi}} R_0(r_i). \quad (4.14)$$

При одинаковом числе электронов вызывает только монотонную дестабилизацию всех уровней¹.

Для более низкосимметричных систем в потенциал V , кроме суммы потенциалов уравнения 4.13, входят потенциалы $V_{\text{тетрагон}}$, $V_{\text{тригон}}$ или $V_{\text{ромбич}}$ в зависимости от симметрии системы, учитываемые как возмущение кубического поля.

При действии потенциала V на исходные вырожденные термы сферического иона происходит частичное снятие орбитального вырождения и, как следствие, расщепление вырожденного состояния, тип которого, например, для полей кубической симметрии представлен в табл. 4.3. (Теоретико-групповая классификация волновых функций по их трансформационным свойствам при действии операторов симметрии разных точечных групп дается, например, в пособии К. Бальхаузена.)

Таблица 4.3

Расщепление термов

L	Терм (вырождение)	Расщепление в кубическом поле (O_h , T_d)
0	S (1)	A_1
1	P (3)	T_1
2	D (5)	$E + T_2$
3	F (7)	$A_2 + T_1 + T_2$
4	G (9)	$A_1 + E + T_1 + T_2$
5	H (10)	$E + T_1 + T_2$
6	J (13)	$A_1 + A_2 + E + T_1 + T_2$

¹ Зависит от числа d^n -электронов. По мере роста числа n монотонно увеличивается. Расстояние между термами иона металла обычно меньше, чем у свободного иона, и этот эффект иногда связывают с потенциалом V_R .

Потенциал V задается обычно соотношением: $V_i = \frac{q_i}{|\vec{R} - \vec{r}_i|}$, где \vec{r}_i — координата; q — величина точечного заряда.

Для расчета полного потенциала всех точечных зарядов используется следующая формула:

$$V_i = \sum_i \frac{q_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_i|} \equiv \sum_i \frac{Z_i e^2}{r_{ij}}. \quad (4.15)$$

Решение уравнения Шредингера с соответствующим потенциалом зависит от симметрии. Обычно для нахождения соответствующих решений используют матричные приемы.

Потенциал Ze/\vec{r}_{ij} можно разложить в ряд по сферическим гармоникам $Y_{lm}(\Theta, \Phi)$, центрированным в начале координат. Поскольку d -орбитали можно выразить через сферические гармоники, центрированные в начале координат, разложение $1/\vec{r}_{ij}$ в ряд по гармоникам производится вокруг того же центра. Такое разложение имеет вид

$$\begin{aligned} \sum \{Ze/(\vec{r}_i - \vec{r}_j)\} = \\ = \sum_{k=0} \sum_{q=-k}^k |4\pi/(2k+1)| \sum_i Ze Y_k^q(\Theta_i', \Phi_i') \{(\vec{r}')^k/(\vec{r}')^{k+1}\} Y_k^q(\Theta_j, \Phi_j), \end{aligned} \quad (4.16)$$

где $Y_k^q(\Theta_i, \Phi_i)$ относится к лиганду, а $Y_k^q(\Theta_j, \Phi_j)$ — к электрону. Величины \vec{r} и \vec{r}' — меньшее и большее из расстояний от начала координат до электрона и лиганда, а \vec{r} относится к расстоянию электрон—ядро.

Первая сферическая гармоника в уравнении (4.16) определяется угловыми координатами лиганда и является числом, которое находится подстановкой величин Θ_i и Φ_i . Вторая гармоника описывает угловые координаты электрона и, следовательно, связана с угловой частью волновой функции рассматриваемого электрона. Уравнение (4.16) позволяет получить гамильтониан, с помощью которого можно определить энергии уровней для любой геометрии окружения.

В настоящее время уже устоялась терминология. В частности это касается и следующих параметров, характеризующих ТКП:

а) Dq — радиальный интеграл (функция эффективного заряда центрального иона, расстояний $M-L$, порядкового номера элемента). Величина Dq для полей кубической симметрии (куб, октаэдр, тетраэдр) считается основным параметром расщепления всех электронных конфигураций. Для тетраэдра $Dq_{тет} = 4/9 Dq_{окт}$ и для куба — $Dq_{куб} = 8/9 Dq_{окт}$. (Для более низкосимметричных групп симметрии сравнительно с O , O_h , T_d в качестве параметров дополнительно принимают радиальные интегралы Dt , Ds , $D\alpha$, $D\beta$ и т. д., имеющие только корреляционный смысл.);

б) B , C — параметры Рака, характеризующие межэлектронное отталкивание.

С применением теории групп построены схемы расщепления в кристаллическом поле для всех существующих конфигураций d^n . Например, для конфигурации d^8 имеем:

Уровень	Состояние	Энергия
$t_{2g}^3 e^5$	4A_2	$12Dq$
$t_{2g}^6 e^2$	3A_2 (HS)	$-12Dq$
	1E	$-12Dq + 8B + 2C - 6B^2/10Dq$
	1A_1	$-12Dq + 16B + 4C - 108B^2/10Dq$
$t_{2g}^5 e^3$	3T_2	$-2Dq$
	3T_1	$3Dq + 7,5B - \frac{1}{2}[225B^2 + 100Dq - 180B \cdot Dq]^{\frac{1}{2}}$
	1T_2	$-2Dq + 8B + 2C - 12B^2/10Dq$
	1T_1	$-2Dq + 12B + 2C$
$t_{2g}^4 e^4$	3T_1	$3Dq + 7,5B + \frac{1}{2}[225B^2 + 100Dq - 180B \cdot Dq]^{\frac{1}{2}}$

Jorgensen C. K. // Adv. Chem. Phys. 1963. V. 5. P. 33.

Подробные расчеты имеют сейчас лишь исторический интерес, поэтому здесь они рассматриваться не будут. Отметим только, что сохраняется «центр тяжести» электронного состояния после его расщепления (в LS-приближении при слабом спин-орбитальном взаимодействии¹).

Важное значение имеют результаты, полученные группой Сугано, ими были записаны аналитические выражения для ряда практически важных энергий расщепленных состояний, выраженных через алгебраические суммы параметров теории (Dq , B и C), а также составлены диаграммы, называемые теперь диаграммами Танабе — Сугано (рис. 4.2, 4.3)², например, для электронных конфигураций d^2 и d^4 . На них показаны расщепления термов свободных ионов (основного и возбужденных состояний) в поле O_h симметрии и зависимости энергий, полученных при этих расщеплениях уровней от силы кристаллического поля (определяется чаще всего отношением Dq/B). Отметим, что для практического использования важны не столько абсолютные значения этих энергий, сколько энергетические разности между соответствующими уровнями.

В одноэлектронном представлении $3d$ уровни в поле O_h -симметрии расщепляются на t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) и e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) уровни. Поля более низкой симметрии вызывают более сильное расщепление вырожденных состояний (например, см. Приложение, в котором даны некоторые диаграммы для тетрагонального поля).

¹ Данные для других конфигураций d^n приведены в приложении.

² См. с. 716—724.

В табл. 4.4 даны расщепления термов основного состояния свободных ионов и кристаллического поля в октаэдрическом поле для всех d^n -конфигураций. Видно, что существует электрон-дырочная симметрия d -орбиталей: легко заметить одинаковый тип расщепления для конфигураций d^2 и d^8 , d^3 и d^7 , d^4 и d^6 , d^1 и d^9 . Правда внутри каждой из этих пар порядок следования состояний инвертируется. Так, для конфигурации d^1 нижним по энергии является ${}^2T_{2g}$ -состояние, а верхним — 2E_g . Для конфигурации d^9 нижним оказывается состояние 2E_g , а верхним — ${}^2T_{2g}$.

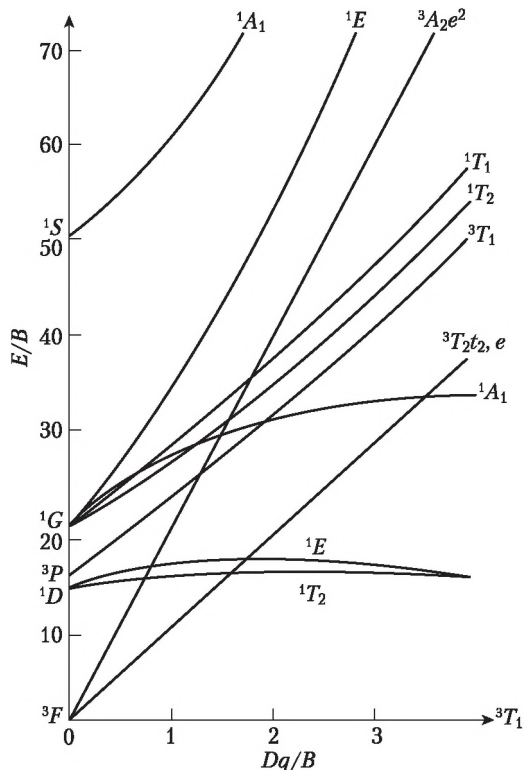


Рис. 4.2. Диаграмма Танабе — Сугано. Электронная конфигурация d^2 ; октаэдрическое поле

Таблица 4.4

Расщепления термов основного состояния в октаэдрическом поле*

d^n , n	Терм основного состояния свободного иона	Теоретико-групповые представления состояний кристаллического поля
1	2D	${}^2T_{2g} + {}^2E_g$
2	3F	${}^3T_{1g} + {}^3T_{2g} + {}^3A_{1g}$
3	4F	${}^4A_{1g} + {}^4T_{2g} + {}^4T_{1g}$

$d^n,$ n	Терм основного состояния свободного иона	Теоретико-групповые представления состояний кристаллического поля
4	5D	$^2E_g^{2+}T_{2g}$
5	6S	$^6A_{1g}$
6	5D	$^5T_{2g} + ^5E_g$
7	4F	$^4T_{1g} + ^4T_{2g} + ^4A_{1g}$
8	3F	$^3A_{1g} + ^3T_{2g} + ^3T_{1g}$
9	2D	$^2E_g + ^2T_{2g}$

***Слева направо энергии термов возрастают.**

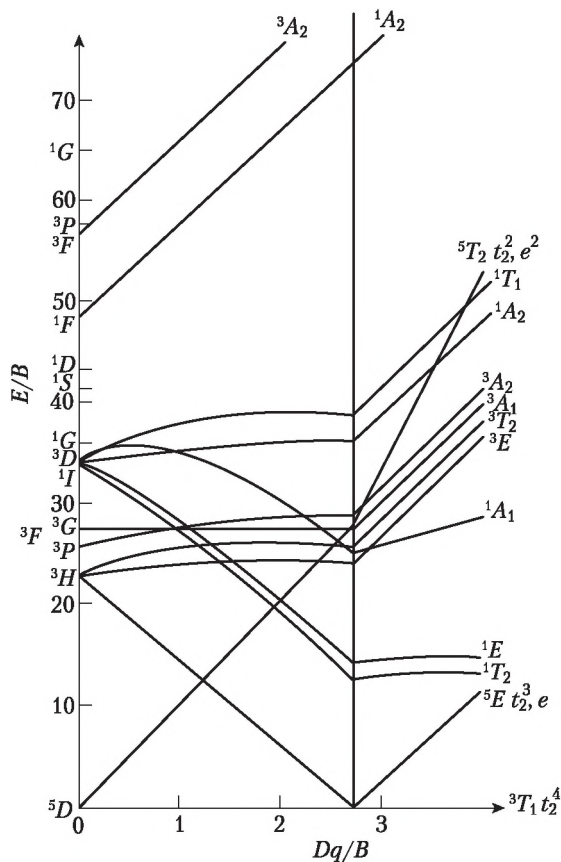


Рис. 4.3. Диаграмма Танабе — Сугано. Электронная конфигурация d^4 ; октаэдрическое поле

Заметим, что в табл. 4.4 представлены только расщепления термов свободных ионов для случая октаэдра. Для тетраэдрических си-

стем последовательность расположения термов — прямо противоположная.

Подчеркнем, что тип расщепления определяется симметрией кристаллического поля и числом d -электронов в конфигурации переходного металла. Важное значение имеет и тип кристаллического поля.

4.4. «Кристаллические» поля

В предположении наличия связи Рассела — Саундерса возможны следующие кристаллические поля:

(а)	$\xi(\vec{r}_i)\vec{l}_i\vec{s}_j < V < \frac{e^2}{\vec{r}_{ij}}$	Слабое поле
(б)	$V > \frac{e^2}{\vec{r}_{ij}} > \xi(\vec{r}_i)\vec{l}_i\vec{s}_j$	Сильное поле
(в)	$\frac{e^2}{\vec{r}_{ij}} > \xi(\vec{r}_i)\vec{l}_i\vec{s}_j > V$	Промежуточные поля
(г)	$\frac{e^2}{\vec{r}_{ij}} \approx V$	Характерно для соединений f -элементов

4.4.1. Слабое кристаллическое поле

Координационные соединения, имеющие лиганды, создающие слабые кристаллические поля, называют *высокоспиновыми* (в МВС им соответствуют *спин-свободные*, *внешнеорбитальные* или *ионные комплексы*). Под влиянием слабого поля LS -связь между d -электронами не нарушается, терм с максимальным спином оказывается основным, а расщепление, например октаэдрическим полем, порождает термы, приведенные в табл. 4.4.

Без учета ковалентной составляющей связи расчет величин $10Dq$ проводится по формулам

$$10Dq = \frac{5ze^2r^4}{3a^5} \text{ (точечные лиганды)}$$

$$\text{или } 10Dq = \frac{25\mu r^4}{3a^6} \text{ (полярные лиганды)}, \quad (4.17)$$

где a — расстояние $M-L$; r — средний радиус d -орбиталей; z — заряд лиганда; μ — дипольный момент лиганда (Ван-Флек, 1939).

4.4.2. Сильное кристаллическое поле

Координационные соединения, имеющие лиганды, формирующие сильные кристаллические поля, называют *низкоспиновыми* (в МВС им соответствуют *спин-связанные, внутриорбитальные* или ковалентные комплексы).

В сильных кристаллических полях потенциал V оказывается настолько большим, что он подавляет межэлектронное взаимодействие. При этом силы отталкивания электронов центрального иона от лиганда расстраивают LS -взаимодействие, характерное для случая слабого поля. Следствием этого является то, что термины «атомное состояние» и «расщепление термов» теряют смысл. Вместо квантовых чисел L и S используют другие характеристики (например, при октаэдрической симметрии комплекса — заселенности t_{2g} и e_g орбиталей). Это иллюстрируется на рис. 4.4 для электронной конфигурации d^1 .

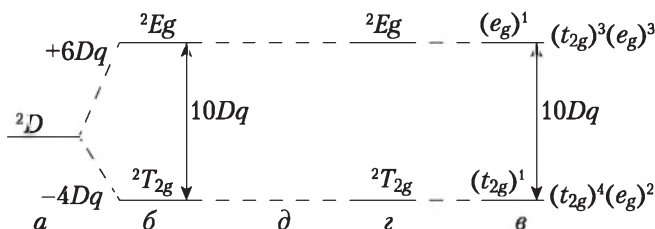


Рис. 4.4. Расщепление энергетических уровней свободного иона с электронной конфигурацией d^1 (а) при помещении его в слабое (б) и сильное (в) кристаллические поля октаэдрической симметрии:

справа показана заселенность орбиталей для электронной конфигурации d^6 в случае сильного поля (схема расщепления конфигураций d^1 и d^6 одинакова из-за наличия для соответствующих свободных ионов D термов основного электронного состояния)

В полях кубического типа для каждого d -электрона существуют по крайней мере две энергетически неэквивалентные позиции, которым соответствуют $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ -орбитали и $e_g(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ -орбитали, причем для октаэдра t_{2g} состояниям отвечает минимальное электростатическое взаимодействие с лигандами, а в состоянии e_g электрон испытывает наибольшее отталкивание от лиганда. В связи с этим электроны стремятся занять только нижние по энергии (O_h : t_{2g} -; T_d : e -) состояния и даже спариться. Однако емкость этих уровней ограничена, что вынуждает электроны при их большом числе занимать более высокие уровни (O_h : e_g -; T_d : t_2 -). При большом числе электронов в d^n конфигурации часть электронов занимает вакантные позиции на более низких уровнях в соответствии с принципом заполнения (*Aufbau*-принцип) и происходит их спаривание.

Второй причиной спаривания электронов является действие сильного поля лигандов. При этом спаривание происходит, если

энергия спин-спаривания (ЭСС) по абсолютной величине больше $10Dq$. По К. Иоргенсену величина этой энергии для d - и p -электронов задается следующим уравнением:

$$\text{ЭСС} = [\langle S(S + 1) \rangle S(S + 1)]D, \quad (4.18)$$

где D — параметр ЭСС; $\langle S(S + 1) \rangle$ — среднее значение $S(S + 1)$ для данной конфигурации l^n :

$$\langle S(S + 1) \rangle = [q(q + 2)/4] - \{(2l + 2)q(q - 1)/[2(4l + 1)]\}, \quad (4.19)$$

где l — орбитальное квантовое число; S — спиновое квантовое число; q — число электронов; $D(p) = (15/4)F_2$ и $D(d) = (7/6)[(5/2)B + C] \approx 7B$.

При близких значениях B и C : $\text{ЭСС}(d^6) < \text{ЭСС}(d^7) < \text{ЭСС}(d^4) < \text{ЭСС}(d^5)$. Интересно, что ввиду малой величины параметра $10Dq$ для тетраэдрических систем, по крайней мере кислородсодержащих, низкоспиновые конфигурации маловероятны.

Энергии и электронные состояния d -электронов в сильном поле, выраженные через параметры Слейтера — Кондона F_2, F_4 , приведены в табл. 4.5 (F_i находят из спектров свободных ионов).

Таблица 4.5

Состояния и энергии в сильных октаэдрических полях

d^n, n	Энергия основного состояния свободного иона	Энергия основного состояния в кристаллическом поле	Энергия возбуждения	Термы возбужденных состояний
1	0	0	0	
2	$-8F_2 - 9F_4$	$-5F_2 - 24F_4$	$3F_2 - 15F_4$	$^1A_{1g}, ^1E_g, ^1T_{2g}$
3	$-15F_2 - 72F_4$	$-15F_2 - 72F_4$	0	$^2E_g, ^2T_{1g}, ^2T_{2g}$
4	$-21F_2 - 189F_4$	$-15F_2 - 44F_4$	$6F_2 + 145F_4$	$^1A_{1g}, ^1E_g, ^1T_{2g}$
5	$-35F_2 - 315F_4$	$-20F_2 - 40F_4$	$15F_2 + 275F_4$	
6	$-35F_2 - 315F_4$	$-30F_2 - 60F_4$	$5F_2 + 255F_4$	
7	$-43F_2 - 324F_4$	$-36F_2 - 219F_4$	$7F_2 - 105F_4$	
8	$-50F_2 - 387F_4$	$-50F_2 - 387F_4$	0	$^1A_{1g}, ^1E_g$
9	$-56F_2 - 504F_4$	$-56F_2 - 504F_4$	0	

4.4.3. Промежуточные поля

В промежуточных полях лигандов представления предельных случаев — сильного и слабого полей — практически не действуют. В схеме сильного поля из-за электростатического отталкивания электронов (это так называемое конфигурационное взаимодействие

ствие) потенциал V вызывает помимо расщепления состояний, еще и смешивание волновых функций разных термов. В промежуточных полях волновые функции не являются функциями одного терма или одной конфигурации, а рассмотрение проводится введением поправок в одно из предельных описаний. Типичный пример соответствующей корреляционной диаграммы для электронной конфигурации d^3 показан на рис. 4.5.

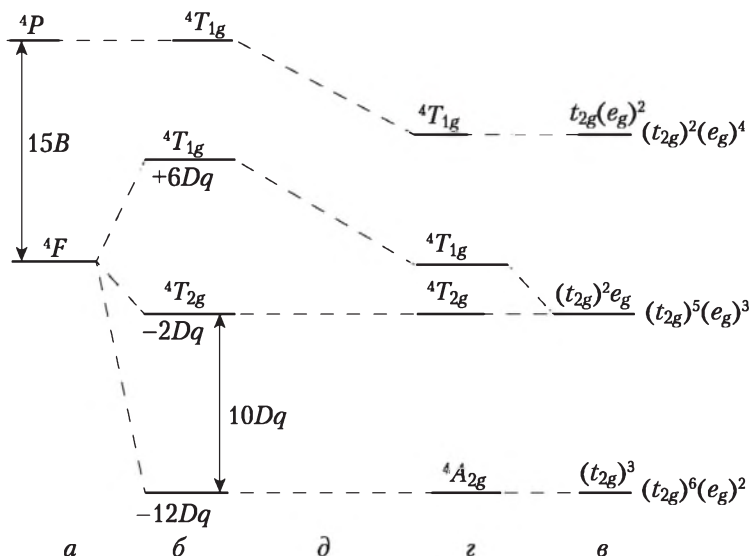


Рис. 4.5. Расщепление энергетических уровней свободного иона с электронной конфигурацией d^3 (a) при помещении его в слабое (b), сильное (v)

и промежуточные (z , d) кристаллические поля октаэдрической симметрии:

справа показана заселенность орбиталей для d^8 электронной конфигурации в случае сильного поля (схема расщепления конфигураций d^3 и d^8 одинакова из-за наличия для соответствующих свободных ионов F термов основного электронного состояния)

4.5. Энергии стабилизации кристаллическим полем

При $t_{2g} - e_g$ расщеплении свободного иона с учетом сохранения центра тяжести конфигурации¹ e_g -орбиталь повышается по энергии (дестабилизируется) на $6Dq$, а энергия t_{2g} -орбитали — наоборот, понижается (т. е. орбиталь стабилизируется) на $4Dq$. Соответственно

¹ Теорема центра тяжести: $4E(e_g) + 6E(t_{2g}) = 10E_0$. Коэффициенты в левой части соответствуют числу электронов, которые могут разместиться на соответствующих энергетических уровнях. Энергия стабилизации уровня t_{2g} выражается соотношением: $E_{ст.} = E_0 - E(t_{2g})$. Для энергии дестабилизации e_g -электронов имеем: $E_{дест.} = E(e_g) - E_0$, где E_0 — энергия пятикратно вырожденного состояния свободного d -иона (сферическая симметрия).

стабилизируются или дестабилизируются и соответствующие электроны, располагающиеся на указанных орбиталях.

Принято считать, что в зависимости от их числа имеет место энергетический выигрыш, который называют энергией стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП, δ^1) для данного типа расщепления и который часто связывают со свойствами комплекса.

Расчет ЭСКП для октаэдрической конфигурации, когда t_{2g} и e_g орбитали заполняются последовательно, начиная с наиболее низких по энергии орбиталей t_{2g} , а спаривание электронов возможно только в случае отсутствия вакантной незанятой орбитали и по тому же принципу, выполняется по формуле

$$\text{ЭСКП} (\equiv \delta) = n(-4Dq) + m(6Dq) + k\Pi, \quad (4.20)$$

где n — число электронов на t_{2g} уровне; m — число электронов на уровне e_g , Π — энергия спин-спаривания, а k — коэффициент, показывающий число электронных пар образовавшихся при спаривании в сильном кристаллическом поле (вне действия правила *Aufbau*).

Очевидно, что спаривание электронов в кристаллическом поле происходит, если $10Dq$ меньше энергии спин-спаривания (ЭСС или Π). По К. Иоргенсену величина этой энергии для d - и p -электронов описывается уравнениями 4.18, 4.19.

Легко подсчитать, что в случае высокоспиновой конфигурации с тремя электронами ($t_{2g}^3 e_g^0$) ЭСКП (δ) = $(-4Dq) \cdot 3 = 12Dq$, для пяти электронов (конфигурация $t_{2g}^3 e_g^2$) $\delta = (-4Dq) \cdot 3 + (6Dq) \cdot 2 = 0$. Для сильного кристаллического поля и конфигурации с пятью электронами имеем конфигурацию $t_{2g}^5 e_g^0$ получаем: $\delta = (-4Dq) \cdot 5 = -20Dq + 2\Pi$. В табл. 4.6 приведено сравнение величин $10Dq$ и P для некоторых октаэдрических комплексов.

Таблица 4.6

Энергия расщепления ($10Dq$) и энергия спин-спаривания (Π) для некоторых октаэдрических комплексов d -элементов (кДж/моль)²

Центральный ион	Π	$10Dq$			
		F ⁻	H ₂ O	NH ₃	CN ⁻
Cr ⁴⁺ ($3d^2$)	—	246,0	—	—	—
Cr ³⁺ ($3d^3$)	—	166,9	194,9	241,2	298,2
Mn ²⁺ ($3d^5$)	304	217,1	209,4	—	306,8
Fe ²⁺ ($3d^6$)	209	—	130,2	—	359,9

¹ Иногда его называют энергией экстрастабилизации кристаллическим полем.

² Заметим, что значения Π (\equiv ЭСС), получаемые по Иоргенсену, и значения в настоящей таблице не совпадают.

Центральный ион	Π	10Dq			
		F ⁻	H ₂ O	NH ₃	CN ⁻
Fe ³⁺ (3d ⁵)	357	149,6	156,3	—	390,8
Co ²⁺ (3d ⁷)	304	—	103,2	113,9	—
Co ³⁺ (3d ⁶)	250	146,6	232,5	255,7	359,9
Rh ³⁺ (4d ⁶)	—	—	303,9	381,1	501,7

Для электронных конфигураций d^0 -, d^{10} -, а также для конфигурации d^5 в случае слабого поля лигандов ЭСКП равно нулю. Поэтому для комплексов соответствующих центральных ионов характерны лишь октаэдрическая и тетраэдрическая (четыре лиганда) координации, ожидаемые на основании, например, электростатической теории. Тетраэдрическую координацию имеют ионы $[\text{FeCl}_4]^-$, MnO_4^- , $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. В табл. 4.7 приведены типичные энергии стабилизации кристаллическим полем для октаэдрических и плоско-квадратных комплексов.

Таблица 4.7

Энергия стабилизации кристаллическим полем

d^n	Примеры	ЭСКП, Dq			
		Октаэдрическая конфигурация		Плоский квадрат	
		слабое поле	сильное поле*	слабое поле	сильное поле*
d^0	Ca ²⁺ , Sc ³⁺	0	0	0	0
d^1	Ti ³⁺ , U ⁴⁺	4	4	5,14	5,14
d^2	Ti ²⁺ , V ³⁺	8	8	10,28	10,28
d^3	V ²⁺ , Cr ³⁺	12	12	14,56	14,56
d^4	Cr ²⁺ , Mn ³⁺	6	16 (1)	12,28	19,70 (1)
d^5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Os ³⁺	0	20 (2)	0	24,84 (2)
d^6	Fe ²⁺ , Co ³⁺ , Ir ³⁺	4	24 (2)	5,14	29,12 (2)
d^7	Co ²⁺ , Ni ³⁺ , Rh ²⁺	8	18 (1)	10,28	26,84 (1)
d^8	Ni ²⁺ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Au ³⁺	12	12	14,56	24,56 (1)
d^9	Cu ²⁺ , Ag ²⁺	6	6	12,28	12,28
d^{10}	Cu ⁺ , Zn ²⁺ , Ga ³⁺	0	—	0	—

* Цифры в скобках указывают число электронов, которые должны спариться при переходе от слабого поля к сильному.

Для электронных конфигураций d^0 , d^{10} , а также для конфигурации d^5 в случае слабого поля лигандов ЭСКП равно нулю. Поэтому для комплексов соответствующих центральных ионов (табл. 4.6) ха-

рактены лишь октаэдрическая и тетраэдрическая (четыре лиганда) координации, ожидаемые на основании простой электростатической теории. Тетраэдрическую координацию имеют ионы $[\text{FeCl}_4]^-$, MnO_4^- , $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

4.6. Теория поля лигандов

В квантовой механике существует теорема, согласно которой два атомных уровня при взаимодействии создают две молекулярных орбитали, более низкую по энергии (стабилизированную) и более высокую (дестабилизированную). В связи с этим энергетические уровни, которыми оперирует ТКП и которые в этой теории остаются атомными (т. е. несвязывающими), являются достаточно условными и имеют смысл только для достаточно ионных соединений.

Поэтому учет связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей — следующий этап в развитии теории, называемой теорией поля лигандов (ТПЛ)^{1,2}, близкой к теории молекулярных орбиталей. Структурной единицей для записи волновых функций в ней является весь комплексный ион в целом, а не только один центральный атом, как это было в ТКП (подробности теорий МО и ТПЛ применительно к координационным соединениям см., например, в пособии К. Бальхаузена «Введение в теорию поля лигандов» (М. : Мир, 1964³).

Схемы молекулярных орбиталей для октаэдров ML_6 и AL_6 (М — переходный, А — непереходный элемент) представлены на рис. 4.6; для ML_6 видно слабое отличие в расположении энергетических уровней по сравнению с предлагаемым по ТКП и резкое рассогласование для AL_6 . Это лишний раз показывает, что ТКП — теория, применимая к *d*-переходным металлам.

ТПЛ — полуэмпирическая модельная теория, в которой заложены представления поля лигандов (и спин-орбитального связывания), а также представления об электронной паре и межэлектронном отталкивании в пределах *dⁿ*-конфигурации. Эта модель — параметрическая в том смысле, что в ней выражение для энергии записывается в виде линейных комбинаций чисто теоретических энергетических параметров, имеющих числовые значения, определяемые из экспериментальных данных.

¹ В развитии теории поля лигандов одной из важных фигур был Кристиан Иоргенсен, внесший также неоценимый вклад в спектроскопию комплексных соединений.

² Заметим, что ТКП и ТПЛ часто объединяют в одну теорию и не проводят между ними различий.

³ Это, пожалуй, лучший учебник по теории поля лигандов, хотя он и содержит некоторые устаревшие экспериментальные данные.

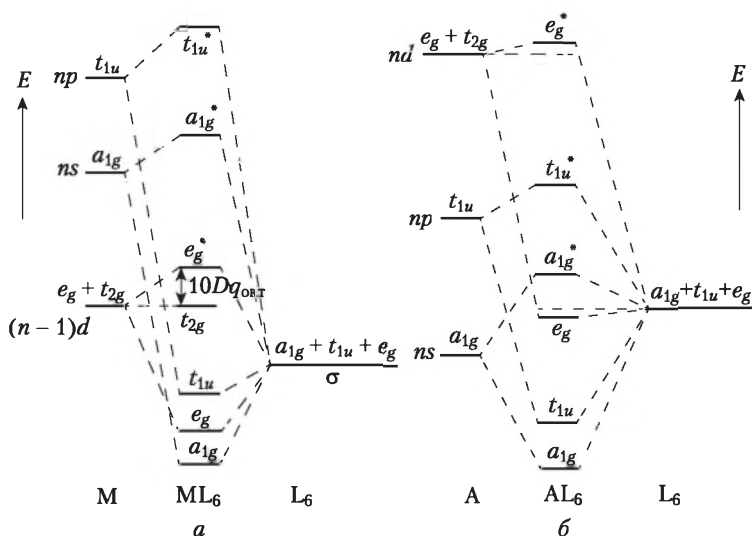


Рис. 4.6. Типичные схемы молекулярных орбиталей при образовании только σ -связей центральный ион — лиганд для октаэдрических ML_6 (а) и AL_6 (б) (М — переходный, А — непереходный элемент)

Эмпирические параметры, с которыми имеет дело ТПЛ (Dq , B , C , параметры Слейтера F_n), закономерно изменяются при варьировании природы центрального иона или химического окружения, а их абсолютные и относительные числовые значения обслуживают химию классических комплексов. Именно в этом и заключается причина популярности ТПЛ, так же как и ее популяризации в учебной литературе. К сожалению, проблема заключается в том, что за последние 60 лет значения эмпирических параметров не удалось воспроизвести «неэмпирически».

В ТПЛ большое значение имеют соображения о ковалентном вкладе в связь металл-лиганд.

В приближении ЛКАО орбитали комплекса имеют следующий вид:

$$\Psi = \psi(\Gamma) + \sum_i a_i \psi_i, \quad (4.21)$$

где $\psi(\Gamma)$ — волновая функция центрального атома, преобразованная в данной точечной группе симметрии как неприводимое представление Γ ; $a_i \psi_i$ — линейная комбинация волновых функций лигандов в том же представлении Γ . Если для одной компоненты МО с симметрией e_g записать линейную комбинацию орбиталей лигандов и центрального атома, то получим

$$\psi_{x^2-y^2} = ad_{x^2-y^2} + \beta \left(\frac{1}{2} \right) (z_1 - z_2 + z_4 - z_5) \quad (4.22)$$

и похожее выражение для второй компоненты e_g . Здесь z_i — значение z -координаты лиганда; величины α и β — коэффициенты, определяющие степень смещения орбиталей. В пренебрежении перекрывания для коэффициентов смещения получаем уравнение: $\alpha^2 + \beta^2 = 1$. Для того чтобы электрон поровну принадлежал обоим орбиталям, должно соблюдаться равенство $\alpha = \beta$. Тогда $\alpha = \beta = \pm(1/2)^{1/2}$. Это случай ковалентной связи, описанный Полингом.

Иначе говоря, переход от ТКП к ТПЛ определяется значением параметра α^1 . При $\alpha = 1$ имеет место ТКП («точечные» заряды, «ионный» случай); $\alpha = \beta$ — орбитали металла и лиганда смешиваются полностью («ковалентный» случай). Это — два крайних варианта, встречающиеся весьма редко.

Отметим, что прямой вывод о степени ионности или ковалентности связи металл — лиганд сделать нельзя, а параметры «ионность» и «ковалентность» не являются спектроскопическими. Оценку этих параметров проводят по иным, эмпирическим данным. Известен, в частности, термохимический критерий Урусова

$$\epsilon = \sqrt{\frac{\Delta_f H^\circ MX_n}{U_{\text{реш}} MX_n}}, \quad (4.23)$$

где $U_{\text{реш}}$ — энергия решетки; $\Delta_f H^\circ$ — энтальпия образования соединения².

Еще одним критерием иногда считается эффективный заряд q_{eff} . Правда, это величина «плавает» в зависимости от метода его расчета, как это видно из следующей сводки (выполненной В. С. Урусовым) для цинка в сульфиде цинка:

0,52	Метод Сцигетти (диэлектрические свойства)
0,85	ИК-спектры поглощения
0,68	Пьезоэлектрические константы
0,51	Тепловая ионизация примесей
0,8	Спектры ЭПР примесных ионов

Иоргенсен нашел два типа ковалентности: ковалентность центрального поля и ковалентность, ограниченную симметрией.

¹ В качестве параметра, характеризующего делокализацию неспаренного электрона с d -орбиталями центрального атома, т. е. ковалентность, Стивенс [Stevens K. W. H. // Proc. Roy. Soc. 1954. V. A226. P. 96] предложил использовать так называемый фактор орбитального сокращения k , который вводится в оператор спин-орбитального взаимодействия $H_{SO} = \lambda_0 k L \cdot S$. Этот параметр обычно определяется по данным ЭПР и здесь подробнее не рассматривается.

² О других критериях см. пособие: Урусов В. С. Энергетическая кристаллохимия. М. : Наука, 1979.

4.6.1. Ковалентность центрального поля

Неподеленные электронные пары лигандов, пронизывающие d -оболочку, экранируют d -электроны от ядра, уменьшают эффективный заряд, действующий на d -электроны, и увеличивают d -оболочку. Как следствие, при наличии частично ковалентной связи металл-лиганд происходит уменьшение параметра Рака B . Комплексообразование влияет на параметры отталкивания подобно сокращению заряда, и этот эффект часто является значительным. Например, в то время как для свободного Cr^{3+} иона параметр Рака B имеет значение 930 см^{-1} , значение B для $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ составляет 530 см^{-1} . Другими словами, центральный ион при формировании связи с лигандами дает уменьшение эффективного заряда на нем.

4.6.2. Ковалентность, ограниченная симметрией

В октаэдрическом комплексе с ковалентной компонентой e_g -орбитали становятся в некоторой степени σ -разрыхляющими, тогда как t_{2g} -орбитали могут быть π -связывающими или разрыхляющими (рис. 4.7). Другими словами, небольшая часть σ - или π -электронной плотности металла может быть перенесена на лиганды. Такая делокализация приводит к уменьшению среднего расстояния между d -электронами, а, следовательно, и величины B . Наиболее четко этот эффект, правда, установлен только для иона Cr^{3+} в гранатах.

Степень ковалентности можно оценить по так называемому нефелоксетическому эффекту.

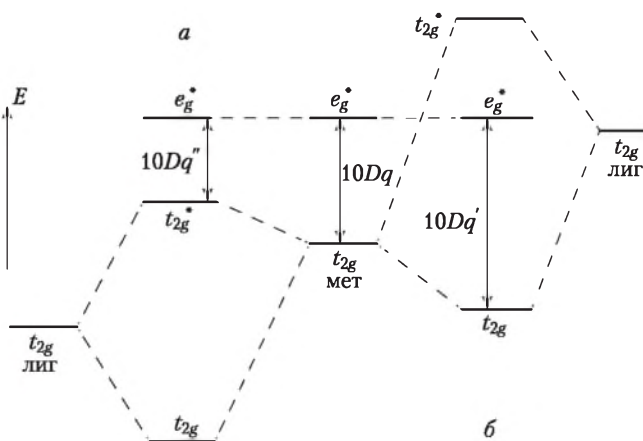


Рис. 4.7. Влияние π -связывания на значение $10Dq$:

а — π -орбитали заполнены, б — π -орбитали вакантны

4.6.3. Нефелоксетический (*nephelauxetic*) эффект

Еще в 1924 г. К. Фаянс предсказал возможность увеличения размеров электронной оболочки положительного иона и уменьше-

ния — отрицательного в кристалле по сравнению с их размерами в свободном состоянии¹.

Значительно позже этот эффект был обнаружен квантово-химическими расчетами электронной плотности ионных кристаллов (практически одновременно в работах К. Иоргенсена и Н. Н. Кристофеля и соавт²). При этом полагают (Sachs L. M., 1961; Paschalis E., Weiss A., 1969), что катион находится в эффективном отрицательном потенциале, который за счет кулоновских сил способен выталкивать электроны во внешнюю область, где потенциал уменьшается, а катион как бы разбухает. Этот эффект иллюстрируется на рис. 4.8, где показано изменение кулоновского потенциала модельной заряженной сферы от расстояния до ее центра.

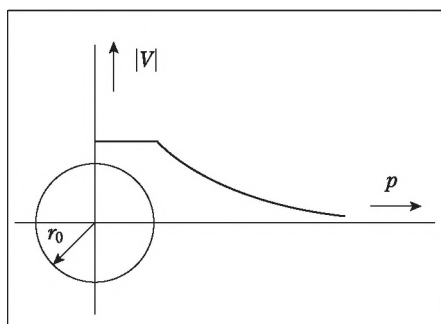


Рис. 4.8. Потенциал полый заряженной сферы радиуса r_0 как функции расстояния r от центра сферы

Весьма последовательно этот эффект (эффект расширяющегося облака), наиболее значимый для d -переходных элементов, рассматривал Иоргенсен. Для этих ионов происходит увеличение размера d -орбиталей из-за их экранирования неподделенными электронными парами лигандов. При этом параметры отталкивания оказываются меньшими в комплексах, чем в соответствующих газообразных ионах. Увеличение «нефелоксетизма» грубо соответствует росту ковалентности связи лиганд—металл, причем F^- — наименее нефелоксетический лиганд, а Br^- и CN^- — наиболее.

В нефелоксетическом ряду центральных ионов более окисленный ион испытывает больший нефелоксетический эффект.

¹ В атомной спектроскопии фиксируется значительное сокращение параметров межэлектронного отталкивания газообразных ионов по сравнению с теоретической оценкой, что интерпретируется как расширение радиальных функций d -орбиталей, или расширение распределения электронной плотности d -электронов. Эмпирические параметры межэлектронного отталкивания для газообразных d^n ионов с фиксированным q неизменно уменьшаются с понижением заряда. [Anthon Ch., Schaeffer C. E. // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 226. P. 17—38].

² Петрашень М. И., Абаренков И. В., Кристофель Н. Н. // Оптика и спектроскопия. 1960. Т. 9. С. 276.

Нефелоксетический ряд металлов:

$$\begin{aligned} \text{Mn}^{2+} \approx \text{V}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \approx \text{Co}^{2+} > \text{Mo}^{3+} > \text{Ru}^{2+} \approx \\ \approx \text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Rh}^{3+} \approx \text{Ir}^{3+} > \text{Tc}^{4+} > \text{Co}^{3+} > \text{Ag}^{3+} > \text{Cu}^{3+} \approx \\ \approx \text{Mn}^{4+} > \text{Pt}^{4+} > \text{Pd}^{4+} > \text{Ni}^{4+} \end{aligned} \quad (4.24)$$

Количественно его характеризуют (Иоргенсен) соотношением

$$\beta = B_{\text{complex}}/B_{\text{ion}}. \quad (4.25)$$

Нефелоксетический ряд лигандов составлен для энергий перехода с термина 4G свободного иона в терм ${}^4E_g(O_h)$ возбужденного состояния в запрещенном по спину внутриконтинуальном $t_{2g}^3 e_g^2 \rightarrow t_{2g}^2 e_g^3$ переходе в октаэдрическом высокоспиновом комплексе d^5 -конфигурации.

Нефелоксетический ряд лигандов:

$$\begin{aligned} \text{F}^- < \text{O}^{2-} < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{EtOH} < \text{urea} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{ox}^{2-} < \\ < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{bipy} < \text{CO}_3^{2-} < \text{CN}^- < \text{NCS}^- < \text{Cl}^- < \text{CNS}^- < \\ < \text{acac} < \text{Br}^- < \text{CNO}^- < \text{dtc} < \text{N}^{3-} < \text{dtp}^- < \text{I}^- < \text{S}^{2-} < \text{I}^- \end{aligned} \quad (4.26)$$

Параметры Рака B , C зависят от природы лигандов. Значения параметра B растут с увеличением состояния окисления и числа n в d^n . Основным фактор, влияющий на B , — ионный радиус. Чем больше ионный радиус, тем выше степень радиального смещения d -электронной плотности и меньше межэлектронное отталкивание.

Понижение заряда центрального иона при комплексообразовании выражено намного сильнее в случае наиболее легко поляризуемых лигандов и центрального иона с наибольшим поляризующим действием.

Для акваиона Cr^{3+} наблюдаются электронные переходы в пределах t_{2g} -состояний ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(t_{2g}^3 e_g^2 \rightarrow t_{2g}^2 e_g^3)$ и ${}^2E_g \rightarrow {}^2A_{2g}(t_{2g}^3)$ при $S = 3/2$ на t_{2g}^3 при $S = 1/2$):

$$B_{\text{разреш}}/B_0 = \beta_{35}; B_{\text{запрещ}}/B_0 = \beta_{55}. \quad (4.27)$$

Спектральная информация, правда, не всегда позволяет определить два параметра отталкивания. Поэтому соотношения между параметрами отталкивания, найденные для «свободных» ионов, считаются переносимыми (трансферабельными) к комплексам. Изменение β_{55} в пределах t_{2g} -состояния отражает π -связывание (или разрыхление). Последнее можно проследить из следующего сопоставления:

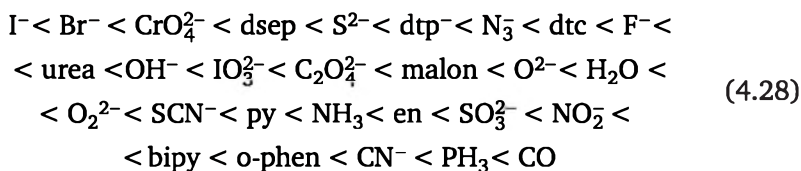
		β_{55}	β_{35}
CrF_6^{3-}	Cr^{3+}	0,93	0,83
MnF_6^{2-}	Mn^{4+}	0,77	0,56

		β_{55}	β_{35}
NiF_6^{2-}	Ni^{4+}	—	0,36
OsF_6	Os^{6+}	0,52	—
IrF_6	Ir^{6+}	0,43	—

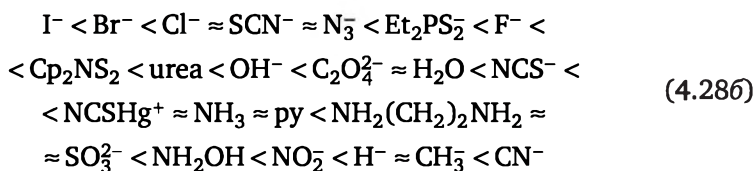
4.6.4. Спектрохимический ряд лигандов

Анализ эмпирических данных с применением ТПЛ позволил составить ряды лигандов и центральных атомов по их σ - и π -основности.

В спектрохимическом ряду лиганды располагаются в соответствии с их π -донорными свойствами, причем в конце ряда располагаются лиганды с большими величинами Dq , для которых доминирующей является π -акцепторная способность. Лиганды типа галогенидов, имеющие умеренную π -донорную активность, находятся в другой половине ряда. Судя по существующим спектральным данным спектрохимический ряд выглядит следующим образом:



По-видимому, предшественником спектрохимического ряда является составленный еще в 1940-1950-е гг. так называемый «гипсохромный ряд» (по И. Б. Берсукеру¹):



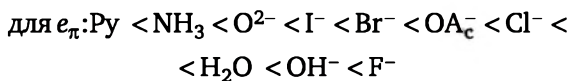
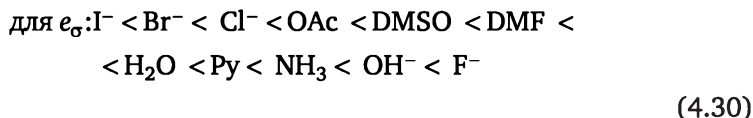
Он установлен по смещению первой полосы в УФ-области при замещении предыдущего в ряду лиганда в комплексе на последующий. Обращаем внимание на размещение в последнем ионов H^- и CH_3^- , которые безусловно относятся к лигандам очень сильного поля.

Серосодержащие лиганды располагаются в этом ряду между водой и хлорид-ионами



¹ Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л., Химия, 1976.

Для иона Cr^{3+} известен также «двухмерный» спектрохимический ряд, в котором изменение происходит по π - и σ -акцепторной и донорной способности



Нефелоксетический и спектрохимические ряды составлены, в первую очередь, по спектроскопическим данным, причем так называемые спектрохимические уравнения выглядят следующим образом:

$$10Dq = f_L \cdot g_M [10^3 \text{ см}^{-1}];^1 \quad (4.31)$$

$$1 - \beta = h_L \cdot k_M. \quad (4.32)$$

Константы этих уравнений, характеризующие спектрохимическую и нефелоксетическую последовательности, представлены в табл. 4.8, 4.9. Применение параметров спектрохимических уравнений позволяет оценивать радиальный интеграл Dq и параметр Рака B и, соответственно, судить, по крайней мере, об энергиях $d-d$ полос в спектрах поглощения.

Таблица 4.8

Параметры спектрохимических уравнений

k_M							
M^{n+}	k	M^{n+}	k	M^{n+}	k	M^{n+}	k
V^{2+}	0,10(2)	Mo^{3+}	0,168	Cr^{4+}	0,54(F)	Tc^{5+}	0,35(F)
Cr^{2+}	0,143	Fe^{3+}	0,23(1)	Mn^{4+}	0,51(2)	Os^{5+}	0,55(F)
Mn^{2+}	0,12(1)	Ru^{3+}	0,10(2)	Tc^{4+}	0,31(F)	Ir^{5+}	0,66(F)
Ru^{2+}	0,23(1)	Co^{3+}	0,35	Re^{4+}	0,20	Os^{6+}	0,75(F)
Co^{2+}	0,127	Rh^{3+}	0,27(1)	Os^{4+}	0,327(F)	Ir^{6+}	0,77
Ni^{2+}	0,122	Ir^{3+}	0,25	Co^{4+}	0,58(F)	Pt^{6+}	0,81
V^{3+}	0,31(F)	Cu^{3+}	0,59	Rh^{4+}	0,58(F)	Ni^{4+}	0,8
Cr^{3+}	0,26(7)	Ag^{3+}	0,49	Ir^{4+}	0,45	Pd^{4+}	0,618
—	—	—	—	—	—	Pt^{4+}	0,513

¹ Спектрохимические характеристики даны на с. 728—731.

g_M					
M^{n+}	g	M^{n+}	g	M^{n+}	g
V^{2+}	12,0	Fe^{3+}	14,0	Mn^{4+}	24
Ru^{2+}	20,0	Co^{3+}	18,2	Tc^{4+}	31
Co^{2+}	9,0	Rh^{3+}	27,0	Re^{4+}	36
Ni^{2+}	8,7	Ir^{3+}	32	Ir^{4+}	>34
Cr^{3+}	15,7	Cu^{3+}	15,7	Ni^{4+}	22
Mo^{3+}	24,6	Ag^{3+}	20,0	Pd^{4+}	29
—	—	—	—	Pt^{4+}	36

Таблица 4.9

Параметры спектрохимических уравнений

Нефелоксетический ряд h_L				Спектрохимический ряд f_L			
L	h_L	L	h_L	L	f_L	L	f_L
F^-	0,8	NCS^-		J^-	0,70	H_2O	1,0
O^{2-}	0,90	Cl^-	2,0	Br^-	0,72	O_2^{2-}	1,01
OH^-	0,909	CNS^-	2,0	CrO_4^{2-}	0,74	SCN^-	1,02
H_2O	1,0	acac	2,09	dsep	0,76	py	1,23
EtOH	1,095	Br^-	2,3	S^{2-}	0,78	NH_3	1,25
urea	1,2	CNO	2,36	dtп	0,79	en	1,28
NH_3	1,4	dtc	2,481	N_3^-	0,83	SO_3^{2-}	1,30
en	1,5	N_3^-	2,78	F^-	0,91	NO_2^-	1,33
ox^{2-}	1,5	dtп	2,8	dtc	0,90	bipy	1,33
$C_2O_4^{2-}$	1,5	J^o	3,04	urea	0,91	o-phen	1,34
bipy	1,773	S^{2-}		OH^-	0,93	CN^-	1,70
CO_3^{2-}	1,77	J^-	3,34	JO_3^{2-}	0,94	PH_3	~1,8
CN^-	1,981			$C_2O_4^{2-}$	0,99	CO	~1,8
				malon	0,99	O^{2-}	0,99

4.6.5. Модель углового перекрытия (МУП)¹

Модель углового перекрытия, разработанная в середине 1960-х гг. (Шаффер, Иоргенсен) для анализа электронных спек-

¹ Более подробно о модели углового перекрытия см. монографию: Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / пер. под ред. А. Ю. Цивадзе. М.: Мир, 1987. Т. 1. С. 70. Применение модели для описания оксидов и фторидов см.: Schaffer C. E. // Struct. Bonding, 1972, V. 14, P. 69; Kibler M. // Int. J. Quantum

тров комплексов переходных металлов, учитывает взаимодействия d -орбиталей с σ - и π -орбиталями лигандов и базируется на соображениях симметрии. В этой модели вводятся радиальные параметры, учитывающие степень связывания или разрыхления σ - или π -связей металл—лиганд $e_\sigma(L)$ и $e_\pi(L)$ соответственно, и угловые множители, зависящие только от геометрии комплекса.

Основной тезис МУП заключается в том, что полное возмущение каждой из d -орбиталей является аддитивной суммой возмущений, действующих на d -орбитали металла при перекрывании с лигандами. Понятно, что перекрывание изменяет и соответствующие энергии уровней самих лигандов.

Эти взаимодействия удалось описать с помощью достаточно простого подхода.

Так, было показано, что выражения для энергетических сдвигов за счет перекрывания (предполагая, что перекрывание невелико, как это имеет место для в известной мере ионных систем) записываются следующим образом¹:

$$\begin{aligned} E_d - H_M &= (H_M + H_L)^2 S_{ML}^2 / (H_M - H_L) = e_\sigma(L); \\ E_l - H_L &= (H_M + H_L)^2 S_{ML}^2 / (H_M - H_L) = -e_\sigma(L), \end{aligned} \quad (4.33)$$

где E_d и E_l — энергии возмущенных орбиталей металла и лиганда, соответственно; H_M и H_L — аналогичным образом, их первоначальные значения; S_{ML} — интегралы перекрывания. Положительный знак для величины $e_\sigma(L)$ свидетельствует, что σ -орбитали металла при взаимодействии их с лигандными орбиталями дестабилизируются, тогда как для орбиталей лиганда наблюдается обратная картина. При прочих равных условиях энергия дестабилизации прямо пропорциональна квадрату интеграла перекрывания связи металл — лиганд. В МУП предполагается, что величина энергии дестабилизации равна $e_\lambda(L)$ (здесь $\lambda = \pi$ или σ)², так что

$$\begin{aligned} E(d_{z^2}) &= e_\sigma(L); \\ E(d_{xz}) &= E(d_{yz}) = e_\pi(L); \\ E(d_{xy}) &= E(d_{x^2-y^2}) = 0, \end{aligned} \quad (4.34)$$

причем значения e_σ и e_π определяются разностью между энергиями σ - и π -разрыхляющих орбиталей. С учетом углового множителя (он включает в себя угловую часть интеграла перекрывания и обо-

Chem. 1975. V. 9. P. 403; *Urland W.* // Chem. Phys. 1976. V. 14. P. 393, 1979; V. 38. P. 407; Chem. Phys. Lett. 1977. V. 50. P. 445; 1978; V. 53. P. 296; 1981. V. 77. P. 61; *Gerloch M., Wooley R. G.* // Prog. Inorg. Chem. 1984. V. 31. P. 371.

¹ В приближении Вольфсберга — Гельмольца (МВГ).

² Для двухатомных молекул при аксиальном расположении z -орбитали и предположении о том, что взаимодействие d -орбиталей с орбиталями лигандов приводит к дестабилизации на величину $e_\lambda(L)$.

значается как F), например, энергию σ -разрыхляющей орбитали d_{z^2} можно записать в следующем параметрическом виде:

$$E(z^2) = e_{\sigma}(L)F(z^2, p_z)^2, \quad (4.35)$$

причем $e_{\sigma}(L)$ включает в себе все энергетические компоненты, присущие изолированной молекуле, и радиальную часть интеграла перекрывания. При максимальном перекрывании $F = 1$.

Для молекул ML_n энергетические уровни находятся простым суммированием возмущений пяти d -орбиталей, вызываемых каждым из лигандов с учетом ориентации этих орбиталей относительно связей $M-L$.

Так, в псевдооктаэдрическом комплексе ML_4Z_2 с лигандами Z на оси z и связями $M-L$, параллельными осям x и y , σ -связи $M-L$ возмущают орбиталь $d_{x^2-y^2}$, поскольку максимумы электронной плотности этой орбитали направлены вдоль осей x и y . Вследствие различий в электронных плотностях разных d -орбиталей энергия σ -взаимодействия для каждой связи $M-L$ составляет $(3/4)e_{\sigma}(L)$, а полная энергия возмущения равна $(3/4 \cdot 4) e_{\sigma}(L)$.

Орбиталь d_{z^2} в плоскости xy имеет максимум электронной плотности в форме «бублика», и σ -орбитали лигандов L вызывают ее возмущение, что составляет $1/4 e_{\sigma}(L)$ на каждый лиганд. С учетом всех четырех лигандов L энергия возмущения равна $(1/4 \cdot 4) e_{\sigma}(L)$. Если вклад каждого из лигандов Z в энергию возмущения вдоль оси z составляет $e_{\sigma}(Z)$, то полные энергии дестабилизации d -орбиталей за счет образования σ -связей с лигандами равны

$$\begin{aligned} E(d_{x^2-y^2}) &= 3e_{\sigma}(L); \\ E(d_{z^2}) &= 2e_{\sigma}(Z) + e_{\sigma}(L). \end{aligned} \quad (4.36)$$

С учетом π -орбиталей лигандов (например, F^-) и полагая, что для σ -компоненты $E(d_{xx}) = E(d_{yy}) = E(d_{xy}) = 0$, полная энергия возмущения равна

$$\begin{aligned} E(d_{x^2-y^2}) &= 3e_{\sigma}(L), \\ E(d_{z^2}) &= 2e_{\sigma}(Z) + e_{\sigma}(L), \\ E(d_{xx}) &= 2e_{\pi}(L) + 2e_{\sigma}(Z), \\ E(d_{yy}) &= 2e_{\pi}(L) + e_{\pi}(Z), \\ E(d_{xy}) &= 4e_{\pi}(L). \end{aligned} \quad (4.37)$$

Для правильного октаэдра, т. е. при эквивалентности лигандов L и Z МУП воспроизводит схему ТКП расщепления d -орбиталей в октаэдрическом поле. При этом разность $3e_{\sigma}(L) - 4e_{\pi}(L)$ в МУП аналогична параметру $10Dq$ ТКП.

Поскольку d_{σ} -орбитали в ТПЛ оказываются разрыхляющими, величина $e_{\sigma}(L) > 0$. В то же время лиганд L может быть как π -донором, так и π -акцептором. Если $e_{\pi}(L) > 0$, имеет место разрыхляющая МО, если же $e_{\pi}(L) < 0$, т. е. L является π -акцептором, то говорят о связывающей МО.

4.7. Рамки применимости ТКП — ТПЛ

Достижения ТКП — ТПЛ обусловлены тем, что в ее основе лежит строгая теория симметрии. В целом, аспекты теории кристаллического поля, основанные на соображениях симметрии, справедливы всегда. В частности, непреходящее значение имеют диаграммы расщеплений в кристаллическом поле, позволяющие легко оценивать ожидаемое число электронных переходов или возможные типы магнитного поведения для комплекса с любой геометрией. К сожалению, численные значения всех радиальных интегралов, за исключением Dq , которые можно найти из наблюдаемого спектра, не имеют химического смысла.

ТКП — ТПЛ может использоваться для определения цветности соединений (электронные спектры поглощения), магнитной восприимчивости, относительной устойчивости в растворах, выяснение влияния внутренней асимметрии комплексов и решения следующих задач:

- определение типа окружения (и КЧ) ионов металла при интерпретации соответствующих электронных спектров¹;
- предсказание относительных энергий электронных переходов;
- предсказание возможного числа неспаренных электронов;
- предсказание некоторых структурных свойств, например, шпинелей;
- предсказание энергий электронных переходов в неизвестных комплексах;
- получение качественной информации о природе связи металл-лиганд;
- оценка степени углового искажения координационной сферы в низкосимметричных комплексах.

Параметрическую d^n -модель можно рассматривать как технику, которая при подходящих условиях позволяет выполнить упаковку спектроскопических и магнитных данных для химических систем d -типа и преобразовать их в числовые значения с минимальным числом эмпирических параметров. Такие преобразования выпол-

¹ Вероятность избранной модели строения адекватна согласию расчетных энергий переходов эксперименту или расчетных радиальных интегралов, оцененных (например, из спектроскопических данных) для родственных систем.

нены ранее потому, что сами параметры и их числовые значения сопоставимы, а, тем самым, практически завершено количественное упорядочение *d*-систем. В то же время даже сейчас имеет смысл перепроверять экспериментальные данные, так как экспериментальная техника постоянно совершенствуется, причем повышается точность и надежность фиксации спектроскопических данных, являющихся основной базой для полуэмпирической теории, каковой является ТПЛ.

Недостатком ТПЛ является завышение симметрии рассматриваемых систем из-за неучета влияния легких атомов типа атомов водорода.

Это в особенности проявилось в последнее время в результате проведения многими научными группами массовых неэмпирических расчетов комплексных соединений. Так, например, в наших работах 2008 г.¹ при расчете гексагидрохсокомплексов платины было обнаружено, что высокая симметрия системы сохраняется только, если не брать в рассмотрение атомы водорода.

Большинство успехов ТПЛ связано с высокосимметричными системами. Но даже при том, что в наиболее мощном приложении ТПЛ — модели углового перекрывания — рассмотрены многие низкосимметричные системы, успехи здесь невелики. Проблема заключается в «перепараметризации». При понижении симметрии возрастает число требующихся параметров теории, но только в редких случаях это число параметров позволяет увеличить надежность интерпретации соответствующих полос поглощения. При этих обстоятельствах необходимы новые стратегии для поддержания все еще привлекательного и огромного банка данных кристаллического поля, который отличается наличием имеющих физический и химический смысл параметров ТПЛ².

По этой причине неактуальными выглядят другие полуэмпирические квантово-химические методы. Они апробировались преимущественно на кластерных вычислениях для координационных или «монолигандных» комплексных соединений (известны и зонные расчеты для твердых оксидных и галогенидных комплексов).

¹ Панкратов Д. А., Дементьев А. И., Киселев Ю. М. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53 (2). С. 242; С. 247.

² Существует большое число взаимодействий в координационном полиэдре, которые в том числе имеют обусловленную симметрией угловую зависимость. Описано [Newman D. J. // J. Phys., 1971, V. 20, P. 197] десять таких взаимодействий, а именно: вклад лигандных точечных зарядов (первых соседей), вклад остальной части кристаллической решетки, вклад биполярно- и квадрупольно-поляризованных лигандов, перекрывание волновых функций металла и лиганда, ковалентность, перенос заряда (от металла к лиганду и наоборот) и треуголярное взаимодействие и т. п.

Для комплексных соединений, вообще говоря, опробованы различные варианты полуэмпирических методов, базирующиеся чаще всего на приближении Хартри — Фока или на модели корреляции (см. Нобелевскую лекцию Дж. Попла). Подробности соответствующих вычислений приведены в многочисленных учебниках (см., например, упоминавшееся выше пособие И. Б. Берсукера). Здесь же напомним, что в *приближении Хартри — Фока* энергия системы E считается полностью определенной, если при варьировании молекулярных орбиталей Ψ , минимизируется энергия, рассчитываемая как среднее значение полного гамильтониана \hat{H} ,

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (4.38)$$

Процедура приводит к системе связанных дифференциальных уравнений для ψ_i , решение которой проводится вариационным методом, где ищут подходящую волновую функцию микросистемы. При поиске искомой волновой функции методом подбора испытывают так называемые пробные функции. В методе Хартри — Фока в качестве пробных используют Слейтеровские детерминанты, составленные из тех же спин-орбиталей (орбитали Слейтеровского типа записываются в форме следующего уравнения: $R(r) = N \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\mu r/a}$, здесь N — атом водорода). Тем самым при решении уравнения Шредингера учитывается симметрия волновой функции. Рутан (1951) ввел в оборот линейные комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) в виде набора заданных трехмерных одноэлектронных функций χ_μ ($\mu = 1, 2, \dots, N$, где $N > n$).

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_\mu \quad (4.39)$$

и варьировал полную энергию (4.38) по коэффициентам $c_{\mu i}$. В методе ЛКАО (или в приближении Хартри — Фока — Рутана) в качестве централизованных на ядрах функций χ_μ выбираются атомные орбитали атомов, составляющих молекулу.

Процедура расчета оказывается громоздкой, в связи с чем для разрешения вычислительных затруднений был предложен подход, связанный с поиском подходящих приближений и подбором параметров, подгонявшихся под экспериментальные данные (потенциалы ионизации, сродство к электрону и т. п.), что, собственно, и отличает *полуэмпирические методы*.

Наиболее широко использовались методы, основанные на приближении нулевого дифференциального перекрывания (НДП), когда в большинстве интегралов пренебрегают произведениями различных атомных орбиталей $\chi_\mu \chi_\nu$ (для органических молекул с сопряженными связями этот вариант называют теорией Паризера — Парра — Попла, ППП). Простые неорганические молекулы с учетом валентных электронов рассматривали в рамках методов полного или частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием, ППДП и ЧПДП (CNDO, INDO), которые применяли для определения равновесной геометрии и построения потенциальных поверхностей. В литературе описано применение модели эффективных зарядов и простой модели перекрывания для расчета производных редкоземельных элементов, как и модели МО ЛКАО для зонных расче-

тов (см.¹) Правда, возможности этих методов ограничены погрешностями, которые возникают из-за многочисленных аппроксимаций интегралов и наличия большого числа эмпирических параметров.

В свете отмеченного исследователи в настоящее время все в большей степени предпочитают использовать неэмпирические методы, тем более что развитие получили представления теории функционала плотности и тиражируются соответствующие программы.

4.8. Неэмпирические методы²

Методы квантовой химии, позволяющие получить приближенное решение уравнения Шредингера, а также найти энергетические уровни и волновые функции атомов и ионов без привлечения каких-либо экспериментальных данных, называются неэмпирическими. Они дают описание состояний системы, исходя только из числа в ней электронов, числа и зарядов ядер. Расчеты чаще всего выполняются в адиабатическом приближении, когда отдельно решается электронная³ и ядерная задача⁴.

Неэмпирические методы используют, например, для расчета распределения электронной плотности в молекуле, когда при равновесной конфигурации ядер достаточно решить электронную задачу. Определение равновесной конфигурации ядер молекулы требует поиска минимума на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), который проводят по точкам, т. е. многократно решают электронную задачу для различных конфигураций ядер.

Полный расчет обычно производят по следующей схеме.

(1) Находят изучаемые электронные состояния и для каждого задаются орбитали, образующие базис АО (в качестве примера см. табл. 4.6, в которой представлена копия карточки из библиотеки базисных функций для атома кислорода).

(2) Выполняют расчет электронной энергии и волновых функций для выделенного набора геометрических конфигураций ядер молекулы. При

¹ А. А. Левин, Введение в квантовую химию твердого тела, М., Химия, 1974, 236 с., перевод: А. А. Levin, Solid State Quantum Chemistry, New York, Mc Graw-Hill, 1977, 249p; А. А. Левин, П. Н. Дьячков, Электронное строение, структура и превращения гетеролигандных молекул, М., Наука, 1990, 256 с, перевод: А. А. Levin, P. N. D'yachkov, Heteroligand Molecular Systems, London and New York, Taylor and Francis, 2002, 271 p.

² Другое название — методы *ab initio* (из первых принципов).

³ Определение энергий и волновых функций электронов (электронных состояний) при фиксированных положениях ядер.

⁴ Определение энергий и волновых функций ядер в поле, создаваемом электронами в данном состоянии.

поиске равновесных конфигураций изомеров или переходных состояний варьируют геометрическую конфигурацию комплексов.

(3) Оценивают энергии электронных состояний и находят МО молекулы путем расчета молекулярных интегралов для каждой из ядерных конфигураций.

(4) Уточняют эти данные с помощью, например, теории возмущений и методов конфигурационного взаимодействия.

(5) Для каждого из электронных состояний молекулы находят равновесную геометрическую конфигурацию ядер, а по полученным точкам на ППЭ определяют ее вид.

(6) Для каждого электронного состояния ППЭ определяют потенциал, в котором движутся ядра. Решая с каждой из ППЭ ядерное уравнение Шредингера (вариационным методом или методами теории возмущений), находят колебательно-вращательные энергетические уровни и отвечающие им волновые функции для данного электронного состояния.

Изложенная процедура позволяет найти полную картину энергетических состояний молекулы. Найденные свойства молекул могут быть использованы для расчета макроскопических свойств вещества методами статистической термодинамики.

Приведенная схема применения неэмпирических методов допускает отклонения. Часто расчет считается выполненным, если в нем получена оценка ППЭ только в какой-либо ограниченной области изменения геометрических конфигураций ядер молекулы.

Приведенная схема применения неэмпирических методов допускает отклонения. Часто расчет считается выполненным, если в нем получена оценка ППЭ только в какой-либо ограниченной области изменения геометрических конфигураций ядер (кластера) молекулы.

При вычислениях таким способом первоначально использовались базисные наборы (совокупность функций, центрированных на ядрах и зависящих только от атомного номера этих ядер χ_μ) с атомными орбиталями Слейтеровского типа с водородоподобными экспоненциальными радиальными частями. Для неэмпирического подхода серьезным достижением явился переход от использования «экспоненциальных» функций к «гауссовым» в качестве базисных (в этом случае радиальные части имеют вид $P(x, y, z)\exp(-r^2)$).

В последние годы использовали: (а) минимальный базис, включающий в себя только атомные орбитали, заполненные электронами в их основных состояниях, (б) двухэкспонентный базис (DZ, *double-zeta*), в котором каждая АО заполненной электронной оболочки описывается двумя гауссовыми функциями, (в) трехэкспонентный (TZ, *triple-zeta*) базис и другие базисные наборы, аппроксимирующие АО внутренней и внешних электронных оболочек атомов. Иногда они включают поляризационные и/или диффузные функции. Например, использование базиса (9s)/[3s] означает, что для аппроксимации соответствующей молекулярных орбиталей используется 9 примитивных гауссовых АО типа s, на которых построено 3 базисные функции.

Для комплексных соединений и производных переходных металлов применяют существенно более сложные базисы, включающие не только *s*-, но и *p*-, *d*-, *f*-, а иногда и *g*-функции¹. Так, в работе² по расчету молекулы PuO₄ использовался базис (14*s*13*p*10*d*8*f*6*g*)/[6*s*6*p*5*d*4*f*3*g*], а в работе³ описывали строение соединений плутония и америция в высших состояниях окисления со специально приготовленными псевдопотенциалами.

Псевдопотенциалы. В квантовой химии для сокращения объемов вычислений широко используются остовные псевдопотенциалы. В псевдопотенциальном приближении вместо задачи о состояниях системы всех *n* электронов молекулы решается более простая задача о состояниях подсистемы *n'* валентных электронов с эффективным гамильтонианом

$$H_{PP} = \sum_{i=1}^{n_v} \left(\frac{p^2}{2} - W(i) \right) + \sum_{i>j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (4.40)$$

где одноэлектронный оператор *W*(*i*), т. е. собственно псевдопотенциал, описывает взаимодействие валентных электронов с атомными остовами. Псевдопотенциалы, как правило, строятся таким образом, чтобы эффективный гамильтониан типа (4.40) обеспечивал удовлетворительное воспроизведение нижней части энергетических спектров свободных атомов, а также распределений атомной электронной плотности вне области пространства, ассоциируемой с локализацией остовных электронов.

На рис. 4.9 приведена картина, иллюстрирующая разницу между валентной, к примеру, 4*s*-орбиталью ψ_v атома калия и соответствующей псевдоорбиталью ϕ_v того же атома (псевдопотенциал). Видно, что валентная орбиталь имеет узловые поверхности; так, 4*s*-АО атома К (штриховая линия на рис. 4.9) имеет 3 сферические узловые поверхности. Особенностью функции в остовной области для псевдопотенциала является отсутствие упомянутых узлов. Процедура устранения узлов является сложной задачей, которая успешно решается (существуют научные группы в Штутгарте и Санкт-Петербурге, которые занимаются этой чрезвычайно трудоемкой работой). В настоящее время псевдопотенциалы приготовлены для большинства

¹ Известно множество различных базисов, включающих в том числе и *d*- и *f*-орбитали, называемые, например, STO-3G, HF/STO-3G, 6-31G* или 6-31G(d), 6-31G** или 6-31G(d,p).

² Киселёв Ю. М., Никонов В. М., Долженко В. Д., Ермилов А. Ю., Тананаев И. Г., Мясоёдов Б. Ф. // Доклады Российской АН, 2009. Т. 426(1), С. 51.

³ Zaitsevskii A. V, Mosyagin N. S., Titov A. V., Kiselev Yu. M. Relativistic density functional theory modeling of plutonium and americium higher oxide molecules // J Chem Phys., 2013; V.139(3), P. 034307; Zaitsevskii A, Schwarz W. H. Structures and stability of AnO₄ isomers, An = Pu, Am, and Cm: a relativistic density functional study // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014; V.16(19), P. 8997.

элементов, что позволяет надеяться на получение надежных данных по межъядерным расстояниям, колебательным частотам и другим важным характеристикам молекул и ионных кластеров.

От выбора псевдопотенциала зависит многое. Например, в нашей работе рассчитывали равновесные геометрические параметры кластеров IrO_4^+ , PtO_4^{2+} , AuO_4^{3+} и HgO_4^{4+} , полученные в разных приближениях (табл. 4.10). Расчеты проводились с использованием квазирелятивистских (Ir, Pt, Au и Hg) и релятивистских (Au, Hg) псевдопотенциалов атомов металлов, аппроксимирующих 30 остовных АО. Помимо сокращения времени вычислений, видно сохранение тенденций, фиксирующихся без использования ПП, т. е. увеличение межъядерного расстояния М—О при переходе от IrO_4^+ к AuO_4^{3+} и нестабильность кластера HgO_4^{4+} . Увеличение длины связи коррелирует с ослаблением взаимодействия металла с кислородом в ряду Ir—Hg.

Таблица 4.10

Расчетные равновесные геометрические параметры тетраэдрических кластеров

	$\text{IrO}_4^+ (^1A_1)$	$\text{PtO}_4^{2+} (^1A_1)$	$\text{AuO}_4^{3+} (^1A_1)$
$r_e(\text{MO})^a$	1,77	1,86	2,09
$r_e(\text{MO})^b$	1,64	1,65	1,84
$r_e(\text{MO})^c$	—	—	1,86
$r_e(\text{MO})^d$	1,76	1,74	1,83
$r_e(\text{MO})^e$	—	—	1,85
$q(\text{M})^b$	+1,96	+2,12	+1,79
$q(\text{O})^b$	−0,24	−0,03	+0,30
	$\text{IrO}_4^- (^3A_1)$	$\text{PtO}_4^0 (^3A_1)$	$\text{AuO}_4^+ (^3A_1)$
$r_e(\text{MO})$	1,72	1,73	2,18
$q(\text{M})$	+1,19	+1,42	+0,94
$q(\text{O})$	−0,55	−0,36	+0,02
	$\text{IrO}_4^{3-} (^1A_1)^*$	$\text{PtO}_4^{2-} (^1A_1)^*$	$\text{AuO}_4^- (^1A_1)$
$r_e(\text{MO})$	1,82	1,79	1,96
$q(\text{M})$	−0,06**	+0,51	+1,58
$q(\text{O})$	−0,74	−0,63	−0,65

a — нерелятивистский расчет в минимальном базисе;

b — квазирелятивистский псевдопотенциал, базис A;

c — релятивистский псевдопотенциал, базис A;

d — квазирелятивистский псевдопотенциал, базис A, учет корреляции по MP2;

e — релятивистский псевдопотенциал, базис A, учет корреляции по MP2.

$q(\text{M})$ и $q(\text{O})$ — эффективные заряды по Малликену.

* Гипотетические ионы.

** Не исключено, что отрицательный заряд на ионе металла свидетельствует о нестабильности данного координационного числа.

Знак (∞) отмечает отсутствие минимума на поверхности потенциальной энергии.

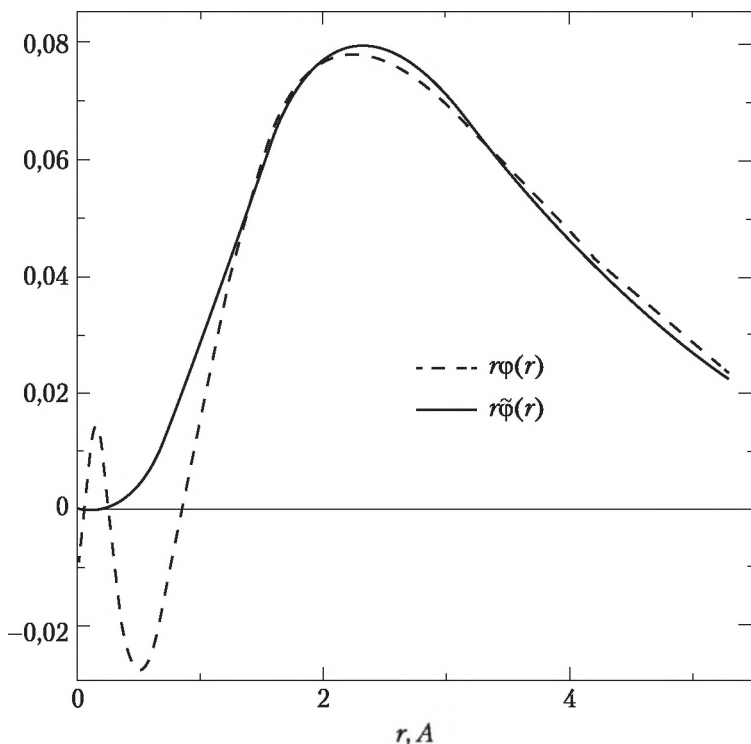


Рис. 4.9. Валентная 4s-орбиталь ϕ_0 и соответствующая псевдоорбиталь ϕ_0 атома K

* * * * *

В заключение этой темы отметим, что квантово-механические модели из-за своих высоких и, надо признать, до конца еще не понятых потенциальных возможностей в настоящее время настолько популярны, что представляются стержнем существующего знания. Кроме того, в настоящее время общепринятым считается также отсутствие необходимости в какой-то специальной теории координационной связи, хотя гипотезы о некоей ее специфике в свое время возникали (даже еще в 1970-е гг. об этом говорили вполне серьезно). Это касается, в первую очередь, донорно-акцепторной связи. Как сейчас ясно, суть этой гипотезы слабо отличается от содержания других приложений, существующих в квантовой химии. Иначе говоря, химические системы, рассматриваемые, например, в рамках представлений о донорно-акцепторной связи, вполне могут

описываться и иными квантово-химическими методами, причем с тем же успехом; здесь важно понять, что та же донорно-акцепторная модель — одна из полуэмпирических моделей, множество которых разрабатывалось на ранних этапах развития квантовой химии, когда вычислительные ресурсы были крайне ограничены и когда гораздо проще было придумать новый алгоритм вычисления, основанного на эмпирических параметрах, чем провести собственно расчет.

Так, еще в 1979 г. в пособии В. И. Минкина, Б. Я. Симкина и Р. М. Миняева (Теория строения молекул. М. : Высш. школа, 1979) отмечались расчетные трудности даже в случае применения полуэмпирических методов и делалось следующее заключение: «возникает необходимость ввести дополнительные упрощения в полуэмпирические методы с тем, чтобы сделать проведение расчетов более доступным».

В то же время даже в настоящее время бурного развития компьютерной техники, хотя и становится все более популярным применение неэмпирических методик для решения различных задач (статических и динамических), надобность в полуэмпирических моделях не отпала. Это связано с тем, что описание сложных динамических систем (типа химических реакций, а тем более конденсированных систем) даже на современном теоретическом уровне является весьма сложной задачей, не свободной от произвольных допущений и переоценки возможностей квантово-химических методов (табл. 4.11).

Таблица 4.11

**Сравнение неэмпирических и полуэмпирических методов в приближении МО ЛКАО
(по И. Б. Берсукеру)**

Характеристика	Метод	
	неэмпирический	полуэмпирический
Теоретическая обоснованность	+	–
Точность результатов	+	–
Адекватность	–	+
Максимальные размеры рассчитываемых систем	–	+
Трудоемкость	–	+
Использование недостаточно точных эмпирических параметров	+	–
Гибкость метода (например, возможность расчета отдельных фрагментов системы)	–	+

Характеристика	Метод	
	неэмпири- ческий	полуэмпи- рический
Наглядность	–	+
Возможность формулирования качественных закономерностей	–	+

Таблица 4.12

Относительные значения энергий *d*-орбиталей в кристаллических полях различной симметрии (в единицах $\Delta \equiv 10Dq$)

КЧ	Симметрия	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
2	линейная	–0,628	1,028	–0,628	0,114	0,114
3	тригональная	0,546	–0,321	0,546	–0,386	–0,386
4	тетраэдрическая	–0,267	–0,267	0,178	0,178	0,178
5	плоскоквадратная	1,228	–0,428	0,228	–0,514	–0,514
5	Квадратная пирамида	0,914	0,086	–0,086	–0,457	–0,457
5	Тригональная бипи- рамида	–0,082	0,707	–0,082	–0,272	–0,272
6	октаэдр	0,600	0,600	–0,400	–0,400	–0,400
7	пентагональная бипи- рамида	0,282	0,493	0,282	–0,528	–0,528

В частности, в эссе известных квантовых химиков Р. Хоффмана, П. Ванн Шлейера и Г. Шеффера¹ под названием «Больше реализма, пожалуйста!» отмечен ряд моментов, в особенности касающихся расчетов еще не полученных молекул и комплексов, которые характерны для многих исследователей, переоценивающих возможности квантово-химических расчетов. Ярким примером является ситуация с тетрафторидом ртути. Ряд химиков в 2007 г. на основании неэмпирических расчетов пришли к заключению о возможности существования (т. е. о возможной устойчивости) такого соединения и на основании эксперимента, правда, весьма спорного, сделали вывод о его получении². Затем другие исследователи в 2008 г. не смогли воспроизвести эти экспериментальные данные³, но здесь не это важно. Важно, что те же расчетчики в обзоре 2009 г. написали, что квантово-химические расчеты дока-

¹ Hoffmann R., Shleyer P. von R., Schaefer H.F. III / Angew. Chem. Int. Ed. 2008. Vol. 47. P. 7164–7167; DOI: 10.1002/anie. 200801206.

² Wang, X.; Andrews, L.; Riedel, S.; Kaupp, M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. Vol. 46. P. 8371–8375.

³ Rooms J. F., Wilson A. V., Harvey I., Bridgeman A. J., Young N. A. // J. Phys.Chem. Chem. Phys. 2008. Vol. 10. P. 4594–4605.

зывают состав, строение и стабильность¹. Это как раз то, от чего и предостерегают Хоффман (кстати, нобелевский лауреат) и его коллеги.

Контрольные вопросы и задания

1. Существует ли специальная квантово-химическая теория, описывающая координационные соединения? Если существует, то насколько она корректна с современных позиций.

2. Опишите метод валентных связей. Что такое квантово-механический резонанс?

3. Опишите проблему гибридизации связей. Какому типу гибридизации отвечает различная геометрическая конфигурация комплекса?

4. Перечислите достоинства и недостатки метода валентных связей.

5. Опишите сущность донорно-акцепторной связи.

6. Поясните терминологию: ионные и ковалентные комплексы, спин-свободные, спин-связанные, внешне- и внутриорбитальные комплексы.

7. Опишите предпосылки появления теории кристаллического поля.

8. Что вызывает расщепление вырожденных состояний?

9. Как обозначают «ионные термы»? Дайте определение понятий «терм», «мультиплетность».

10. Перечислите правила Хунда, используемые для определения последовательности расположения термов по энергии.

11. Опишите основные положения теории кристаллического поля.

12. Охарактеризуйте понятие «радиальный интеграл Dq ». Укажите связь величины Dq с симметрией кристаллического поля.

13. Как строят диаграммы Танабе — Сугано?

14. Какие факторы определяют силу кристаллического поля? Какие поля принимаются в теории кристаллического поля?

15. Как определяют высоко- и низкоспиновые комплексы? От чего зависит выбор такого описания комплекса?

16. Какие факторы определяют наличие LS - и jj -связи?

17. Как определяется энергия спаривания? Укажите тенденцию изменения энергий спаривания в комплексах с разным числом d -электронов.

18. Как рассчитать энергию стабилизации кристаллическим полем тетраэдрических и октаэдрических геометрических конфигураций? Следует ли при таких расчетах учитывать энергию спаривания?

19. Перечислите основные положения теории поля лигандов и отличие этой теории от теории кристаллического поля.

20. Является ли ионность (ковалентность) спектроскопически определяемым параметром? Назовите критерий ионности (ковалентности). Как определяют ковалентность центрального поля и ковалентность, ограниченную симметрией?

21. Опишите нефелоксетический эффект. Что он характеризует? Как оценить степень ионности (ковалентности) по данным о нефелоксетическом эффекте?

22. Какую информацию дают спектрохимические ряды лигандов?

23. Расскажите о применимости теории кристаллического поля и теории поля лигандов.

¹ Riedel S., Kaupp M. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 606—624.

Упражнения

4.1. В. Кон (Нобелевская лекция опубликована в УФН 2004. Т. 172 (3). С. 336) считает, что при квантово-химических расчетах систем, содержащих много частиц, методы с применением многочастичных волновых функций сталкиваются с «экспоненциальной стенкой». Так он называет ситуацию, когда число атомов N превышает критическое значение N_0 . Оцените по порядку величины (а) «высоту экспоненциальной стенки» для случая молекулы из N атомов, содержащей N взаимодействующих электронов, при $N \gg 10$, полагая, что число параметров M , необходимых для получения удовлетворительного результата, задается соотношением

$$M = p^{3N}, \quad 3 \leq p \leq 10. \quad (1)$$

Здесь p — число параметров, приходящихся на 1 переменную, необходимых для достижения желаемой точности решения задачи (для волновой функции эта точность составляет порядка 10 %). Энергию следует минимизировать в пространстве этих M параметров. Расчет проведите для \bar{M} — максимального числа параметров, доступного для лучших современных компьютеров и их программного обеспечения, и для \bar{N} — максимального числа электронов, принимаемых в квантово-механических расчетах. Выберите удовлетворительные значения \bar{M} и p .

(б) Чему должно быть равно M при $N = 100$?

4.2. Составьте электронные конфигурации по МВС для следующих соединений, укажите тип гибридизации, число спаренных и неспаренных электронов, а также рассчитайте магнитный момент парамагнетиков:

(1) тетрафторборат-ион $[\text{BF}_4]^-$; (2) ион гидроксония; (3) аммиакат трехвалентного кобальта; (4) гексацианоферрат (III)-ион; (5) хромат (VI)-ион; (6) карбонил никеля $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$; (7) фторокомплекс титана (III).

4.3. Установите тип расщепления состояний S, P, D, F, G, H, I центрального атома в октаэдрическом поле¹.

4.4. Ионный комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$ бесцветен. Что определяет окраску комплекса? Определите число неспаренных электронов в электронной конфигурации.

4.5. Рассматривая всевозможные способы распределения четырех электронов по p -орбиталям, покажите, что для конфигураций p^4 и p^2 получается одна и та же система термов.

4.6. С использованием мнемонического правила Грегори определите терм основного состояния атомов кислорода и хрома².

4.7. Определите различия между членами следующих пар:

- t_{2g}^2 и t_{2g}^3 ;
- p -орбитали и терм P ;
- T_{1g} и ${}^3T_{1g}$.

¹ Используйте таблицы операций симметрии группы O_h из пособия: Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / пер. под ред. А. Ю. Цивадзе. М.: Мир, 1987. Т. 1.

² Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. М.: Высш. школа, 1979.

4.8. Нарисуйте диаграммы, показывающие расщепление следующих орбитальных наборов в октаэдрическом кристаллическом поле: *s*, *p*, *d* и *f*. Что определяет вероятное расщепление набора *g*-орбиталей?

4.9. Тетраэдр и куб близко связаны. Действительно, куб можно представить составленным из двух тетраэдров. Определите соотношение между $10Dq_{tet}$ и $10Dq_{cubic}$ для комплексов одинаковых металла и лигандов.

4.10. Пусть для всех ионов первого переходного ряда имеются кубические комплексы состава $[ML_6]^{2+}$. Какую дополнительную информацию необходимо иметь, чтобы было ясно, как ответить на вопрос о возможности существования высоко- и низкоспиновых комплексов?

4.11. Перечислите и кратко объясните факторы, которые вносят существенный вклад в параметр расщепления поля лигандов $10Dq$ октаэдрического комплекса.

4.12. В табл. приведены экспериментальные значения эффективных магнитных моментов для разнообразных комплексов. Установите:

- относятся ли они к числу высокоспиновых или низкоспиновых, ионных или ковалентных, внешнеорбитальных или внутриорбитальных;
- опишите электронные конфигурации, которые отвечают избранной выше классификации и значениям магнитных моментов;
- почему не удастся описать электронную конфигурацию для квадратно-плоскостного комплексного иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (табл., порядковый номер 10);
- для каких комплексов наблюдаемые магнитные моменты сильно отличаются от вычисленных с учетом только спиновых магнитных моментов неспаренных электронов и почему имеет место этот эффект;
- при сопоставлении магнитных моментов комплексов переходных металлов второго и третьего рядов обнаруживается, что большое число значений находится в интервале 0—2,1 М. Б.; с чем это связано?

	Комплекс	μ, М. Б.		Комплекс	μ, М. Б.
1	$[Cr(dipy)_3]^{2+}$	3,3	11	$[CoF_6]^{3-}$	4,3
2	$[Cr(dipy)_3]Br_2 \cdot 4H_2O$	3,27	12	$[Co(NO_2)_6]^{4-}$	1,8
3	$[Mn(CN)_6]^{4-}$	1,8	13	$[CoCl_4]^{2-}$	4,7
4	$[Mn(CN)_6]^{3-}$	3,2	14	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	0
5	$[Mn(CNS)_6]^{4-}$	6,1	15	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	5,0
6	$[Mn(acac)_3]^0$	5,0	16	$[Ni(CO)_4]^0$	0
7	$[Fe(en)_3]^{2+}$	5,5	17	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	0
8	$[Fe(dipy)_3]^{2+}$	0	18	$\{[(Et)_3P]_2[NiBr_3]\}^0$	1,8
9	$[FeF_6]^{3-}$	6,0	19	K_2OsCl_6	1,33
10	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	1,9	20	K_2RuCl_6	2,9

4.13. Расщепления в поле лигандов $10Dq$, определенные из спектроскопических данных, для ряда комплексов переходных металлов имеют следующие значения:

		10Dq, см ⁻¹			10Dq, см ⁻¹
1	[CoBr ₄] ²⁻	2900	7	[MnCl ₆] ⁴⁻	7500
2	[CoCl ₄] ²⁻	3700	8	[MnF ₆] ⁴⁻	8400
3	[CoI ₄] ²⁻	2800	9	[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺	8500
4	[Mn(NCS) ₆] ⁴⁻	8800	10	[NiBr ₆] ⁴⁻	7000
5	[NiCl ₆] ⁴⁻	7200	11	[NiF ₆] ⁴⁻	7300
6	[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺	8500	12	[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	10 800

Расположите лиганды в порядке возрастания способности к расщеплению *d*-состояний

4.14. Оцените надежность интерпретации спектров октаэдрического комплекса ReF₆²⁻. Для него имеют место следующие экспериментально наблюдаемые электронные переходы:

N ²	$E_{obs} \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	Переход на ⁴ A ₂	Спин-орбитальные компоненты
1	9,1	² E	(Γ ₈)
2	10,1	² T ₁	(Γ ₈)
3	10,9		(Γ ₆)
4	17,7	² T ₂	(Γ ₇)
5	19,0		(Γ ₈)
6	38	⁴ T ₂	
7	37,5	⁴ T ₁	
8	41,7	ΠΠЗ	
9	48,3	—”—	

Электронная конфигурация центрального атома — *d*³. Для нее имеет место набор состояний, энергии которых, выраженные через параметры Рака *B*, *C* и радиальный интеграл *Dq*, составляют:

$$\begin{array}{lll}
 t_2^3 & ^4A_2 & -12Dq \\
 & ^2E & -12Dq + 9B + 3C - 90B^2/10Dq \\
 & ^2T_1 & -12Dq + 9B + 3C - 24B^2/10Dq \\
 & ^2T_2 & -12Dq + 15B + 5C - 176B^2/10Dq \\
 t_2^2e^1 & ^4T_2 & -12Dq \\
 & ^4T_1 & 7,5B + 3Dq - S[225B^2 + 100Dq^2 - 180B \times Dq]^{1/2} \\
 t_2^1e^2 & ^4T_1 (P) & 7,5B + 3Dq + 1/2[225B^2 + 100Dq^2 - 180B \times Dq]^{1/2}
 \end{array}$$

Подобные таблицы составлены и для других *d*-конфигураций (см. с. 710—711).

4.15. Используя приведенные в предыдущей задаче рассуждения, а также диаграмму Танабе — Сугано для *d*³-конфигурации, оцените параметры кристаллического поля комплексов трехвалентного хрома по данным

об энергиях (см⁻¹) полос кристаллического поля и переходов с переносом заряда, представленным ниже:

	${}^2T_{2g}, {}^2E_g$	${}^4T_{2g}$	${}^4T_{1g} (F)$	${}^4T_{1g} (P)$
Переходы кристаллического поля (терм основного состояния ${}^4A_{2g}, d^3$)				
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	15 000 (2)	17 400 (13)	24 600 (15)	37 800 (4)
CrF_6^{3-} *	15 700	14 900	22 700	34 400
CrF_6^{2-}			29 600 (CT)	37 000 (CT)
CrCl_6^{3-}	13 180	18 700		
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_6^{3-}$		17 000	23 000	
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	15 300	21 550 (30)	28 500 (27)	
$\text{Cr}(\text{dma})_6^{3+}$		14 880 (60)	21 550 (47)	
$\text{Cr}(\text{tmm})_6^{3+}$		17 100	23 500	
$\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3- **}$		17 700 (160)	23 800 (130)	
$\text{Cr}(\text{NCSe})_6^{3+}$	12 900	18 000	23 000	28 700 (CT)
$\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$		26 700 (80)	32 600 (55)	
$\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})^{2- ***}$	23 500 (4E_g)	26 400 (${}^4B_{2g}$)	29 100 (${}^4A_{2g}$)	32 100 (4E_g)
$\text{Cr}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4^{+ ***}$	18 520 (4E_g)	21 460 (${}^4B_{2g}$)		26 455 (4E_g)
$\text{Cr}(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+ ***}$	19 200 (4E_g)	17 500 (${}^4B_{2g}$)		25 455 (4E_g)
Переходы с переносом заряда****				
CrO_4^{3-}		16 000— 18 000	24 000— 27 000	
CrO_4^{2-}		26 316	34 000	
CrO_3F^-		22 500		
CrO_3Cl^-		22 750		
CrO_3Br^-	22 200	27 900	34 200	38 400
CrO_3I^-	22 200	27 400	34 500	

* Полоса с ПЗ > 52 000.

** Энергия полосы ПЗ при $\approx 31\,300\text{—}32\,400$.

*** Низкосимметричное строение.

**** Только полоса с переносом заряда.

4.16. (а) Для электронных конфигураций d^n ($n = 1 - 10$) при помощи теоремы Яна — Теллера укажите максимально возможную симметрию и вероятное строение комплексов ML_6 и ML_4 . Рассмотрите случаи слабого и сильного полей.

(б) Предскажите геометрию комплексов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

4.17. Раствор октаэдрического комплекса с конфигурацией d^1 имеет пурпурную окраску. Найдите параметр расщепления уровней центрального атома этого комплекса, полагая, что окраска связана со спектральным переходом кристаллического поля.

4.18. Объясните, почему комплексы Cu (II) с аминами имеют более интенсивную голубую окраску, чем гексааквоион $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

4.19. Комплексы L_4Pt (II) и L_4Au (III) — это d^8 -комплексы симметрии D_{4h} . Почему спектральный переход, отвечающий переносу заряда лиганд — металл, проявляется в комплексе золота при более низкой частоте?

4.20. Какие $d-d$ -переходы возможны в спектре поглощения комплексов CuL_6^{2+} , FeL_6^{2-} ?

4.21. В спектрах ЭПР соединений Cu (II) обнаружена сверхтонкая структура. Объясните этот факт при помощи ТПЛ. Можно ли объяснить этот факт в рамках ТКП?

4.22. Объясните при помощи ТКП происхождение полос поглощения в спектрах *цис*- (полосы поглощения при 19 000 и 26 000 см^{-1}) и *транс*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_2\text{F}_2]^+$ (полосы поглощения при 17 000, 22 000 и 26 000 см^{-1}), если все эти полосы имеют молярные коэффициенты поглощения (экстинкции) порядка 20—40 л·моль/см).

4.23. Средние расстояния Fe—L в октаэдрических комплексах Fe (III) составляют ≈ 240 пм и ≈ 230 пм, если $\mu_{\text{эфф}}$ для них составляют 5,9 и 2,3 М. Б. соответственно. Объясните причину таких различий в межъядерных расстояниях.

4.24. Учитывая следующие сведения о цветности, оцените окраску растворов гексахлороцерат(IV)-иона, если известно, что он поглощает примерно при 26 000 см^{-1} .

Длины волн полос поглощения и соответствующие им окраски:

Полоса поглощения, нм	Цвет поглощения	Окраска	Полоса поглощения, нм	Цвет поглощения	Окраска
400—435	Фиолетовый	Зелено-желтая	560—575	Желто-зеленый	Фиолетовая
435—480	Синий	Желтая	575—590	Желтый	Синяя
480—490	Зелено-синий	Оранжевая	590—605	Оранжевый	Зелено-синяя
470—500	Сине-зеленый	Красная	605—730	Красный	Сине-зеленая
500—560	Зеленый	Пурпурная	730—760	Пурпурный	Зеленая

Для оценки окраски удобно использовать линейную шкалу энергий — шкалу частот (измеряются в см^{-1}), в которой видимая область спектра охватывает энергии от 12 000 до 28 000 см^{-1} .

4.25. Для титана (III) (конфигурация d^1) спектроскопический ряд имеет следующий вид (в скобках даны значения энергии расщепления в см^{-1} , часто связываемые с величиной Dq): $\text{Br} (1050) < \text{Cl} (1300) < \text{ROH} (1680) \approx \text{acac} (1690) < \text{urea} (1750) \approx \text{dioxane} (1770) < \text{F} (890) < \text{H}_2\text{O} (2010) \approx \text{py} (2034) < \text{bipy} (2125) < \text{CH}_3\text{CN}$ (ацетонитрил) $(2140) < \text{CN}^- (2230)$. Как изменяется окраска соответствующих 6-координационных комплексов? Можно ли в этом случае говорить о высоко- и низкоспиновых комплексах?

4.26. На склоне достаточно широкой полосы поглощения иона $\text{Ti} (\text{III})$ (соответствует переходу типа $t_{2g} \rightarrow e_g \equiv 10Dq$) фиксируется плечо на низкоэнергетическом участке, а спектр ЭПР — аксиально симметричен. Ряд исследователей относят это поглощение к ян-теллеровскому расщеплению за счет возбужденного состояния ${}^2E_g \{Ed_{x^2-y^2}(b_{2g}) > (Ed_z^2)(a_{1g})\}$. Однако отметим, что, говоря про эффект Яна — Теллера, обычно имеют в виду основное состояние типа e_g (т. е. состояние, имеющее более низкую энергию сравнительно с t_{2g}). В случае октаэдра для конфигурации d^1 состояние e_g не является основным. Предложите механизм появления дополнительной полосы.

4.27. Изучение спектров иона MnO_4^{2-} в матрице сульфатов щелочных металлов при температуре жидкого гелия показало наличие большого набора полос поглощения (1972, 1973 гг. [McGarvey B. R. et al., Day P. et al]). Самую низкочастотную полосу отнесли к переходу ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$, расщепленному компонентами низкой симметрии (дополнительно проявляются колебательные прогрессии по связям). Как можно объяснить большой набор наблюдаемых полос поглощения в спектрах манганата (VI)?

4.28. Для ионов CrO_4^{3-} и MnO_4^{2-} (оба иона имеют конфигурацию d^1) значения Dq по данным Дея (Day P. et al., 1972) составляют 1241 и 1118 см^{-1} , соответственно. Как можно интерпретировать эти значения радиальных интегралов? (Справочные данные: для иона MnO_4^{2-} $R_{\text{M-O}} = 1,66 \text{ \AA}$, ионный радиус Cr^{5+} для КЧ 4 = 0,34 \AA , для иона O^{2-} тот же радиус равен 1,38 \AA — Бацанов С. С., 1986).

4.29. Производные $\text{Co}(\text{III})$ с КЧ 6 в более чем 99 % случаев (Ливер Э., 1987), представляют собой низкоспиновые и диамагнитные комплексы. Для таковых с конфигурацией центрального иона d^6 основным является состояние ${}^1A_{1g}$ и возможны переходы на 3T_1 , 3T_2 , 5T_2 и 1T_1 (или $t_{2g}^5e_g^1$) состояния (последовательно по возрастанию энергии). Таблица для расчета энергий оптических переходов для конфигурации d^6 (в параметрической форме) приведена на с. 711.

Интерпретируйте следующие полосы поглощения иона $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$: 8000, 12 500, 16 500 и 24 700 см^{-1} . Рассчитайте параметры кристаллического поля.

4.30. Для перехода ν_5 (см. задание 4.29) Греем и соавт. в серии соединений $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ получен следующий спектроскопический ряд: $\text{CN}^- > \text{SO}_3^{2-} > \text{NO}_2^- > \text{NH}_3 > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} \approx \text{SCN}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Объясните эту последовательность.

4.31. Для иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ в видимой области спектра зарегистрированы полосы поглощения при 13 000 (0,2), 21 200 (56) и 29 550 (46) см^{-1} (в скобках даны интенсивности в абсолютных единицах). Проведите интерпретацию спектра с учетом сведений, приведенных в задании 4.29, и предполагая, что поглощение при 13 000 см^{-1} относится к ν_2 , а $C/B = 4,8$,

$B = 615 \text{ см}^{-1}$. Оцените параметры кристаллического поля. Почему не наблюдается полоса ν_1 ?

4.32. Для иона $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ зарегистрированы полосы поглощения при $31\,800$ (1380) и $38\,700$ (1090) см^{-1} (в скобках даны интенсивности в абсолютных единицах). Проведите интерпретацию спектра с учетом сведений, приведенных в задании 4.29, и предполагая, что поглощение при $31\,800 \text{ см}^{-1}$ относится к ν_3 , а $C/B = 4,05$, $B = 400 \text{ см}^{-1}$. Оцените параметры кристаллического поля, значения ν_1 и ν_2 , а также окраску комплекса.

4.33. Для ионов $[\text{CoL}_6]^{2+/3+}$ получены спектры и из них рассчитаны параметры кристаллического поля, приведенные в таблице. Какие выводы о характере химической связи $M-L$ можно сделать по этим сведениям? Можно ли по этим характеристикам (1) восстановить спектры (в предположении, что в них отсутствуют полосы переноса заряда) и (2) оценить окраску растворов? (Справочные данные: $B_{\text{теор Co}^{3+}} \approx 1093 \text{ см}^{-1}$, $C/B_{\text{теор Co}^{3+}} \approx 4,73$; $B_{\text{теор Co}^{2+}} \approx 982 \text{ см}^{-1}$, $C/B_{\text{теор Co}^{2+}} \approx 4,63$.) Учтите, что для шестикоординационных комплексов $\text{Co}(\text{II})$ возможны следующие переходы: ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\nu_2)$; ${}^4\text{T}_{1g}(P) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\nu_3)$, а $\nu_2 - \nu_1 = 10Dq$. Таблица для расчета энергетических уровней конфигурации d^7 приведена на с. 710.

Комплекс	$Dq, \text{ см}^{-1}$	$B, \text{ см}^{-1}$	C/B
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	920	850	—
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	1020	885	—
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	2287	615	5,02
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	2076	510	8,36
$\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$	2316	590	4,91
$\text{Co}(\text{CNO})_6^{3-}$	2610	450	—

4.34. Для иона $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ зарегистрированы полосы поглощения при 8100 (20), $16\,000$ (1) и $19\,400$ (46) см^{-1} (в скобках даны интенсивности в абсолютных единицах). Проведите интерпретацию спектра, воспользуйтесь рекомендацией Э. Ливера, когда после предварительной оценки вида спектра и грубой попытки его описания проводят численный расчет соотношений Dq/B , ν_3/B , ν_2/ν_1 , ν_3/ν_1 и ν_3/ν_2 для электронных переходов в комплексах кубической симметрии. Процедура описана Э. Ливером для конфигураций d^2 , d^3 , d^7 , d^8 ¹. Оцените параметры кристаллического поля.

4.35. К. Иоргенсен при интерпретации спектров с переносом заряда ввел понятие «оптической электроотрицательности» ($\chi_{\text{опт}}$). По этой теории для переноса заряда типа лиганд — металл $\nu_{\text{ПЗ}} = 30\,000 [\chi_{\text{опт}}(\text{L}) - \chi_{\text{опт}}(\text{M})] \text{ см}^{-1}$. Рассчитайте полное изменение ЭСС для комплекса $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, если полоса при $43\,000 \text{ см}^{-1}$ относится к переносу заряда типа $[\pi(\text{Cl}) \rightarrow \text{Co}(\text{II})(t_2)]$.

4.36. По результатам расчета в задании 4.35 определите величину оптической электроотрицательности $\chi_{\text{опт}}[\text{Co}(\text{II})t_2]$, если для комплекса $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ величина $B = 670 \text{ см}^{-1}$, $\chi_{\text{опт}}(\text{Cl}) = 3,0$.

¹ Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / пер. под ред А. Ю. Цивадзе. М. : Мир, 1985. Т. 1.

4.37. По Иоргенсену из энергий первых полос переноса заряда можно вычислить значение $10Dq$ комплекса, независимо от наблюдаемых $d-d$ -переходов. Это позволяет оценивать этот параметр теории двумя независимыми способами (хотя согласие не является идеальным). Энергия переходов типа ПЗЛМ в параметрической форме для октаэдрического комплекса с конфигурацией d^6 задается следующим уравнением: $\nu_{ПЗ} = 30\,000 \cdot [\chi(L) - \chi(M)] + 10Dq - D$ [см⁻¹]. Рассчитайте значение $10Dq$ для иона $RhCl_6^{3-}(d^6)$ по $d-d$ -переходам и по ПЗ, если известно, что в электронном спектре наблюдаются полосы поглощения при 14 700 (3), 19 300 (102) и 24 300 (82) см⁻¹ ($d-d$ -переходы) и полосы переноса заряда типа $L \rightarrow M$ при 41 000 и 51 000 см⁻¹. Известно также, что $C/B = 5,6$ и $B = 344$ см⁻¹, а $\chi_{Rh^{III}} = 2,3$ и $\chi_{Cl^-} = 3,0$.

4.38. Рассчитайте ЭСКП для конфигураций d^5 — d^9 в случае высоко- (HS) и низкоспиновых (LS) комплексов с учетом энергии спаривания (P). Рассчитайте разность $\delta_{LS} - \delta_{HS}$ и на этом основании сделайте заключение.

4.39. В таблице, частично заимствованной из монографии А.В. Кондратенко и К.М. Неймана «Квантовая химия и спектроскопия высоковозбужденных состояний» (М.: Наука, 1990), приведены результаты X_α -РВ расчета энергий МО (в эВ) октаэдрического иона $RhCl_6^{3-}$ (звездочкой * отмечены вакантные орбитали). Из этих данных следует, что орбитали $3t_{1u}$, $1t_{1g}$, $1t_{2u}$, $2t_{1u}$, $2a_{1g}$, $1t_{1u}$, $1e_g$, $1a_{1g}$ фактически являются лигандными. Оцените энергии возможных $d-d$ переходов и переходов с переносом заряда типа лиганд—металл и сделайте вывод об окраске раствора этого иона.

$4t_{1u}^*$	$3a_{1g}^*$	$3e_g^*$	$2t_{2g}$	$3t_{1u}$	$1t_{1g}$	$1t_{2u}$
0,23	1,18	3,80	6,80	7,43	7,54	8,01
$2t_{1u}$	$2a_{1g}$	$1t_{2g}$	$2e_g$	$1t_{1u}$	$1e_g$	$1a_{1g}$
8,82	9,37	9,78	10,10	19,91	19,91	20,42

4.40. В таблице, частично заимствованной из монографии А.В. Кондратенко и К.М. Неймана (см. задание 4.39), приведены наиболее важные результаты X_α -РВ расчета энергий МО (в эВ) тетраэдрического иона CrO_4^{2-} (звездочкой * отмечены вакантные орбитали). Максимален вклад d -состояний для $4t_2$ и $2e$, а также $1e$ и $2t_2$ уровней энергии. Орбитали $1t_1$, $2a_1$, $3t_2$, $1t_2$ фактически являются лигандными. Оцените энергию перехода с переносом заряда типа лиганд—металл и сделайте вывод об окраске раствора этого иона.

$5t_2^*$	$3a_1^*$	$4t_2^*$	$2e^*$	$1t_1$
0,33	1,78	3,70	5,91	8,76
$1a_1$	$3t_2$	$1e$	$2t_2$	$1t_2$
8,98	9,46	10,95	11,06	23,73

4.41. Расчет ЭСКП (с учетом табл. 4.6) оцените энергию предпочтения октаэдрической конфигурации для комплексов состава $[Cu(NH_3)_6][NiCl_4]$ и $[Ni(NH_3)_6][CuCl_4]$. Реальную ситуацию, когда для конфигурации d^8 более характерны квадратные комплексы, в связи с чем катион $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ может быть неустойчив, а ион $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ должен быть неустойчив по Яну — Теллеру, игнорируйте.

4.42. Назовите и опишите структуры следующих комплексов: (а) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$; (б) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$; (в) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

4.43. Интерпретируйте электронный спектр гексааквакомплекса никеля(II) с помощью подходящей диаграммы Танабе-Сугано.

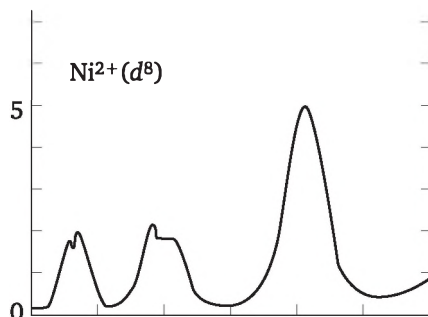


Рис. 4.10. Абсорбционный спектр гексааквакомплекса никеля(II)

4.44. Величина параметра расщепления в поле лигандов $10Dq$ (или Δ) является ориентировочным критерием силы кристаллического поля. Низкоспиновые комплексы обычно характеризуются значениями $10Dq$ порядка $\geq 10\,000\text{ см}^{-1}$, а высокоспиновые — величинами $\leq 10\,000\text{ см}^{-1}$. Поясните причину различий в значениях $10Dq$ для следующих гексааммиакатов: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ($10Dq = 10\,200\text{ см}^{-1}$) и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($10Dq = 22\,870\text{ см}^{-1}$). Какие еще параметры влияют на характеристики расщепления?

4.45. Поясните причину различий в значениях $10Dq$ для следующих аквакомплексов кобальта: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($10Dq = 9200$ и $20\,760\text{ см}^{-1}$, соответственно) и гексаммиакатов кобальта: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($10Dq = 10\,200$ и $22\,870\text{ см}^{-1}$, соответственно). Какие параметры влияют на характеристики расщепления? Поясните то наблюдение, что отношения параметров расщепления аммиакатов к таковым для аквакомплексов кобальта оказывается примерно одинаковым (порядка 1,11). Можно ли сделанное заключение распространить на другие аналогичные ацидокомплексы?

4.46. Величины $10Dq$ для изовалентных гидроксокомплексов железа и рутения составляют: для $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ — $14\,000\text{ см}^{-1}$ и для $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ — $28\,500\text{ см}^{-1}$. Интерпретируйте эти данные. Поясните причину наблюдаемых различий с точки зрения МВС и ТКП.

4.47. Величины $10Dq$ для следующих оксокомплексов марганца и рения имеют следующие значения: $[\text{MnO}_4]^{3-}$ — $10\,000\text{ см}^{-1}$, $[\text{MnO}_4]^{2-}$ — $11\,000\text{ см}^{-1}$, $[\text{ReO}_4]^{2-}$ — $19\,000\text{ см}^{-1}$. Поясните различия с позиций МВС и ТКП.

4.48. Величины $10Dq$ для следующих цианидных комплексов имеют следующие значения: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ — $32\,200\text{ см}^{-1}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ — $35\,000\text{ см}^{-1}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ — $32\,200\text{ см}^{-1}$, $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ — $44\,900\text{ см}^{-1}$, $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ — $> 34\,000\text{ см}^{-1}$. Поясните различия с позиций МВС и ТКП.

4.49. Ионы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в растворе имеют синюю окраску из-за присутствия в них ионов меди. Однако эти окраски не идентичны. Как объяснить различие в окраске без наблюдения спектров?

4.50. Предскажите число неспаренных электронов и магнитные моменты при 25°C для каждого из перечисленных комплексов: (а) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; (б) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; (в) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; (г) $[\text{EuCl}_6]^{4-}$.

4.51. Определите конфигурацию (в форме $t_{2g}^n e_g^n$ или $e_g^m t_{2g}^n$, соответственно), число неспаренных электронов и энергию стабилизации полем лигандов (ЭСКП), как кратное число Δ_o или Δ_t для каждого из следующих комплексов, используя спектрохимический ряд, чтобы определить силу кристаллического поля:

(а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; (б) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$; (в) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; (г) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; (д) $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ и (и) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

4.52. Что такое донорно-акцепторная связь?

4.53. Насколько реальны заряд внутренней сферы и степень окисления?

4.54. Для 3d-элементов в периодической системе определите элементы и ассоциированные с ними окислительные числа, образующие плоско-квадратные комплексы. Напишите формулы трех примеров таких комплексов.

4.55. Объясните разницу в окраске следующих комплексов, полагая, что за окраску ответственны только $d-d$ -переходы: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ — бледно-розовый; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ — желтый; $\text{Co}[\text{CoCl}_4]$ — голубой; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ — пурпурный; $\text{trans}-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ — зеленый; $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ — зеленый; $\text{cis}-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ — фиолетовый; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ — красный; $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ — белый; $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ — красно-фиолетовый.

4.56. Какой комплекс имеет более высокое значение $10Dq$: $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ или $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $[\text{PtI}_4]^{2-}$ или $[\text{PtCl}_4]^{2-}$; $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ или $[\text{PdCl}_4]^{2-}$?

4.57. Рассмотрите с позиций метода ВС образование следующих комплексных соединений: $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$. Какова геометрическая конфигурация этих ионов? Какими магнитными свойствами они обладают?

4.58. В чем состоит сущность π -дативной связи? Как влияет ее образование на эффективный заряд центрального иона?

Раздел III

ОБЩИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ



В этой части курса обсуждаются три проблемы, характерные для координационной химии: геометрия координационных соединений, их устойчивость, стереохимия и, наконец, реакционная способность.

Тема 5

ГЕОМЕТРИЯ

КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

При рассмотрении геометрии координационных соединений имеются в виду два аспекта проблемы. С одной стороны, это описание строения с феноменологической точки зрения. С другой стороны, это то, что называется «стереохимией». Термин «стереохимия» для координационной химии специфичен, так как собственно стереохимия, в ее современном понимании — это просто раздел органической химии, центральным пунктом которой является синтез и исследование механизмов образования оптически активных соединений (к координационной химии здесь относятся некоторые элементоорганические соединения). В принципе, здесь при желании можно усмотреть и неорганический компонент, так как оптически активные объекты относятся в том числе и к комплексным, и к неорганическим соединениям.

В химии комплексных соединений, в которую входят отнюдь не только оптически активные соединения, сложилась традиция, согласно которой уделяют особое внимание характеру химической связи в соединениях и его связи с геометрией, т. е. со строением. Если в металлоорганической химии особое внимание обращают на механизмы образования соединений, то в химии комплексных соединений чаще всего акцентируют внимание на их строении, в первую очередь геометрическом. Разница здесь связана с тем, что при синтезе неорганических соединений большое значение имеет поверхность раздела фаз, наличие которой практически нивелирует большинство возможных механизмистических предсказаний, которые так важны при управляемом синтезе органических объектов.

Тем не менее, говоря о геометрии координационных соединений и их атомном и электронном строении, удобно использовать термин «стереохимия», понимая его более широко, нежели исследование оптических антиподов.

Итак, *стереохимия — раздел химии, в котором рассматривается пространственное строение молекул и его влияние на физические и химические свойства, а также на направление и скорость химических реакций.* Стереохимический подход — удобный прием пред-

ставления свойств вещества, в части влияния того или иного фрагмента структуры вещества на свойство.

Объекты стереохимии — комплексные соединения, органические вещества, высокомолекулярные синтетические и природные соединения и др. В настоящем пособии речь идет только о комплексных соединениях.

Заметим, что А. Вернер, считающийся одним из основоположников координационной химии, приложил к развитию неорганической стереохимии большие усилия. При этом именно стереохимия является центральной в вернеровской теории, до сих пор остающейся базисной для координационной химии.

Высокие темпы развития рассматриваемого раздела обусловлены интенсивным внедрением в химию физических методов исследования. Именно они позволили за последние 30—40 лет накопить поистине колоссальный объем сведений о строении комплексных соединений.

Физические методы позволяют надежно определять геометрические параметры соединений (межатомные расстояния, валентные, а также двугранные углы) и выявлять корреляции между геометрией комплексов и типом химической связи центральный атом — лиганд в ближнем координационном окружении центрального атома, а также взаимно несвязанными атомами в структуре. Все перечисленное является предметом одного из разделов стереохимии, который касается *статики* химических объектов. Другой раздел охватывает проблему «взаимного влияния» атомов и его проявления в химических процессах замещения лигандов и изменения окислительного состояния центрального атома, иначе говоря, в реакционной способности, т. е. *динамики*.

В статическом аспекте стереохимии центральным оказывается явление *изомерии* комплексных соединений.

5.1. Изомерия комплексных соединений

Свойство изомерии химических соединений было понято еще при разработке классической теории химического строения. Наиболее четко оно было описано работами отечественных химиков, в первую очередь А. М. Бутлеровым. К комплексным соединениям идея их существования в трехмерном пространстве впервые была применена А. Вернером.

Изомерия молекул открыта в 1823 г. Юстусом Либихом, обнаружившим, что серебряная соль гремучей кислоты (Ag—O=N=C) и изоцианат серебра (Ag—N=C=O) имеют один и тот же элементный состав, но различные физические и химические свойства. Термин «*изомерия*» предложен в 1830 г. И. Берцелиусом.

Под *изомерией* понимается способность к различному взаимному расположению атомов и атомных фрагментов в соединениях одинакового общего состава, диктующая отличия в химических и физических свойствах соответствующих изомеров. Соответствующие соединения называются *изомерами* (от греч. *isos* — равный и *meros* — доля, часть). В случае координационных соединений указанные различия могут быть связаны как со спецификой расположения лигандов во внутренней координационной сфере, так и с распределением лигандов между внутренней и внешней сферой.

Изомерия прямо связана с наличием или отсутствием в соединении тех или иных элементов симметрии, а именно: поворотных осей, зеркально-поворотных осей, центра и плоскостей симметрии¹. Некоторые сложные элементы симметрии приведены на рис. 5.1.

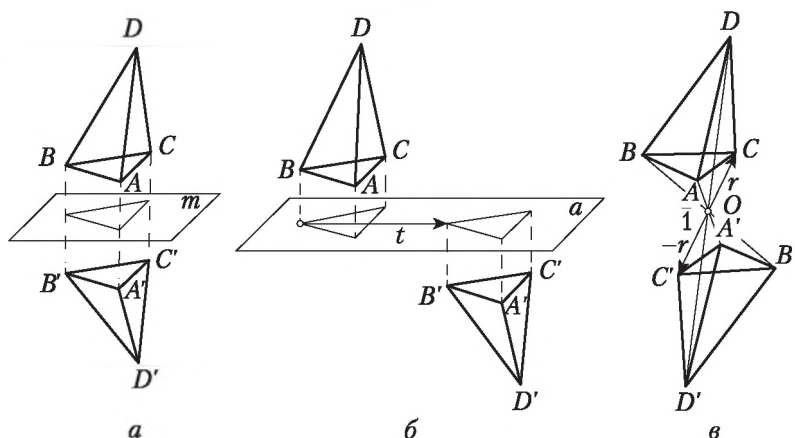


Рис. 5.1. Некоторые операции симметрии:

а — отражение, б — скользящее отражение, в — инверсия; показаны на примере треугольной пирамиды

Стереохимическая конфигурация характеризует относительное пространственное расположение атомов или групп атомов в молекуле химического соединения. Смысл этого термина зависит от конкретного пространственного расположения атомов в структуре комплекса. Его используют для описания фигуры или многогранника вместе с дополнительным определением, характеризующим специфику пространственного расположения атомов. Так, можно говорить о *цис*- (от латинского *cis* — по одну сторону) или *транс*-конфигурации (от латинского *trans* — напротив), $D(\equiv d)$ —, $L(\equiv l)$ —

¹ Теория симметрии четко изложена в монографии: Б. К. Вайнштейн. Современная кристаллография. Т. 1. Симметрия кристаллов, методы структурной кристаллографии. М. : Наука, 1979.

и $DL(\equiv dl)$ (соответственно, право-, левовращающие и рацематы) конфигурациях¹ и др.

Существует два типа изомеров: (1) соединения, в которых состав внутренней сферы и строение координированных лигандов идентичны (*геометрическая, оптическая, конформационная, координационного положения*) и (2) соединения, для которых возможны различия в составе внутренней сферы и в строении лигандов (*ионизационная, гидратная, координационная, лигандная*).

Число возможных изомеров разного типа огромно, причем с ростом числа вершин у выпуклых полиэдров число изомеров быстро увеличивается. Так, для тетраэдра возможен только один изомер, но для пятивершинников их может быть два — треугольная бипирамида и четырехугольная пирамида, для шестивершинников может быть семь изомеров, у семивершинников — 34, а восьмивершинников — 257 изомеров. Однако каких-либо общих закономерностей здесь не установлено, хотя что касается частных задач, как правило, охватывающих серии однотипных (по разным признакам) комплексов, то здесь ситуация более благоприятна, такие задачи решаются по мере необходимости. Некоторые примеры изомерных комплексов для разных типов изомерии приведены в табл. 5.1.

Анализ известных координационных полиэдров в координационных соединениях показывает, что они построены, как правило, только из треугольных и четырехугольных граней², и, следовательно, при теоретическом построении всех возможных координационных полиэдров необходимо учитывать это условие. Обычно при определении формы координационных полиэдров имеется в виду, что этот полиэдр вписан в сферу, т. е. все расстояния от его центра до вершин равны, что отражает приблизительное равенство расстояний $M-L$ (центральный атом — лиганд), по которым в реальных структурах выбираются координационные полиэдры.

Р. Кинг сформулировал следующие условия, которые должны выполняться при теоретическом построении все возможных замкнутых выпуклых трехмерных (координационных) полиэдров, содержащих только треугольные и четырехугольные грани.

1. Соотношение Эйлера: $e + 2 = v + f$, где e — число ребер КП, v — число вершин (равно КЧ ц. а.), f — число плоских граней полиэдра.

2. Соотношение между ребрами и гранями: $2e = 3t + 4q$, где t — число треугольных граней координационных полиэдров (КП), q — число четырехугольных граней. Это соотношение вытекает из того факта, что каждое ребро разграничивает только две грани, причем каждая треугольная грань вносит вклад в число трех «полуребер», а каждая четырехугольная грань — четырех «полуребер».

¹ Другие обозначения оптических изомеров: (+) $\equiv D$ (*dextrioyus* — правый), (–) $\equiv L$ (*laevogyus* — левый). Их еще называют оптическими антиподами.

² В каркасных неорганических структурах, в частности интерметаллических, известны координационные полиэдры с шести- и восьмиугольными гранями.

3. Соотношение между ребрами и вершинами: $\sum_i ij_i = 2e$, где i — поряд-
док вершины, равный числу ребер, сходящихся в данной вершине, j_i —
число вершин порядка i . Это соотношение является следствием того, что
каждое ребро соединяет только две вершины.

4. Общее число вершин: $v = \sum_i j_i$. В трехмерном полиэдре каждая вер-
шина должна иметь порядок не менее 3 и выполняться неравенство:
 $3v \leq 2e$.

5. Общее число граней: $t + q = f$. Это соответствует предположению
о том, что в реальных КП грани с числом вершин 5 и более не встречаются.

Используя эти соотношения, Кинг вывел все возможные КП с числом
вершин 4—16 и дал им названия по числу вершин, ребер и граней. Напри-
мер, октаэдр — это 6, 12, 8-полиэдр. Кинг использовал также представ-
ление о *компактности полиэдра*, под которым понимается максималь-
ное удаление вершин полиэдра друг от друга, находящихся на поверхно-
сти сферы. Это условие приводит либо к минимальному межлигандному
отталкиванию, либо к минимальным расстояниям $M-L$, а следовательно,
при определенном межлигандном отталкивании — к максимальной силе
связи $M-L$. Компактность $M-L$ растет с увеличением числа ребер у поли-
эдра. В соответствии с уравнением Эйлера это означает рост числа граней,
поэтому полиэдр, состоящий только из треугольных граней, будет пред-
почтительным при прочих равных факторах.

Для подавляющего большинства структурных изомеров высота
барьера ΔF^* (здесь звездочкой * отмечена характеристика переход-
ного состояния), разделяющего равновесные состояния А и В (со-
стояния в растворе, отвечающие минимумам свободной энергии
Гельмгольца F ; рис. 5.2), весьма велика ($\sim 10^2$ — 10^3 кДж/моль),
для конформационных изомеров она, как правило, мала (~ 1 —
 10 кДж/моль). Константа k скорости перехода между состояни-
ями А и В, равная числу переходов в единицу времени, дается фор-
мулой Эйринга:

$$k = (kT/h) \exp(-\Delta F^*/kT). \quad (5.1)$$

Таблица 5.1

Некоторые типы изомерии координационных соединений (по Дж. Бейлару)

Изомерия	Примеры
Геометрическая	<i>цис</i> - и <i>транс</i> - $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$
	<i>цис</i> - и <i>транс</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
Ионная	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{I}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{I}]\text{Cl}$
	$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})\text{Cl}]\text{NCS}$, $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{Cl}$
Оптическая	(D) и (L)- <i>бис</i> -(бензоилацетонато) бериллий (II)
	(D) и (L) — $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$

Изомерия	Примеры
Полимеризационная	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] \cdot [\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]_2$
	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$
Координационная	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$
	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$
Гидратная	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \times \times \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2 \times \times \text{H}_2\text{O}$
Структурная (солевая)	$[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{NO}_2](\text{NO}_3)_2$, $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$
	$[(\text{NH}_3)_5\text{Rh}-\text{NO}_2]\text{Br}_2$, $[(\text{NH}_3)_5\text{Rh}-\text{ONO}]\text{Br}_2$
	$[(\text{bipy})_2\text{Pd}-(\text{NCS})_2]$, $[(\text{bipy})_2\text{Pd}-(\text{SCN})_2]$
	$[(\text{OC})_5\text{Mn}-(\text{NCS})]$, $[(\text{OC})_5\text{M}-(\text{SCN})]$
	$[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-(\text{NCS})]^{3+}$, $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-(\text{SCN})]^{3+}$
	$[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-(\text{CN})]^{2+}$, $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-(\text{NC})]^{2+}$

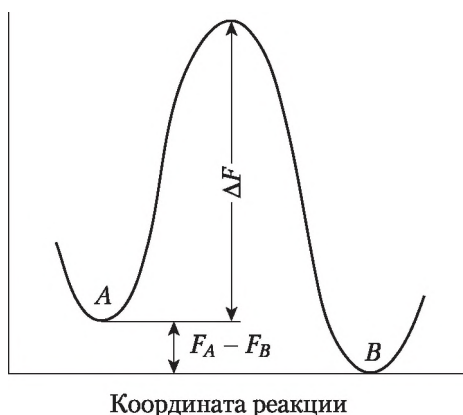


Рис. 5.2. Схематическое одномерное изображение участка многомерной поверхности свободной энергии изомеров А и В и перехода между ними в растворе:
по оси абсцисс отложена «координата реакции» — линейная комбинация координат, отвечающая движению по «дну оврага», соединяющего локальные минимумы энергии

Для константы равновесия K , представляющей собой отношение равновесных концентраций А и В, справедливо выражение

$$K = [\text{A}]/[\text{B}] = \exp[-(F_A - F_B)/kT], \quad (5.2)$$

где $F_A - F_B$ — разность свободных энергий состояний А и В. В выражениях (5.1) и (5.2) в свободную энергию входит энергетический

и энтропийный вклады ($F = \epsilon - TS$, ϵ — энергия, S — энтропия). Так как $T\Delta S$ обычно мало, поверхность свободной энергии нередко заменяют потенциальной поверхностью.

Из формулы (5.1) следует, что если $\Delta F^* > 100$ кДж/моль, то при обычных условиях (при температуре порядка комнатной) переходы редки и изомеры присутствуют в виде отдельных химических соединений. Если же $\Delta F^* < 85\text{—}100$ кДж/моль, то переходы возникают часто и изомеры неразделимы. Формула (5.2) характеризует заселенность изомеров. Из нее, в частности, вытекает, что при $F_A - F_B > 10$ кДж/моль заселенность изомера В оказывается $< 0,1$ % (при комнатной температуре), и этот изомер с помощью большинства физических методов обнаружить не удастся.

Потенциальная поверхность многоатомной молекулы многомерна, однако условно ее изображают, откладывая по оси абсцисс «координату реакции», как это показано на рис. 5.2. Максимум энергетической кривой в многомерном случае представляет собой седловую точку. Если вычислить гессиан — матрицу $d^2\epsilon/dx_i dx_j$, вторых производных энергии ϵ по независимым координатам x_i, x_j , то в минимумах энергии все его собственные значения > 0 , а в седловых точках все значения положительны, кроме одного. Путь реакции (путь изомеризации), при котором в качестве «координаты реакции» выбирается координата, отвечающая отрицательному собственному значению гессиана, показан на рис. 5.2 (градиент-вектор с компонентами $d\epsilon/dx_i = 0$ в точках минимумов энергии и в седловых точках).

Одним из основных методов изучения изомеризации еще с 1970—80-х гг. является компьютерный эксперимент, позволяющий с помощью различных методов, включая методы молекулярной динамики, строить поверхности потенциальной энергии (или хотя бы некоторые их участки), а также локализовывать на них минимумы и седловые точки. При поиске седловых точек обычно минимизируют в ее окрестности норму градиента $\sum (\partial \xi / \partial x_i)^2$, где n — число переменных. Теоретический расчет такого рода дает информацию не только об энергии в седловой точке (высоте барьера изомеризации), но и о структуре переходного состояния.

5.2. Геометрическая изомерия

Геометрическая (пространственная) изомерия является следствием различного расположения разнородных лигандов во внутренней сфере комплексов. Необходимым и достаточным условием изомерии является наличие во внутренней координационной сфере не менее двух различных лигандов и неравноценность их расположения в ней. Проявляется в форме *цис-транс-изомерии* в случае комплексов с различными координационными числами.

В старых учебниках обычно рассматриваются примеры с КЧ 4 для плоско-квадратных комплексов и с КЧ 6. Это связано с тем, что эффект изомерии наблюдался А. Вернером в рядах соединений, в которых центральный атом имеет КЧ 6 в октаэдрических и КЧ 4 в квадратных комплексах. Поэтому вполне логичными были (1) предпочтение именно этих КЧ и (2) вывод, фигурирующий, например, у ведущего специалиста в химии комплексных соединений А. Гринберга, что «геометрическая изомерия наблюдается преимущественно у комплексных соединений, имеющих октаэдрическое строение, строение плоского квадрата или квадратной пирамиды». Понятно, что комплексные соединения с тетраэдрическим, треугольным и линейным строением геометрических изомеров не имеют, поскольку места расположения лигандов двух разных видов вокруг центрального атома равноценны.

Геометрическая изомерия не зависит от химической природы координированных групп. Типичным примером геометрически изомерных соединений со структурой плоского квадрата являются, например, давно известные производные двухвалентной платины состава $[Pt_aX_4]$, где a — нейтральная молекула, X — одновалентный кислотный остаток. Известны многочисленные представители соединений этого типа с разными a и X , причем для них характерна *цис-транс*-изомерия.

Еще Вернером было показано, что *цис-транс*-изомерия характерна для соединений состава $[Ma_4b_2]$, где a — нейтральные молекулы, а b — кислотные остатки. Классическими примерами здесь могут служить соединения типа $[Co(NH_3)_4Cl_2]X$, $[CoEn_2(NO_2)_2]X$ и $[CoEn_2(NH_3)_2]X_3$, $[Co(NH_3)_4Py_2]X_3$. А. Гринберг привел следующие ряды изомерных соединений, каждый из которых существует в двух геометрически изомерных модификациях:

$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]X$;	$[CoEn_2(H_2O)_2]X_3$;	$[CoEn_2NH_3Cl]X_2$;
$[Co(NH_3)_4Cl_2]X$;	$[CoEn_2(H_2O)(OH)]X_2$;	$[CoEn_2NH_3Br]X_2$;
$[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]M$;	$[CoEn_2(NH_3)_2]X_3$;	$[CoEn_2(NCS)NH_3]X_2$;
$[Co(NH_3)_4(CrO_4)_2]M$	$[CoEn_2Cl_2]X$;	$[CoEn_2NO_2NH_3]X_2$;
$[CoEn_2Cl_2]X$;	$[CoEn_2BrCl]X$;	$[CoEn_2H_2O(NCS)]X_2$;
$[CoEn_2(NO_2)_2]X$;	$[CoEn_2(NCS)Cl]X$;	$[CoEn_2NH_3H_2O]X_3$;
$[CoEn_2NO_2Cl]X$;	$[CoEn_2(NCS)Br]X$;	$[CoEn_2NH_3OH]X_2$;
$[CoEn_2(ONO)_2]X$;	$[CoEn_2(NCS)_2]X$;	$[CoEn_2NH_3NO_3]X_2$;
$[CoEn_2Br_2]X$;	$[CoEn_2(NCS)NO_2]$;	$[CoEn(NH_3)_2Cl_2]X^1$.

Отметим, что комплексное соединение состава $[ML'_3L'']$ со структурой плоского квадрата не может иметь изомеров: положение

¹ Соли этого ряда были получены еще Вернером.

лиганда L'' равновероятно в любом углу квадрата. Когда же появляется два разных лиганда, то уже возможно существование двух изомеров (*цис*- и *транс*-), различающихся по свойствам. Так, *цис*-дихлородиамминплатина(II) — оранжево-желтые кристаллы, хорошо растворимые в воде, а *транс*-дихлородиамминплатина(II) — кристаллы бледно-желтого цвета, растворимость которых в воде несколько ниже, чем у *цис*-изомера.

С увеличением числа различных лигандов во внутренней сфере растет число геометрических изомеров. Для комплекса платины(II) состава $[Pt(En)(NH_3)(NO_2)(Cl)_2]Cl$ возможны четыре изомера, изображенные на рис. 5.3.

При увеличении в комплексе числа лигандов, имеющих разный химический состав, число изомеров растет. У соединений типа $[ML'L''L'''L''''L''''']$, содержащих шесть разных лигандов, число геометрических изомеров может достигать 15.

5.3. Ионная (ионизационная) изомерия

Частным случаем геометрической изомерии является так называемая ионная изомерия, которая обусловлена различиями в распределении заряженных лигандов (например, кислотных остатков) между внешней и внутренней сферами комплекса и характеризует способность координационных соединений с одним и тем же элементарным составом давать в растворе различные ионы.

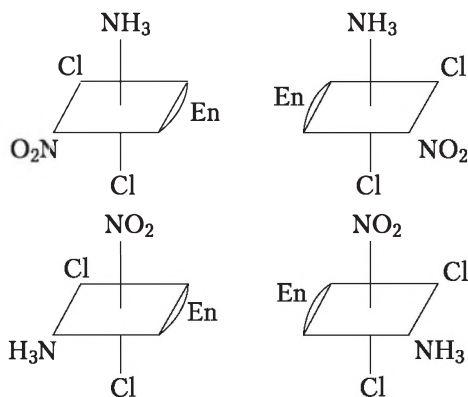
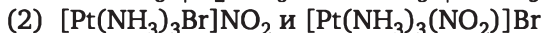
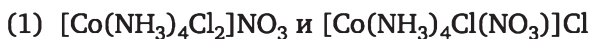


Рис. 5.3. Возможные изомеры комплекса $[Pt(En)(NH_3)(NO_2)(Cl)_2]Cl$

Так, для соединения общего состава (иногда говорят *брутто-состава*) $CoBr(SO_4) \cdot 5NH_3$ возможны следующие изомеры: $[CoBr(NH_3)_5](SO_4)$ (красно-фиолетовый) и $[Co(SO_4)(NH_3)_5]Br$ (красный).

Синтез подходящего ионного изомера можно провести, ориентируясь на такое, например, свойство указанных комплексов, как разная реакционная способность ионов, находящихся во внешней и внутренней сферах. Классические примеры изомеров рассматриваемого типа:



причем именно в последних содержатся слабо связанные ионы галогена, способные осаждаться в виде хлорида и бромиды серебра, соответственно, при действии AgNO_3 на оба раствора.

5.4. Гидратная (сольватная) изомерия

Частным случаем ионной изомерии является *гидратная (сольватная)* изомерия. В этом случае между внешней и внутренней координационными сферами определенным образом распределяются сольватированные молекулы (или молекулы воды). Во многих случаях внедрение молекул растворителя сильно изменяет свойства вещества.

Так, безводный сиреневый трихлорид хрома (он не является координационным соединением, хотя элементы координации в структуре твердого вещества имеются), образовавшийся «из элементов» при высокой температуре, в воде не растворим. Напротив трихлорид хрома, кристаллизующийся из водной среды, хорошо в ней растворяется (является координационным соединением), а молекулы воды внедряются в ближнее окружение атома металла, формируя внутреннюю сферу. Гидратная изомерия проявляется в этом случае фактом образования комплексов с разным содержанием ионов хлора во внутренней сфере с сохранением КЧ 6: известны следующие комплексы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (фиолетовый), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (светло-зеленый), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (темно-зеленый).

Важно отметить, что молекулы растворителя в соответствующих кристаллосольватах во внешней сфере, как правило, достаточно легко удаляются уже, например, при небольшом нагревании. Те же молекулы, размещаясь во внутренней сфере координационных соединений, напротив, удаляются с трудом, вызывая чаще всего деструкцию комплекса.

5.5. Координационная изомерия

Координационная изомерия заключается в полном или частичном изменении состава комплексных аниона или катиона при сохранении общего состава координационного соединения, например: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

5.6. Координационная полимерия

Сущность этого типа изомерии можно понять из следующих примеров:

мономер: $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2] \equiv 1[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

димер: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4] \equiv 2[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

димер: $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3][\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)] \equiv 2[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

тример: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]_2 \equiv 3[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

5.7. Структурная (солевая) изомерия

В ряде координационных соединений различается способ связывания монодентатно координированного лиганда, имеющего два или более неэквивалентных донорных центра во внутренней сфере комплекса при сохранении строения лиганда¹. Например, ион NCS^- может координироваться через атомы N или S, NO_2^- — через атомы N и O, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$ — через группы $\text{P}=\text{O}$ или $\text{C}=\text{O}$, $\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NR}'_2$ — через один из неэквивалентных атомов N и т. д. Такой тип изомерии называют *структурным*. Иногда используют термин «солевая изометрия».

Долгое время единственным примером структурных изомеров координационных соединений считались комплексы Co(III) типа $\text{M}-\text{ONO}$ (нитрито-комплексы) и $\text{M}-\text{NO}_2$ (нитро-комплексы), открытые Йоргенсенем в конце XIX в. (это, в частности, желтая и красная соли состава соответственно $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ и $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$).

Позже были синтезированы аналогичные структурные изомеры Rh(III) , Ir(III) и Pt(IV) . В общем, между атомами, входящими в состав лиганда, всегда существует конкуренция за присоединение к центральному атому. Предпочтительнее, чаще всего, один из способов присоединения лиганда, и, следовательно, одна форма более устойчива по сравнению с другой. Правда, иногда удается получить и выделить неустойчивый изомер до того, как произойдет перегруппировка и переход в более устойчивую форму.

Ярким примером здесь являются роданидные комплексы. Группировка SCN^- в зависимости от природы металла может координироваться через атом серы, давая тиоцианатные комплексы, либо через атом азота, образуя изотиоцианатные комплексы. Изменение способа присоединения SCN^- -групп к ионам металлов ($\text{M}-\text{NCS}$ или

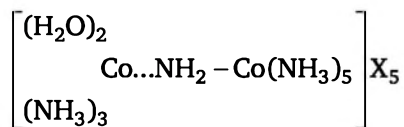
¹ Лиганды типа NO_3^- , которые могут присоединяться к центральному иону двумя или более различными способами, называют *амби-* (\equiv *полидентатными*) *лигандами*: NCS^- , CO , CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$.

M—SCN) приблизительно согласуется с изменением ряда устойчивости галогенидных комплексов от $F^- > Cl^- > Br^- > J^-$ к $J^- > Br^- > > Cl^- > F^-$. Для данного M способ присоединения SCN-групп зависит от природы лигандов-партнеров, образующих ближнее координационное окружение центрального атома. Например, в соединениях $M(SCN)_4^{2-}$ и $M(NH_3)_2(SCN)_2$, где M = Pd(II) или Pt(II), центральный атом связан с NCS-группой через атом серы, а в фосфиновых комплексах $M(PR_3)(NCS)_2$ и в комплексах с 2,2-бипиридилем $M(bipy)(NCS)_2$ те же металлы связаны с NCS-группой через атом азота. Существуют и «пограничные» случаи, когда одновременно реализуются обе эти возможности. Примером здесь может служить роданидный комплекс Cd(II), существующий в растворе, в котором ион Cd(II) присоединяет SCN-группы как через атом серы, так и через атом азота.

Структурные изомеры могут переходить друг в друга в результате реакций перегруппировки. Если при этом оба изомера присутствуют в достаточно больших количествах (т. е. разность $F_A - F_B$ мала), то такие изомеры называют *таутомерами*, а реакцию их взаимопревращения — *таутомеризацией*.

5.8. Изомерия координационного положения

Изомерия «координационного положения» известна, например, для биядерного мостикового комплекса состава $[(H_2O)(NH_3)_4Co \cdots NH_2-Co(NH_3)_4(H_2O)]Cl_5$. Она здесь обусловлена симметричным или несимметричным расположением молекул воды около центральных атомов кобальта. Так, помимо приведенной «симметричной формы» комплекса возможно следующее строение внутренней сферы:



В этом последнем соединении обе молекулы воды координированы только одним атомом кобальта, следствием чего возможна *цис-транс*-изомерия.

5.9. Конформационная изомерия

Конформация определяется как такое расположение атомов молекулы в трехмерном пространстве, которое может достигаться без изменения состава и деструкции молекулы. Конформационные

переходы возникают вследствие стереохимической нежесткости молекул, когда происходит свободное вращение частей молекулы вокруг, например, ординарных связей или деформация валентных углов. Понятно, что разные конформации имеют разную энергию. Минимумы на поверхности потенциальной энергии соответствуют изомерным конформерам (в органической химии изучение свободного вращения и химических свойств конформеров проводят в рамках конформационного анализа). Конфигурация молекулы — понятие более общее, означающее стереохимическую особенность данного расположения атомов в пространстве данной молекулы. Одна и та же конфигурация может включать в себя множество конформаций, различающихся величинами валентных или торсионных (двугранных) углов.

Конформационная изомерия возникает, когда возможно изменение формы координационного полиэдра. Например, это может касаться перехода полиэдра из плоской квадратной конфигурации в тетраэдрическую, а также из кубической конфигурации в форму архимедовой антипризмы (рис. 5.4).

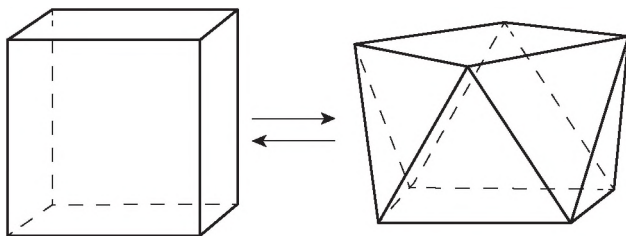


Рис. 5.4. Превращение куб \rightleftharpoons архимедова антипризма

Конформационная изомерия хорошо известна для органических соединений; например, типичные изомеры циклогексана могут иметь формы «ванны» или «кресла», если родственные группы располагаются в аксиальном или экваториальном положениях. Подобные изомеры для координационных соединений встречаются заметно реже, чем для органических. Тем не менее они описаны. Одним из классических примеров здесь является комплекс никеля состава $\text{Ni}(\text{PEtPh}_2)_2\text{Br}_2$, для которого наблюдаются зеленая и коричневая формы. Для них наблюдаются плоско-квадратная и тетраэдрическая внутренние сферы, которые легко переходят друг в друга.

Энергетические барьеры, разделяющие конформеры, при обычных температурах не превышают ~ 100 кДж/моль, а времена их жизни $\sim 10^{-5}$ — 10^{-13} с. Если величина барьера существенно выше, то взаимопревращения невозможны (статистически крайне редки) и соответствующие изомеры являются уже геометрическими изомерами.

Существуют изомеры, которые нельзя однозначно отнести к категории конформеров или геометрических изомеров в силу того, что барьер, разделяющий состояния А и В, имеет «промежуточную» величину. Чаще всего говорят о таких производных органических соединений, поскольку именно для них проще всего проводить термодинамические измерения или теоретические оценки конформационных переходов. Так, в замещенных дифенилах барьер сильно зависит от размера заместителей, а переходы из одной оптически активной формы в другую могут возникать в большом интервале частот — от 10^{-5} до 10^5 с.

Когда барьеры достаточно высоки, соответствующие соединения, родственные геометрическим изомерам, называют атропоизомерами, а явление называют «атропоизомерия»; при малых значениях барьера (высокой частоте переходов) состояния А и В соединений этого ряда становятся конформерами. Можно подобрать и такие заместители, при которых атропоизомеры превращаются в конформеры с повышением температуры.

Конформационная изомерия наблюдается, например, для супероксокомплексов платины. Ситуация представлена на рис. 5.5. Судя по расчетам, большинство из них — истинные конформеры.

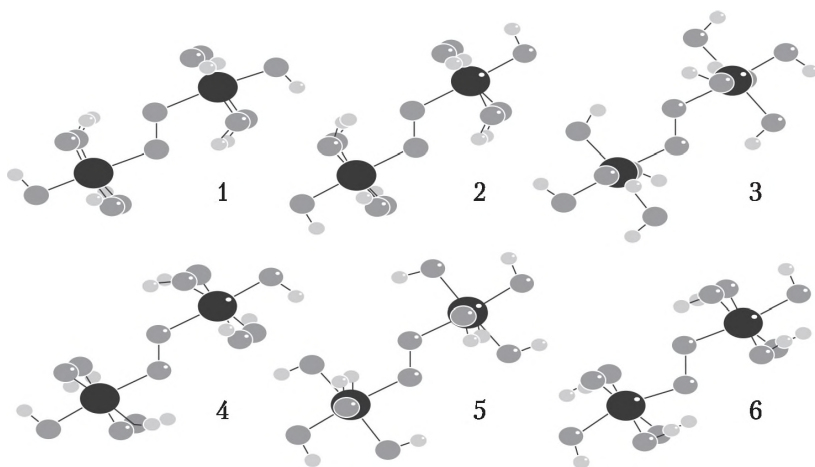


Рис. 5.5. Равновесные структуры биядерных односторонних супероксокомплексов платины: $[(\text{OH})_5\text{Pt}(\mu\text{-O}_2)\text{Pt}(\text{OH})_5]^{3-}$

5.10. Оптическая изомерия

Оптическая изомерия возникает в том случае, когда соединение, находящееся в газообразном, жидком или расплавленном состоянии либо в растворе, нельзя совместить с собственным зеркальным изображением. К числу таковых относятся комплексы, лишенные

плоскостей симметрии, центра симметрии или зеркально-поворотных осей, либо имеющие только поворотные оси симметрии. Если эти условия не выполняются, то молекула (комплекс) не может быть оптически активной.

Возможны два способа решения задачи об оптической активности конкретного комплекса. Один из них — моделирование молекулы и зеркального изображения. Если эти модели оказываются совместимыми, то молекула — оптически неактивна; в противном случае — молекула может проявлять оптическую активность. Другой способ — отыскание в молекуле перечисленных выше элементов симметрии, причем их отсутствие указывает на оптическую активность.

Молекулы, воспроизводящиеся при зеркальном отражении, называют **энантиоморфными** или **энантиомерами** (так называемые оптические антиподы) (рис. 5.6). Они могут по-разному вращать плоскость поляризации света, но обладают одинаковой абсолютной величиной удельного вращения (эффект наблюдается обычно с помощью так называемых поляриметров).

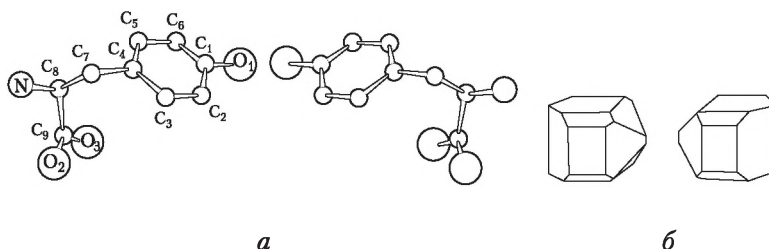
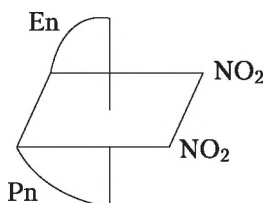


Рис. 5.6. Энантиомеры (по Б. К. Вайнштейну):
а — молекулярные; б — кристаллические

Если в молекуле имеются два асимметрических центра, то могут возникать 4 конфигурации: *DD*, *DL*, *LD* и *LL*. Молекулы *DD* и *LL*, так же как *LD* и *DL*, энантиомерны между собой, т. е. являются оптическими изомерами. Но *DD* и *DL*, а также *LD* и *LL*, являются по отношению друг к другу диастереомерами. В силу того, что центры, обладающие разной хиральностью, по-разному взаимодействуют между собой, диастереомеры по существу — разные соединения: у них различаются температуры плавления и кипения, дипольные моменты, термодинамическая устойчивость, растворимость и другие свойства.

Простейший пример оптически активного комплекса — тетраэдрический координационный полиэдр, в котором центральный атом окружен четырьмя различными лигандами или двумя асимметричными бидентатными лигандами. Для октаэдрического координационного полиэдра оптические изомеры образует, например,

комплекс состава $[\text{Co}(\text{En})(\text{Pn})(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$ — динитроэтилендиамин- α -пропилендиамин кобальтибромида:



Более подробно вопрос об особой специфике оптических изомеров рассмотрен ниже.

Итак, в трехмерном пространстве возникает явление, которое называется *стереоизомерией*.

Стереои́зомеры — это соединения, построенные из одинакового набора атомов, но различающиеся расположением атомов. Основными стереохимическими понятиями являются *хиральность*, *конфигурация* и *конформация*.

Оптическая активность соединений послужила основой для развития так называемой органической стереохимии, которую многие исследователи считают самостоятельным предметом¹, развивающимся как отдельная отрасль химии, которая включает в себя следующие разделы: теоретическую и конфигурационную стереохимию, конформационный анализ и динамическую стереохимию.

В рамках так называемой *конфигурационной (статической) стереохимии* находят пространственную конфигурацию энантиомеров хиральных молекул и устанавливают зависимости знака и величины оптического вращения от строения молекулы (чаще всего в этом разделе рассматриваются органические соединения).

В *конформационном анализе* анализируют внутренние превращения в молекулах в отсутствии реакций, определяют конформации молекул, их устойчивость, а также зависимость реакционной способности молекул от их конформации (чаще всего здесь рассматриваются тоже органические соединения).

В *динамической стереохимии* рассматривают взаимные переходы типа хиральное-ахиральное и методы синтеза соответствующих соединений на основании установленных механизмов превращений и реакций.

Считается, что *теоретическая стереохимия* задает основные понятия и концепции, описывает формальные стороны стереохимических процессов, которые мало связаны с химической природой конкретных объектов. Она базируется на теории групп и топологии, позволяющих описывать молекулярную структуру веществ исходя из чисто геометрических исходных посылок.

¹ Реутов О. А., Бутин К. П., Куриц А. Л. Органическая химия. Т. 1—4. М.: Лаборатория знаний, 2018.

В теоретической стереохимии атомы рассматриваются как безразмерные точки, и структура молекул описывается совокупностью таковых. Благодаря такому упрощению проводят классификацию молекул по топологии и симметрии и пытаются найти аналогии между, казалось бы, совершенно разными структурами.

5.11. Оптическая активность и хиральность¹

Понятие о хиральных объектах было введено в конце XIX в. Кельвином. *Геометрическая фигура или группа точек называется хиральной, если отображение в плоском зеркале не может совместиться с ней самой.* В химию термин *хиральность* вошел лишь в 1970-х гг. в результате теоретического изучения оптически активных веществ.

Хиральные молекулы находятся в центре внимания стереохимии. Это, конечно, никак не связано с тем фактом, что они более широко распространены, сравнительно с ахиральными молекулами. Причина состоит в том, что (1) концепция хиральности привносит в стереохимию множество новых идей, которые практически реконструируют этот раздел науки, и (2) энантиомерно чистые составы играют важную роль в химии живых организмов.

Оптическая активность — это способность среды (кристаллов, растворов, паров вещества) вызывать вращение плоскости поляризации проходящего через нее света (излучения). Оптически активные вещества вращают плоскость поляризации. Угол поворота φ для раствора прямо пропорционален так называемому *удельному вращению* $[\alpha]^2$ (эта величина определяется в так называемых поляриметрах) и концентрации активного вещества c :

$$\varphi = [\alpha] \cdot l \cdot c. \quad (5.3)$$

Оптическая активность бывает двух типов: естественная и наведенная. Последняя проявляется при помещении вещества в магнитное поле (эффект Фарадея³). В дальнейшем идет речь о веществах первого типа.

¹ Обзор проблемы: Соколов В. И. // Изв. Академии наук, серия химическая. 2001. № 8. С. 1275.

² Или удельная оптическая активность.

³ Эффект Фарадея — один из эффектов магнитооптики, заключающийся во вращении плоскости поляризации линейно-поляризованного света, распространяющегося в веществе вдоль постоянного магнитного поля, в котором находится это вещество. Право- и левополяризованные составляющие линейно-поляризованного света распространяются с разными фазовыми скоростями, приобретая разность хода, линейно зависящую от длины оптического пути [Кринчик Г. С. Физика магнитных явлений. М. : Изд-во МГУ, 1985].

Оптически активны два сорта веществ: это кристаллы, где оптическая активность является свойством набора элементов симметрии элементарной ячейки¹, и молекулярные объекты, оптически активные в любой фазе (в растворе, в расплаве, в паре, в кристаллическом состоянии²), в связи с наличием у них молекулярной асимметрии³.

Оптическую активность связывают с определенным видом асимметрии, а именно с асимметрией, обуславливающей несовместимость объекта с его зеркальным отображением. Такой же вид асимметрии называют *хиральностью*. Хиральные объекты относятся друг к другу как правая и левая рука, или винты с правой и левой резьбой, т. е. они несовместимы в пространстве и представляются как зеркальные отображения друг друга. Хиральные молекулы относятся лишь к некоторым точечным группам симметрии: это группа C_1 , а также группы, относящиеся к аксиальным точечным группам C_n , D_n , T , O и I . Известен следующий симметричный критерий хиральности: *хиральна любая молекула, не имеющая оси вращения S_n* . Понятно, что оптически активная молекула *хиральна*, а оптически неактивная *ахиральна*. Зеркальное отображение хиральной молекулы является ее оптическим изомером.

Чистое оптически активное соединение имеет два и только два оптических изомера. Удельное вращение $[\alpha]$ энантиомеров строго одинаково по абсолютной величине и противоположно по знаку. Кроме знака вращения все другие физические и химические свойства энантиомеров в газовой фазе, а также в ахиральных жидких средах одинаковы. Однако, если жидкая среда хиральна (когда в раствор добавлен хиральный реагент или катализатор, или сам растворитель хирален) свойства энантиомеров могут различаться. При взаимодействии с другими хиральными соединениями, отзывающимися на зеркальную изомерию молекул, энантиомеры реагируют с различными скоростями⁴.

¹ Например, кварц, киноварь.

² Соответствующие молекулярные кристаллы обычно имеют низкую симметрию и не содержат элементов симметрии, препятствующих проявлению оптической активности молекул, составляющих молекулярный кристалл.

³ В органической стереохимии часто говорят не об асимметрии, а о некоей диссимметрии. При этом считают, что диссимметрия — это некоторое нарушение максимальной симметрии объекта, а термин «асимметрия» предполагает наличие для соответствующего объекта только тривиальной оси симметрии C_1 . Термин «диссимметрия» не рекомендован к широкому использованию, тем более что при его применении все равно требуется уточнение того, насколько сильно нарушена максимальная симметрия. Тот же прием можно использовать и в случае термина «асимметрия».

⁴ Особенно ощутимо различие в физиологическом и биохимическом действии энантиомеров, что связано с энантиомерией биологических реагентов и катализаторов. Так, природные белки состоят из левых оптических изомеров аминокислот и поэтому правые аминокислоты организмом не усваиваются; дрожжи сбраживают лишь правые изомеры сахаров, не затрагивая левые и т. д.

Феноменологическую модель оптической активности предложил еще Френель (1823). Несмотря на свою приближенность, она дает ясное представление о причинах оптической активности и явлениях, связанных с поглощением света хиральным веществом. Согласно Френелю, в оптически активных веществах лучи, поляризованные по кругу вправо и влево, распространяются с разной скоростью. Плоско-поляризованный свет можно представить как суперпозицию двух поляризованных по кругу волн, правой и левой, с одинаковыми частотами и амплитудами. Действительно, геометрическая сумма E световых векторов E_1 и E_2 поляризованных по кругу волн в каждый момент времени лежит в одной плоскости P (рис. 5.7, а).

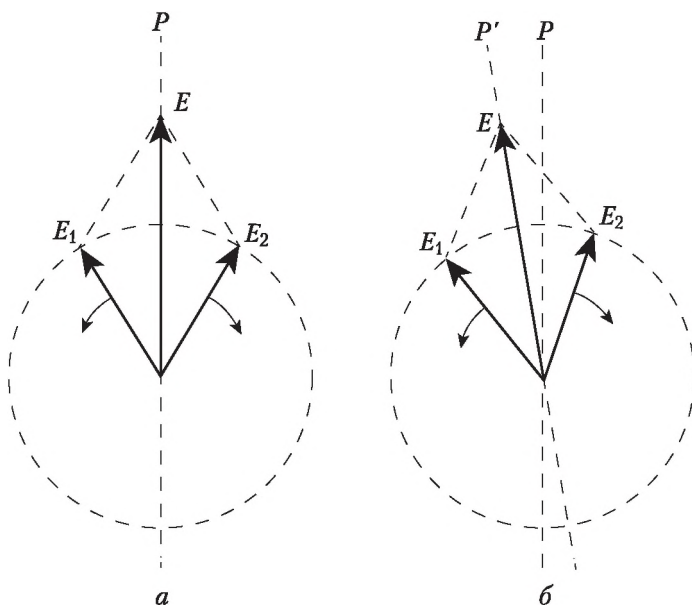


Рис. 5.7. Схема вращения плоскости поляризации

Если скорости распространения обеих волн не одинаковы, то по мере прохождения через вещество один из векторов, E_1 или E_2 , отстает в своем вращении от другого, в результате чего плоскость P' , в которой лежит результирующий вектор E , поворачивается относительно исходной плоскости P (рис. 5.7, б). Различие в скоростях света с разным направлением круговой поляризации обуславливается асимметрией молекул, либо асимметричным расположением атомов в кристалле.

В качестве примера асимметричной частиц возьмем тетраэдр — фигуру, не имеющую центра симметрии (рис. 5.8); в его вершинах поместим различающиеся атомы или группировки атомов, обозначенные буквами X , Y , Z , T . Если смотреть на рис. 5.8, а вдоль направления CX , то при обходе по часовой стрелке имеет место чередование

вершин ZY TZ, а при обходе против часовой стрелки — ZTYZ. То же самое наблюдается для любого из других направлений: CY, CZ, CT. Фигура, изображенная на рис. 5.8, б, оказывается зеркальным отражением фигуры, показанной на рис. 5.8, а. Чередование вершин X, Y, Z, T в фигуре б противоположно их чередованию в фигуре а. Иначе говоря, как бы происходит вращение плоскости поляризации.

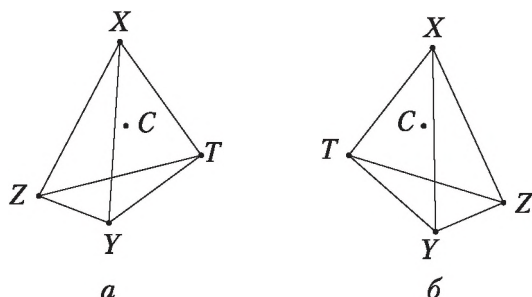


Рис. 5.8. Асимметрия тетраэдрических систем

Уравнение для угла поворота плоскости поляризации имеет вид

$$\varphi = [\alpha](l/\lambda)(n_+ + n_-), \quad (5.4)$$

где l — длина оптического хода; λ — длина волны света; n_+ и n_- — показатели преломления правого и левого циркулярнополяризованного компонента. Видно, что величина φ уменьшается с ростом длины волны падающего света. Однако это справедливо лишь для света, длина волны которого больше длины волны максимума поглощения данного вещества в электронном спектре. Разность коэффициентов молярного поглощения правой и левой компонент называется *круговым дихроизмом* (КД) (эффект Э. Коттона, 1911).

Количественной мерой КД служит разность коэффициентов молярного поглощения (коэффициентов экстинкции) на единицу оптической длины и на единицу концентрации оптически активной компоненты КД.

Дисперсия оптического вращения и КД вместе называются *хиро-оптическими явлениями*; в своей основе они связаны с электронными переходами в хиральном окружении. Эффект Коттона заметно проявляется вблизи полос собственного (резонансного) поглощения вещества.

* * * * *

Выше описывалась в основном феноменология явления изомерии координационных соединений, а рассмотрение проводилось с точки зрения взаимного расположения молекулярных фрагментов в комплексах. При этом причины образования комплексов с координационными полиэдрами, имеющими то или иное координационное число и способы их предсказания практически не затрагивались.

Контрольные вопросы и задания

1. Определите понятия «стереохимия», «стереохимическая конфигурация».
2. Опишите явление изомерии, укажите типы изомерии и приведите соответствующие примеры.
3. Охарактеризуйте геометрическую изомерию. Какие факторы ее определяют? Приведите примеры.
4. Дайте характеристику ионизационной изомерии. Зависит ли этот тип изомерии от химической природы координируемых групп? Приведите примеры.
5. Охарактеризуйте сольватную изомерию. Зависит ли этот тип изомерии от химической природы координируемых групп? Приведите примеры.
6. Дайте характеристику координационной изомерии и координационной полимерии. Приведите примеры.
7. Охарактеризуйте структурную изомерию. Зависит ли этот тип изомерии от химической природы координируемых групп? Приведите примеры.
8. Дайте характеристику изомерии координационного положения. От чего она зависит? Приведите примеры.
9. Охарактеризуйте конформационную изомерию. От чего она зависит? Приведите примеры.
10. Дайте характеристику оптической изомерии. Сформулируйте определение понятия «энантиомер». Зависит ли оптическая изомерия от химической природы координируемых групп? Приведите примеры.
11. Охарактеризуйте основные понятия стереоизомерии (хиральность, конфигурация, конформация). Сформулируйте определение понятия «хиральность», перечислите признаки, отличающие хиральные и ахиральные молекулы. Приведите типичный пример.

Упражнения

5.1. Какие виды изомерии рассматривались химиками к началу 1970-х гг.? Что изменилось к 2000-м гг.?

5.2. Существование гексааквоионов типа $[M(H_2O)_6]^{n+}$ (где n — состояние окисления металла M) впервые установил Вернер (1901 г.) на примере соединений хрома. Им показано, что изомерия солей $Cr(III)$ (фиолетового и зеленого цвета) основана на том, что соли фиолетового цвета содержат катион гексаминового типа $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, а соли зеленого цвета — диацидотетраминового типа состава $[Cr(H_2O)_4X_2]^+$. Позже обнаружена вторая модификация солей $Cr(III)$ зеленого цвета, содержащая катион ацидопентаминового типа $[Cr(H_2O)_5X]^{2+}$. Удаление хотя бы одной из этих последних молекул воды сразу же влечет за собой вступление в комплекс одного из кислотных остатков X , причем этот процесс сопровождается изменением оттенка зеленого цвета. Как называется этот тип изомерии?

5.3. Для комплексных катионов кобальта состава $[Co(en)_2Cl_2]^+$ в 1890 г. было открыто явление изомерии. Одни изомерные соли состава $[Co(en)_2Cl_2]X$ окрашены в зеленый цвет (празеосоли), а другие — в сине-голубой цвет (виолеосоли). Празеохлорид образуется при окислении раствора $CoCl_2$

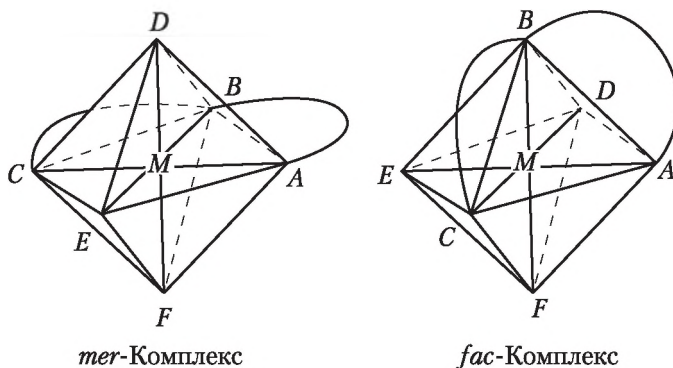
кислородом воздуха в присутствии этилендиамина и выделяется из раствора после упаривания в присутствии HCl, давая неустойчивый сольват $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Последний после обработки этиловым спиртом либо при высушивании около 100 °С дает продукт изумрудно-зеленого цвета. Виолеохлорид образуется при упаривании досуха водного раствора праэохлорида. Что может получиться при действии HCl на $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]\text{Cl}$, либо $[\text{Co}(\text{en})_2\text{SO}_3]\text{Cl}$, либо на тетраэтилендиамин-μ-диол-кобальтисульфат? Какое геометрическое строение продукта при этом можно ожидать и почему?

5.4. Виолесоль, как и праэосоль (см. задание 5.3), в водном растворе по данным измерения молярной электропроводности подвергается диссоциации на два иона. Обе соли при этом относительно быстро подвергаются гидратации, сопровождающейся вымыванием первоначально «неионогенно» связанных кислотных остатков из комплексного ядра согласно схеме: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \rightarrow [\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ (красный). Обнаружено также, что процесс гидратации праэохлорида протекает в две последовательные стадии. Конечным продуктом гидратации праэо- и виолеохлорида является равновесная смесь изомерных диаквосолей $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$, причем при 25 °С доминирующим продуктом является диаквосоль виолеоряда. В электронном спектре иона виолео-соли или *цис*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ наблюдаются два *d-d*-перехода при 18 870 (1T_1) и 26 320 (1T_2) cm^{-1} . Предложите геометрическое строение продукта и дайте пояснение.

5.5. Наряду с одноядерными известны также многоядерные комплексы, характеризующиеся наличием в них по меньшей мере двух атомных группировок, состоящих из центральных атомов и координированных ими лигандов (иногда многоатомных), связанных между собой посредством так называемых мостиков. Какие группы могут выступать в роли мостиковых? Приведите примеры таких мостиков и укажите хотя бы один пример биядерного комплекса.

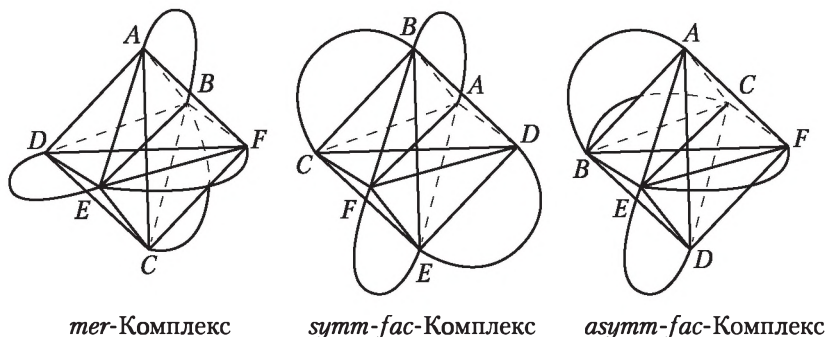
5.6. По мнению Киперта и в соответствии с формой ППЭ, внутримолекулярные перегруппировки могут протекать в тех соединениях, в которых две эффективные связи — длинные, а четыре — короткие. Для соединений состава *цис*- $[\text{M}(\text{ER}_3)_2(\text{CO})_4]$ (здесь $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{R} = \text{алкил}, \text{Ph}, \text{Cl}$) оцените возможность внутримолекулярной перегруппировки и путь возможной изомеризации.

5.7. Если в 6-координационном соединении содержится один триденатный лиганд, то могут образоваться два изомера — меридиональный и фациальный (*mer*- и *fac*-); они изображены ниже:



Гибкие тридентатные лиганды (типа $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) дают более устойчивые комплексы для *fac*-изомеров, если соотношение эффективных длин связей R (монодентатный L)/ R (тридентатный L) ≤ 1 . Жесткие лиганды, подобные терпиридилу, дают только *mer*-изомеры, а лиганды, подобные $[\text{S}(\text{CH}_2\text{COO})_2]^{2-}$, — только *fac*-изомеры. Какие из следующих соединений имеют указанные конфигурации: $[\text{Ga}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$; $[\text{Ti}\{\text{MeN}(\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{NMe})_2\}\text{Cl}_3]$; $[\text{Mo}\{\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\}_3\text{O}_3]$; $\text{K}_3[\text{Mo}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2\}_3\text{O}_3]$?

5.8. Для 6-координационных комплексов с двумя тридентатными лигандами возможно образование трех изомеров: меридионального, симметрично-фациального и асимметрично-фациального; они изображены ниже:

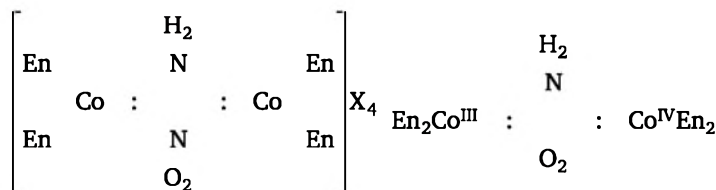


В отличие от предыдущего случая (см. задачу 5.7) гибкие тридентатные лиганды типа $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ дают несколько более устойчивые комплексы для *mer*-изомеров. Какие из следующих соединений имеют указанные конфигурации: $[\text{Ni}\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\}_2](\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Co}\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\}_2]\text{Br}_3$; $[\text{Co}\{\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\}_2]\text{Cl}$?

5.9. Объясните причину того, что соединения с двумя неподеленными электронными парами (N) (например, $[\text{Te}^{\text{IV}}\text{L}_4\text{N}_2]^{2+}$, $[\text{I}^{\text{III}}\text{Cl}_4\text{N}_2]^-$) и четырьмя монодентатными лигандами всегда имеют плоскую квадратную структуру с *транс*-положением неподеленных пар.

5.10. Объясните причину того, что комплексы состава $[\text{UO}_2\text{X}_4]^{2-}$, $[\text{ReO}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$ известны только в виде *транс*-изомеров, а комплексы с теми же центральными атомами, но не содержащими атомов кислорода, дают любые геометрические изомеры.

5.11. Для следующих комплексов:



определите возможность *цис*-, *транс*- и других типов изомерии.

5.12. Как известно, существуют многочисленные комплексы общего состава $[\text{Pt}a_2\text{X}_4]$ (где a — нейтральная монодентатная молекула, X — одновалентный кислотный остаток). Для них характерно наличие *цис-транс*-

изомерии. Нарисуйте координационные формулы *цис*- и *транс*-изомеров для частного случая при $a = \text{NH}_3$, а $X = \text{Cl}$.

5.13. Нарисуйте строение вероятных геометрических изомеров для комплекса состава $\text{M}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$. Какой из этих изомеров легче синтезировать и почему?

5.14. Нарисуйте строение геометрических изомеров для тригидроксо-триамминкобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{OH})_3]$.

5.15. Нарисуйте строение геометрических изомеров комплекса Co(III) с глицином $[\text{Co}(\text{gly})_3]$ (глицин или гликоколь — аминокислота — имеет состав $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$).

5.16. Нарисуйте строение возможных геометрических изомеров для комплекса состава $[\text{Pt}(\text{en})\text{NH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2]\text{X}$.

5.17. Для каких соединений характерна ионизационная изомерия? Чем она обусловлена? Приведите примеры таких изомеров для аминок комплексов платины и кобальта. Как оценить строение рассматриваемых изомеров чисто химическими способами? Покажите это на примере тех же изомеров.

5.18. Для каких соединений характерна гидратная изомерия? (а) Чем она обусловлена? Приведите хотя бы один пример такой изомерии. Как оценить строение изомеров чисто химическими способами? Покажите это на примере тех же изомеров. (б) Приведите хотя бы один пример сольватной изомерии.

5.19. Для каких соединений характерна координационная изомерия? Чем она обусловлена? Приведите примеры хотя бы двух таких изомеров. Как установить строение изомеров чисто химическими способами? Покажите это на примере тех же изомеров.

5.20. Возможна ли координационная изомерия для комплексов $[\text{Pt}^*(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ или $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^*\text{Cl}_4]$? Ион $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ не окрашен, а ион $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ имеет розовый цвет. Однако комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^*\text{Cl}_4]$ окрашен в зеленый цвет. С чем связана аномалия окраски этого соединения?

5.21. Возможна ли координационная изомерия для комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$? Как можно синтезировать указанный комплекс, если описаны и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{X}$, и $\text{R}[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$?

5.22. Напишите формулу координационного изомера для соединения состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ с центральными ионами в одинаковых состояниях окисления в обоих комплексных фрагментах. Возможна ли изомерия того же типа при различных окислительных состояниях металлов-комплексообразователей, например для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]$?

5.23. Какие еще виды изомерии, кроме координационной, могут наблюдаться для следующих пар соединений: (1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$; (2) $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$; (3) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cr}(\text{en})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ и $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{C}_2\text{O}_4][\text{Co}(\text{en})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$?

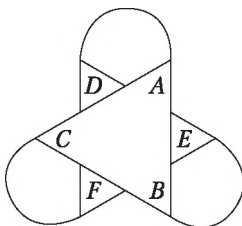
5.24. По какому критерию можно различить координационную изомерию и координационную полимерию? Для комплекса состава $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ напишите формулы веществ, характеризующие возможную полимерию, а также оцените число возможных геометрических и координационных изомеров.

5.25. Для комплекса валового состава $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{NH}_3$ подсчитайте теоретическое число возможных геометрических, координационных изомеров и полимеров (до пентамера включительно).

5.26. (а) Для каких соединений характерна структурная (солевая) изомерия? Приведите примеры таких изомеров. (б) Как оценить строение рассматриваемых изомеров чисто химическими способами? Покажите это на примере тех же изомеров.

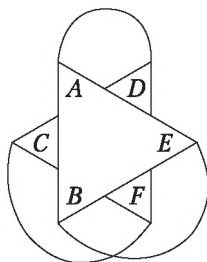
5.27. Пусть имеется изображенный на рисунке *трис*-хелатный оптически активный псевдооктаэдрический комплекс, участие в образовании которого принимают бидентатные лиганды.

Для него возможна внутримолекулярная рацемизация. Опишите возможный механизм соответствующей перегруппировки, если учесть, что для комплекса характерна ось вращения третьего порядка (C_3). Предскажите форму переходного состояния.



5.28. Пусть имеется изображенный на рисунке *трис*-хелатный оптически активный псевдооктаэдрический комплекс, участие в образовании которого принимают бидентатные лиганды.

Для него возможна внутримолекулярная рацемизация. Опишите возможный механизм соответствующей перегруппировки, если учесть, что для комплекса характерны псевдооси симметрии $C_{5,1}$. Предскажите форму переходного состояния.



5.29. Нарисуйте строение геометрических изомеров комплекса $[\text{Co}(\text{en})_2\text{NH}_3\text{Cl}]\text{X}_2$. Рассмотрите возможность образования для них оптических изомеров.

5.30. А. А. Гринберг в 1966 г. писал, что «все до сих пор расщепленные на антиподы комплексы с КЧ 6 содержат в своем составе по крайней мере одну циклическую группировку типа:



В связи с этим было бы крайне интересно осуществить расщепление также и для соединений, не содержащих ни одного цикла». Насколько справедливо это утверждение? Можно ли, в принципе, ожидать оптической изомерии в рамках октаэдрической модели?

5.31. Для комплекса $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]\text{X}$ определите возможность оптической изомерии (возможность расщепления на антиподы), если полагать, что группа CO_3^{2-} занимает две вершины октаэдра.

5.32. Для динитроэтилендиамин- α -пропилендиаминкобальтибромиды определите возможность оптической изомерии.

5.33. Для комплекса $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{X}$ определите возможность оптической изомерии (т. е. возможность расщепления на антиподы), если полагать, что группа $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ занимает две вершины октаэдра.

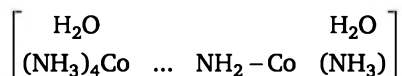
5.34. Для комплекса $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{X}_3$ определите возможность оптической изомерии и нарисуйте геометрическое строение соответствующих изомеров.

5.35. Для комплекса $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{X}$ определите возможность оптической изомерии и нарисуйте геометрическое строение соответствующих изомеров.

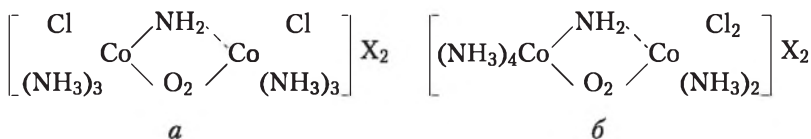
5.36. Определите возможность оптической изомерии для комплексов с тремя одинаковыми циклическими группировками общего состава $[\text{M}(\text{en})_3]\text{X}_n$ (где n — валентность M) и нарисуйте геометрическое строение соответствующих изомеров.

5.37. Как можно описать модель «абстрактного» многоядерного комплекса, если полагать, что единичный фрагмент этого комплекса является октаэдрическим? Может ли иметь геометрические или оптические изомеры μ -аминодекаамминдицикобальтихлорид?

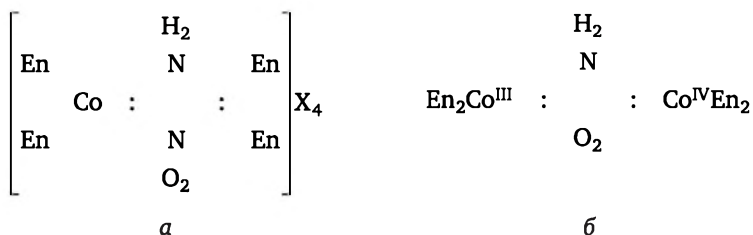
5.38. Какие типы изомерии возможны для следующего комплекса?



5.39. Какие типы изомерии возможны для комплексов а и б?



5.40. Возможна ли геометрическая или оптическая изомерия для следующих комплексов?



5.41. Какие и сколько изомеров возможно для динитроэтилендиамин- α -пропилендиаминкобальтибромида $[\text{Co}(\text{en})(\text{pn})(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$?

5.42. Какие методы используются для получения оптических изомеров комплексных соединений?

5.43. Константа нестойкости процесса



(25 °С, ионная сила 0,1) для комплекса меди с левовращающим аспарагином составляет $3,5 \cdot 10^{-7}$, а аналогичная константа в случае рацемата — $1,4 \cdot 10^{-6}$. Какие из этих данных можно сделать выводы?

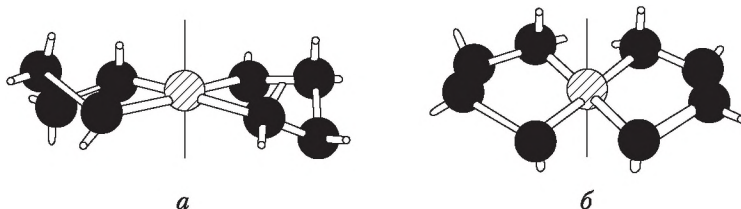
5.44. Для пятичленных металл-этилендиаминовых циклов, как и для циклогексана наблюдается сходство в геометрических соотношениях, характерных для разных конформаций. Напомним, что для циклогексана существуют две конформации: «кресла» и «ванны». Первая — более устойчива (разница $\sim 22,4$ кДж/моль). Для металл-этилендиаминовых циклов также более устойчивой является форма «кресла». По аналогии с циклогексаном заместители в кольце координированного этилендиамина могут занимать аксиальное или экваториальное положение. «Аксиальный» или «экваториальный» характер в особенности сказывается на группах, присоединенных к атомам углерода. Составьте схемы (1) расположения атомов в металл-этилендиаминовом цикле; (2) аксиального и экваториального расположения заместителей и, наконец; (3) схему молекул этилендиамина (k и k'), соотносящихся как предмет и его зеркальное изображение.



Конформации циклогексана: «кресло» и «ванна» (справа)

5.45. В комплексе, содержащем два-три металл-этилендиаминовых цикла, каждый из циклов может иметь конфигурацию k или k' , различных по термодинамической прочности. Для двух этилендиаминовых циклов в плоскостных ионах $\text{M}(\text{en})_2^{2+}$ (где n — валентность M) можно различить три возможные конформации: зеркально изомерные и эквивалентные по энергии kk и $k'k'$ и структура kk' (или $k'k$) (изображены на рисунке):

Какая из этих конформаций более устойчива? Аргументируйте с учетом задания 5.44.



Конформации циклов в ионах $\text{M}(\text{en})_2$ (a — kk , b — kk')

5.46. В 1948 г. Ф. Басоло получил соединения Co(III) с азотсодержащим четырехдентатным лигандом *trien* $[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2]$ и двумя ацидоионами (Cl^- , NO_2^-) общего состава $[\text{Co}(\text{trien})\text{X}_2]^+$. Нарисуйте строение возможных стереоизомерных форм.

5.47. Для ионов $[\text{M}(\text{CN})_8]^{4-}$, $[\text{M}(\text{CN})_8]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) в твердом состоянии возможны координационные полиэдры со строением архимедовой антипризмы и додекаэдра. В растворах, содержащих ионы $[\text{M}(\text{CN})_8]^{4-}$ (растворитель — смесь $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CHClF}_2$), в спектре ЯМР ^{13}C вплоть до -165°C наблюдается только один сигнал. Как это можно объяснить?

5.48. В 1932 г. Дрю, Пинкерт, Варлоу и Кокс сообщили о существовании трех твердых изомеров для комплекса состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Три изомера имели разную растворимость: *цис*-комплекс — 0,2523 %, а два других — 0,0366 и 0,0401 %. Оцените вероятность этого вывода. Если эти сведения ошибочны, предположите причину возможной ошибки.

5.49. Твердое соединение валового состава $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в реальности может представлять собой либо $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, либо $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, либо $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ионообменным методом можно определить с каким из этих трех соединений мы имеем дело.

Раствор, содержащий 0,319 г « $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ » пропустили через катионообменную смолу в H^+ форме; выделившуюся кислоту оттитровали раствором NaOH с известным титром; на нейтрализацию потребовалось 28,50 мл 0,1250 М NaOH . Определите правильную формулу комплекса Cr(III).

5.50. Какой из следующих комплексов является хиральным? (а) $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$; (б) *цис*- $[\text{PtCl}_2(\text{en})]$; (в) *цис*- $[\text{RhCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$; (г) $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{4+}$; (д) $[\text{Co}(\text{edta})]^-$; (е) *фас*- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{dien})]$; (ж) *мер*- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{dien})]$. Идентифицируйте энантиомеры как хиральные или ахиральные комплексы.

5.51. Предскажите строение следующих комплексов:

а) *транс*-диаквадихлороплатина(II);

б) диамминтетра(изотиоцианато) хромат(III).

5.52. Схематически изобразите все геометрические изомеры следующего разнوليгандного комплекса: $[\text{PtNH}_3\text{PyClBrINO}_2]$.

5.53. В рядах циклических соединений аммиачные комплексы оказываются более устойчивыми, чем метил- или этиламинные комплексы. Аналогичное явление часто наблюдается и для циклических комплексов. Поясните возможную причину этих наблюдений.

Тема 6

СТЕРЕОХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Одна из важных целей теоретической координационной химии — установление факторов, определяющих форму молекул. В химии комплексных соединений проблему обычно сводят к рассмотрению свойств координационных полиэдров, построенных для избранных металлов, находящихся в данном состоянии окисления при данном наборе лигандов, а также к анализу координационных чисел.

В этой связи важной представляется статья Бейкера, Сиджвика и Пауэлла¹ о стереохимических типах и «валентных» группах — первая статья, в которой сформулирована идея о соотношениях между числом валентных электронов, числом лигандов и формой молекул, и которая привела к так называемой теории Сиджвика — Пауэлла отталкивания электронных пар. После 1940 г., когда была опубликована эта статья, накоплено много экспериментальных, структурных данных для координационных соединений и разнообразных неорганических молекул с использованием рентгеновской дифракции и колебательной спектроскопии/ Теперь для проверки этих идей доступна адекватная экспериментальная основа для производных всех элементов периодической системы.

Следующими ключевыми публикациями в этой области были обзоры по неорганической стереохимии Р. Гиллеспи и Р. Найхолма², в которых была сформулирована идея, согласно которой пары электронов в валентной оболочке, независимо от того, поделены ли они (то есть оказываются связывающими) или не поделены (то есть являются несвязывающими), взаимодействуют между собой способом, который зависит только от их числа. Эти идеи были впоследствии развиты более подробно и привели к широко известной теории отталкивания электронных пар валентной оболочкой (теория Гиллеспи). Эта теория особенно полезна для описания геометрии координационных соединений непереходных элементов (типа SF_4 , ClF_3 и т. д.).

Понятно, что любое рассмотрение вопроса о причинах существования того или иного координационного полиэдра, КЧ и ко-

¹ Sidgwick N. V., Powell H. M. // Proc. Roy. Soc. A 1940. V. 176. P. 153.

² Gillespie R. G., Nyholm R. S. // Quart. Rev. 1957. V. 11. P. 339; Gillespie R. J. Molecular Geometry. Man Nostrand, N. Y. 1972.

ординационного соединения в целом обязательно приводит к использованию существующих в данный конкретный период времени теоретических моделей и конкретных расчетов, в последнее время чаще всего квантово-химических. Известно множество таких попыток, выполненных в разное время, разными исследователями с применением различных теоретических подходов и с различным успехом.

Достаточно четко и емко подобный анализ *качественной стороны* вопроса о строении неорганических соединений с точки зрения некоторых полуэмпирических теорий был выполнен Е. М. Шусторовичем еще в 1972 г.¹, хотя и до этой работы, и после нее многие авторы рассматривали тот же вопрос. Он описывал стереохимические следствия применения моделей локализованных пар и максимального перекрытия. Хотя с тех пор прошло много времени, но основные концепции, существовавшие в начале 1970-х гг., изменились не принципиально, хотя авторы каждой из них оснастили свои мнения новыми экспериментальными и теоретическими фактами.

Аналогично, в работах И. Берсукера разработан подход к рассмотрению стереохимии координационных соединений с точки зрения эффектов Яна — Теллера первого и второго порядка (середина 1980-х гг.).

6.1. Эффекты Яна — Теллера

Сtereохимические следствия *эффектов Яна — Теллера* (ЭЯТ) обусловлены исключительно наличием вырожденных орбиталей и симметрией поля лигандов (см. табл. 6.1, 6.2).

Таблица 6.1

Точечные группы симметрии комплексов состава ML_4^*

d^n, n	HS	LS	d^n, n	HS	LS
1	D_{2d}	D_{2d}	6	D_{2d}	D_{4h}
2	T_d	D_{2d}	7	T_d	D_{4h}
3	D_{2d}	$<D_{2d}$	8	D_{2d}	D_{4h}
4	D_{2d}	D_{2d}	9	D_{2d}	D_{2d}
5	T_d	$<D_{2d}$	10	T_d	T_d
			0	T_d	T_d

* По Пирсону. Обозначения: HS — высокоспиновая конфигурация, LS — низкоспиновая конфигурация.

¹ Шусторович Е. М. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1972. Т. 17. № 3.

Следствия эффекта Яна — Теллера (пример высокосимметричных точечных групп)

Точечная группа исходной молекулы	Колебания, активные по Яну — Теллеру	Расщепление электронных состояний	Точечная группа симметрии в продуктах, искаженных по Яну — Теллеру*)
O_h	E_g	e_g, e_u, t_{1u}, t_{1g}	D_{4h}
	E_g	t_{2g}, t_{2u}	$D_{2h} (R)$
	T_{2g}	$t_{1g}, t_{1u}, t_{2g}, t_{2u}$	D_{3d}, D_{2h}
T_d	E	e, t_1, t_2	D_{2d}, D_2
	T_2	t_1, t_2	C_{3v}, C_{2v}, C_s
D_{4h}	B_{1g}	e_g, e_u	$D_{2h} (R)$
	B_{2g}	e_g, e_u	D_{2h}

* Для основного электронного состояния.

Теорема, доказанная Г. Яном и Э. Теллером, формулируется следующим образом.

Если при нелинейной симметрии конфигурации ядер многоатомной молекулы имеется вырождение электронных состояний и последние относятся к одному и тому же вырожденному типу симметрии, то при колебаниях всегда найдется такое смещение ядер от исходного положения, при котором электронно-колебательное взаимодействие приводит к расщеплению уровней вырожденных состояний и к понижению электронной энергии хотя бы одного из состояний (Н. Ф. Степанов, 1990).

Известно два типа ЭЯТ — первого и второго порядка, причем последний называют также *псевдоэффектом*. Особенностью проявления ЭЯТ первого порядка является то, что при некоторых условиях за счет него возможно понижение симметрии системы. ЭЯТ второго порядка, обусловленный сближением (и взаимодействием) подходящих по симметрии основного и низшего возбужденного состояний (одинаковой мультиплетности) при ядерных смещениях, может не сопровождаться изменением формы координационного полиэдра центрального атома комплекса.

Так, например, считается, что ян-теллеровские молекулы гексафторидов платиновых металлов в паре представляют собой практически неискаженные октаэдры при различной температуре вплоть до температуры разложения. Ян-теллеровская же молекула гексафторида ксенона в силу специфики ее взаимодействия с энергией, источником которой может явиться даже прибор-измеритель, искажается уже в газовой фазе и относится к разряду структурно нежестких образований.

Снятие электронного вырождения без изменения геометрии (проявляется, например, в колебательных спектрах в виде аномального понижения интенсивности некоторых колебательных частот) часто относят на счет ЭЯТ второго порядка.

Когда говорят про электронные эффекты малых энергий, обычно подразумевают сохранение для них принципа Борна — Оппенгеймера, согласно которому электронно-ядерные системы можно разделить на ядерную и электронную составляющие (ядерная составляющая имеет смысл потенциальной энергии ядерной подсистемы), причем электронная подсистема движется «шлейфом» за ядерной (*адиабатическое приближение*). В случае ЭЯТ этот принцип не действует, и адиабатический потенциал нельзя описать в терминах потенциальной энергии в поле электронов.

Для гексакоординационных монолигандных комплексов (ML_6), долженствующих иметь октаэдрическую симметрию, обычно полагают, что ЭЯТ первого порядка действует, если основное или возбужденные электронные состояния дважды вырождено. Последнее при этом трансформируется в состояния ${}^2A_{1g}$ и ${}^2B_{1g}$ (симметрия D_{4h} или ниже). Так, этот эффект наблюдается для d^4 (HS) и d^9 -электронных систем (основное состояние дважды вырождено — типа e). В случае электронных конфигураций d^8 (${}^3A_{2g}$) и d^3 (${}^1A_{2g}$) (основное состояние не вырождено), d^7 (${}^4T_{1g}$), d^4 (LS , ${}^3T_{1g}$), d^2 (${}^3T_{1g}$), d^1 (основное состояние трижды вырождено — ${}^2T_{1g}$) эффект ЯТ фиксируется редко¹.

Имеется множество иллюстраций эффектов, для которых адиабатическое приближение не соблюдается и которые можно описать в рамках ЭЯТ. Одна из них — колебательные спектры ионов MX_6^{2-} ($M = Ln, An$), в которых не фиксируется вовсе колебание типа E_g (оно должно быть активно в спектрах комбинационного рассеяния), хотя октаэдрическая конфигурация комплекса сохраняется, а это характерно для проявлений ЭЯТ второго порядка.

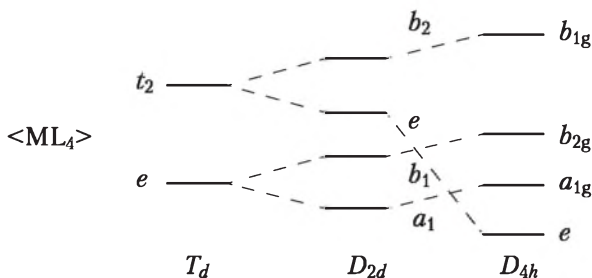
Рассмотрим несколько примеров тетраэдрических комплексов MX_4 .

В табл. 6.2 приведен перечень точечных групп симметрии высоко- и низкоспиновых комплексов ML_4d -переходных элементов. Видно, что для конфигураций d^0 , d^{10} предпочтительными являются неискаженные тетраэдрические формы (каждый из лигандов предоставляет два электрона для участия в связи, а сами связи имеют σ -характер). Основное состояние в этом случае имеет тип A_1 , что определяет принципиальное отсутствие ян-теллеровского искажения. Для конфигураций d^6 , d^7 (низкоспиновое состояние) более характерна конфигурация D_{4h} -типа, так как заполненные МО типа b_{2u} отличаются по энергии от вакантной лигандной a_{1g}^* -АО, что должно приводить к искажению тетраэдра.

¹ Для твердых соединений аналогом ЭЯТ является так называемое пайерлсовское искажение.

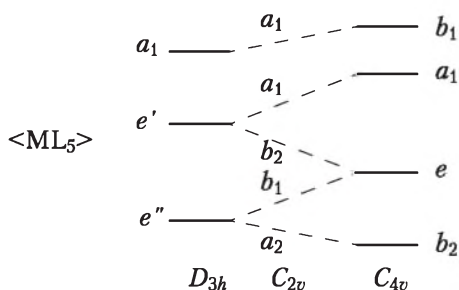
Одним из типичных представителей комплексных соединений с электронной конфигурацией центрального атома d^9 является комплекс меди типа $\langle \text{CuL}_4 \rangle$. Такие соединения имеют симметрию D_{2d} . Существует даже авторитетное мнение (Ливер Э.), согласно которому для подобных образований вовсе нет ни одного примера полиэдров, отличных от D_{2d} (в растворе и в твердом состоянии).

Характерный для таких систем сплюснутый тетраэдр (относительно оси C_2) задает систему энергетических уровней, показанную на представленной ниже диаграмме, генетически связывающей правильную и искаженную тетраэдрическую конфигурации полиэдра центрального атома:



Для симметрии D_{2d} при этом ожидается три перехода из состояния B_2 в E , B_1 и A_1 . В электронных спектрах, тем не менее, часто наблюдаются четыре линии. Существование дополнительного поглощения интерпретируется обычно дальнейшим искажением полиэдра до D_2 или даже C_S -конфигураций либо расщеплением e -уровня за счет спин-орбитального взаимодействия. Возможны ситуации, в которых объединяются обе эти причины. Так, для Cs_2CuCl_4 в спектрах монокристаллов действительно присутствуют четыре полосы ниже $10\,000\text{ см}^{-1}$, обусловленные наличием спин-орбитального эффекта и искажением полиэдра до симметрии C_S .

Для комплексных соединений типа ML_5 , как видно из корреляционной диаграммы, изображенной ниже, по отношению к ЭЯТ неустойчив терм E' для геометрии D_{3h} . Поэтому переход типа $D_{3h} \Rightarrow C_{4v}$ существенно облегчен, а конфигурация D_{3h} имеет место лишь для основного электронного состояния типа A (d^{10}).



Для комплексных молекул типа ML_6 , долженствующих иметь октаэдрическую симметрию, считается, что действует ЭЯТ, если основное или возбужденные электронные состояния относятся к типу 2E_g . Последнее при этом трансформируется в состояния $^2A_{1g}$ и $^2B_{1g}$ (симметрия D_{4h}). Этот эффект наблюдается для d^4 (HS) и d^9 -электронных систем. В случае электронных конфигураций d^8 ($^3A_{2g}$), d^7 ($^4T_{1g}$), d^4 (LS , $^3T_{1g}$), d^3 ($^4A_{2g}$), d^2 ($^3T_{1g}$), d^1 (основное состояние $^2T_{1g}$) эффект ЯТ обычно не фиксируется¹.

Следует отметить, что причинно-следственные отношения между понижением симметрии и снятием вырождения электронных состояний являются лишь удобной гипотезой². Еще Шусторович в 1970-е гг. отмечал, что искажения, однозначной причиной которых мог бы быть ЭЯТ первого порядка, редки. По этому вопросу он даже занимал крайнюю позицию, полагая, что «для химии эффект Яна — Теллера первого порядка не имеет большого значения», отдавая предпочтение значимости для стереохимии электронно-колебательных (так называемых вибронных) взаимодействий в молекулах с невырожденными электронными состояниями, т. е. ЭЯТ второго порядка. В то же время использование ЭЯТ позволяет интерпретировать большой опытный материал.

По мнению Шусторовича, «использование в стереохимии подхода, базирующегося на ЭЯТ, в предсказательном отношении представляется немногим лучше, чем ... теория локализованных электронных пар, уступая последней в отношении простоты и наглядности (во всяком случае, для большинства типических структур). Однако этот подход имеет очень ценные особенности. Во-первых, он не только констатирует неустойчивость определенной ядерной конфигурации, но и указывает различные (в принципе, все возможные) пути ее превращения в устойчивые структуры. Во-вторых, оперируя каноническими МО, этот подход позволяет связать конфигурационную устойчивость молекулы с различными тонкими деталями ее строения, например учесть влияние частичной кратности связей, эффективного заряда центрального атома, донорной силы лигандов и даже учесть взаимодействие лигандов между собой. Далее, на основе ЭЯТ второго порядка можно предвидеть геометрию координированных лигандов».

Е. Шусторович заметил, что «одни и те же стереохимические факты могут быть объяснены и предсказаны на основе... различных теоретических моделей. Этот на первый взгляд парадоксальный результат объясняется тем, что серьезные различия в исходных позициях рассмотренных стереохимических теорий в значительной мере относятся не к существу дела, а к используемой терминологии. Во всех теориях мы опираемся,

¹ Для твердых соединений аналогом ЭЯТ является так называемое *пайерлсовское* искажение.

² Аналогом здесь является известная логическая дилемма *яйцо — курица*, для разрешения которой необходимо выйти за пределы предлагаемой логики.

во-первых, на соображения симметрии и, во-вторых, на полуэмпирические параметры, которые эффективно учитывают ряд реальных факторов и потому выходят за рамки их буквального истолкования в терминах данной модели».

6.2. Геометрия координационных полиэдров и их форма

Д. Киперт в своем обзоре геометрии координационных соединений, опубликованном в *Comprehensive Coordination Chemistry* (1987), основывался на электростатических представлениях, близких к теории Гиллеспи. Из предыдущего ясно, что основные химические теории на строение координационных полиэдров, в общем, смотрят примерно одинаково, допуская, что электростатическая компонента, по крайней мере, в кристаллах (мы обычно опираемся на результаты рентгеноструктурных исследований) оказывается доминирующей. Это позволяет при описании геометрии использовать достаточно простые описания.

Исходным положением теории Д. Киперта является наличие правильных и искаженных геометрических фигур, в виде которых можно представить координационные полиэдры. К числу *правильных* он относит тетраэдр, октаэдр, куб, икосаэдр и пентагональный додекаэдр (твердые тела Платона, описаны Евклидом в III в. до н. э.) (рис. 6.1). *Полуправильными* он считает призмы, антипризмы и полиэдры Архимеда (рис. 6.2). К неправильным относятся некоторые пирамиды, бипирамиды, шапочные призмы и антипризмы, сфероиды и дисфероиды, усеченные икосаэдры и дельтаэдры (соответствующие рисунки не приведены, чтобы не загромождать текст) (табл. 6.3).

Предполагается, что искажения в «химических» полиэдрах возникают за счет неодинаковых размеров граней, превращения не сферических полиэдров в сферические, а также искажения, обусловленные хелатными группами, небольшой длиной связи.

Исходным постулатом теории является тезис, что сила отталкивания u_{ij} между двумя эффективными центрами i и j обратно пропорциональна расстоянию d_{ij} : $u_{ij} = a/d_{ij}^n$, где a и n — константы. Общая энергия отталкивания U получается суммированием инкрементов, отвечающих отталкиванию каждой пары связей металл—лиганд:

$$U = \sum_{ij} u_{ij} = \sum_{ij} a d_{ij}^{-n}. \quad (6.1)$$

Если эффективные центры всех связей лежат на поверхности сферы радиуса r , общая энергия отталкивания может быть записана следующим образом:

$$U = aXr^{-n}, \quad (6.2)$$

где X — коэффициент энергии отталкивания, являющийся функцией n и геометрии координационного полиэдра. Строение наиболее стабильных полиэдров можно рассчитать путем минимизации X , как функции геометрии. В принципе, величина показателя степени n неизвестна. В качестве наиболее приемлемого, дающее удовлетворительную сходимость расчетных и экспериментальных результатов, принята величина $n \approx 6$.

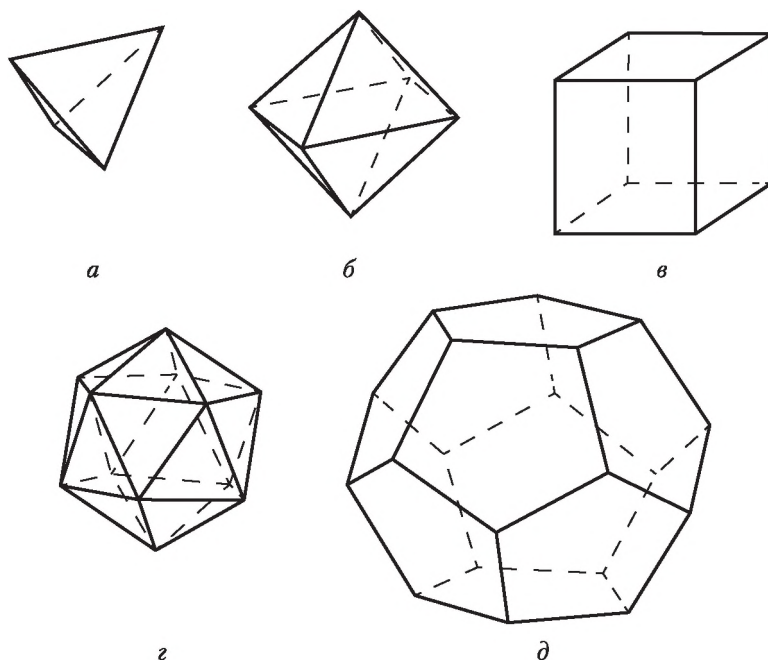


Рис. 6.1. Пять правильных полиэдров:
 а — тетраэдр, б — октаэдр, в — куб, з — икосаэдр,
 д — пентагональный додекаэдр

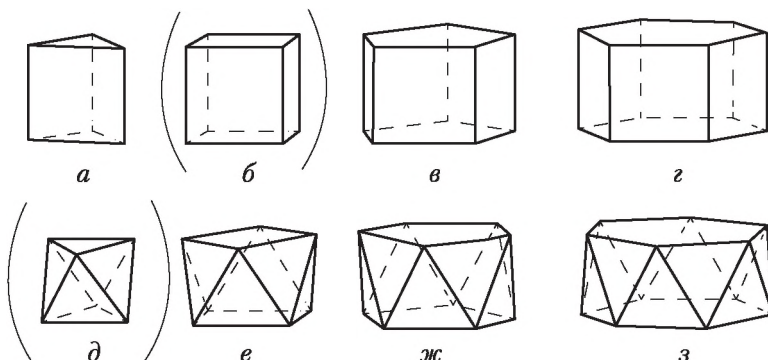


Рис. 6.2. Полуправильные полиэдры:
 а—г — призмы, д—з — антипризмы

Правильные тела Платона (1—5) и полуправильные тела Архимеда (6—18)

№	Название	Симметрия	Число вершин
1	Тетраэдр	T_d	4
2	Октаэдр	O_h	6
3	Куб	O_h	8
4	Икосаэдр	I_h	12
5	Додекаэдр	I_h	20
6	Усеченный тетраэдр	T_d	12
7	Кубоктаэдр	O_h	12
8	Ромбокубиктаэдр	O_h	24
9	Усеченный октаэдр	O_h	24
10	Усеченный куб	O_h	24
11	«Курносый» куб	O	24
12	Усеченный кубиктаэдр	O_h	48
13	Икосододекаэдр	I_h	30
14	Ромбоикосододекаэдр	I_h	60
15	Усеченный икосаэдр	I_h	60
16	Усеченный додекаэдр	I_h	60
17	«Курносый» додекаэдр	I_h	60
18	Усеченный икосододекаэдр	I_h	120

Д. Кипертом принят еще один параметр — расстояние между центральным атомом и эффективным центром связи $R(i/j)$. Физический смысл его не ясен, хотя постулируется, что он может переноситься (т. е. трансферабелен) в различные полиэдры.

Коэффициент отталкивания X представляется в виде суммы парциальных коэффициентов Y_i , вычисляемых для каждого лиганда:

$$X = \sum_i Y_i.$$

Кипертом проведены соответствующие расчеты для огромного числа координационных полиэдров и, соответственно, КЧ, включающих не только моно-, но и полидентатные лиганды. Чтобы охарактеризовать этот труд, достаточно отметить, что в своей книге 1982 г. «Неорганическая стереохимия»¹ он процитировал 1125 научных публикаций. Иначе говоря, им был проанализирован основ-

¹ Киперт Д. Неорганическая стереохимия / пер. с англ. под ред. С. И. Дракина. М. : Мир, 1982.

ной известный к тому времени массив структурных данных, который удовлетворительно уложился в электростатическую картину.

К примеру, минимальные значения коэффициента X наблюдаются для наиболее стереохимически стабильных полиэдров внутри каждого КЧ; например, коэффициенты X для правильных тетраэдра, октаэдра и икосаэдра примерно на 20 % меньше, чем таковые для менее правильных фигур для КЧ 4, 6 и 12. Это может служить указанием на бóльшую устойчивость таких координаций.

Далее, для молекул с хелатными группировками показано, что каждая связь бидентатного лиганда — существенно более жесткая, чем таковая для монодентатного лиганда. Расстояния между донорными атомами каждой хелатной группировки относительно постоянны, и зависят только от КЧ и позиции атома металла. Так, для β -дикетонатов $(RCOCHCOR)^-$ расстояние $O \cdots O \approx 2,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$, для дитиокарбаматов $(S_2CX) S \cdots S \approx 2,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$ и нитрата $(NO_3)^-$ $O \cdots O \approx 2,1 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Каждый лиганд образует высшее КЧ с большим по размеру атомом металла, хотя они могут перекрываться с различными группами. Например:

$(RCOCHCOR)^-$:	$[ML_3]^{x\pm}$	$M-O < \approx 2,1 \text{ \AA}$
	$[ML_4]^{x\pm}$	$M-O > \approx 2,1 \text{ \AA}$
(NO_3^-) :	$[ML_3]^{x\pm}$	$M-O < \approx 2,0 \text{ \AA}$
	$[ML_4]^{x\pm}$	$M-O \approx 2,0-2,4 \text{ \AA}$
	$[ML_4]^{x\pm}$	$M-O \approx 2,4-2,6 \text{ \AA}$
	$[ML_6]^{x\pm}$	$M-O > \approx 2,6 \text{ \AA}$

(здесь L — бидентатный лиганд).

Конкретное рассмотрение вопроса здесь мы не проводим (отсылая читателя к упомянутой выше монографии), из-за многообразия известных полиэдров и большого числа проанализированных Кипертом полиэдров, зачастую очень сложных. На рис. 6.3, например, представлен вид некоторых таких многоатомных полиэдров.

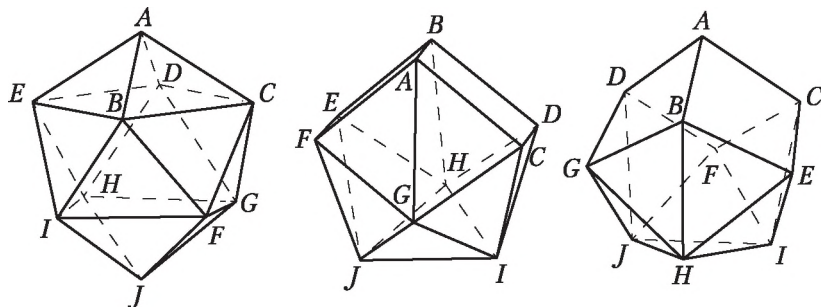


Рис. 6.3. Некоторые сложные координационные полиэдры, рассмотренные Д. Кипертом

Отметим только, что привлекаемые им результаты расчета разнообразных проекций поверхностей потенциальной энергии множества полиэдров (получены методом молекулярной динамики), весьма показательные сами по себе, охватывают не только комплексы переходных, но и различные соединения непереходных элементов.

Общим же здесь является возможность удовлетворительного анализа геометрии комплексов (независимо от их природы) на основе только сил кулоновского притяжения и отталкивания. Из этих соображений следует интересное заключение: доминирование подобных сил в кристаллических телах обуславливает и использование в структурных исследованиях ионных зарядов (так называемых степеней окисления), и появление правил типа правила Полинга об электронейтральности кристаллической решетки, хотя корректнее было бы все же рассуждать не о балансе зарядов, а о балансе валентностей, как об этом говорится в современной литературе.

В любой стабильной структуре соблюдается локальный баланс валентностей, причем сумма валентных усилий, равная отношению валентности атома к КЧ всех ближайших соседей данного атома, должна быть хотя бы примерно равна его собственной валентности. По второму правилу Полинга маловероятно заполнение позиций с отклонением от локального баланса больше, чем на 10—20 %.

6.3. Факторы, влияющие на строение координационных полиэдров

Основная характеристика координационного полиэдра — координационное число. Мысль Вернера о том, что каждому иону металла свойственно постоянное значение КЧ и тип симметрии координационного окружения, нельзя принять в качестве общего правила. КЧ вовсе не является неизменной характеристикой атома или иона. Так, например, для центрального атома Fe(II) существуют соединения с КЧ 4, 5, 6, а для лантанидов — от 5 до 15.

Давно замечено¹, что КЧ не является единственным фактором, определяющим стереохимию соединения. Иногда говорят также о «необычности» КЧ. Заметим, однако, что эта «необычность» весьма условна. Наблюдаемое размещение атомов в молекуле или кристалле есть следствие тонкого баланса сил притяжения и отталкивания, существующего между атомами (ионами), а КЧ 4 или 6 просто считались «обычными» потому, что они чаще всего встречались в классических соединениях. Истоки этого лежат в представ-

¹ Об этом говорил еще И. И. Черняев, а позднее А. А. Гринберг. В зарубежной литературе эта мысль формулировалась в работах: Muettterties E. L., Wright C. M. // Quart. Rev. Chem. Soc. 1967. V. 21. P. 109; Muettterties E. L., Schunn R. A. // Quart. Rev. Chem. Soc. 1966. V. 20. P. 245; Parish R. V. // Coord. Chem. Rev. 1966. V. 1. P. 439.

лениях о тетраэдрическом атоме углерода в органической химии и в октаэдрической модели, разрабатывавшейся Вернером. Кроме того, при создании химических теорий систему центральный атом — лиганд оказалось удобным описывать именно в кубической симметрии, к которой относятся и тетраэдры, и октаэдры.

Имеется общее согласие в том, что наиболее предпочтительное КЧ атома или иона М в комплексе с лигандами L зависит (A. Downs, 1969):

- от размера М и связанных с ними *стерических эффектов*;
- электронной конфигурации, состояния окисления и важных с энергетической точки зрения орбиталей атома или иона М;
- электростатической стабилизации и стабилизации в кристаллическом поле и природы лиганда L.

Вклад каждой из перечисленных «причин» в стабильность и форму координационного полиэдра, безусловно, различается в зависимости от природы связи М—L.

6.4. Стерические эффекты

В ионных соединениях форму полиэдра и КЧ чаще всего определяют размерные факторы: способность атомов лиганда плотно разместиться вокруг центрального атома данного размера (этому есть масса примеров, например, среди фторидов или оксидов металлов). В ковалентных системах наибольшую важность приобретают эффекты делокализации электронов (здесь можно указать на карбонильные и нитрозильные комплексные анионы, типичный пример: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO}^+)]^{2-}$ — ион нитропруссид). Понятно, что в ионно-ковалентных системах имеет место промежуточная ситуация.

Значение КЧ можно оценить по уравнению

$$\text{КЧ} = \frac{4\pi}{2\sqrt{3}} \times \frac{d^2}{r^2} \times \frac{1}{1 - \frac{r^2}{8d^2}}, \quad (6.3)$$

где d — расстояние металл—лиганд; r — вандерваальсов радиус лиганда (Рандл Р., 1963 г.), полагая плотное расположение лигандов на поверхности центрального атома. Ряд примеров подобных вычислений приведен в табл. 6.4; закономерность в изменении величин КЧ примерно соответствует наблюдаемой тенденции к максимизации КЧ с уменьшением размера лиганда. Основная трудность при подобных расчетах состоит в определении «размера» атомов, который не может быть выбран однозначно и существенно зависит как от состояния окисления атома, так и от характера связи.

Теоретические значения КЧ для систем с плотной упаковкой

Ц. а.	Лиганд				Ц. а.	Лиганд			
	F	Cl	Br	I		F	Cl	Br	I
C ^{IV}	4,3	4,0	4,0	4,0	La ^{III}	12,1	9,6	9,0	8,5
Si ^{IV}	5,4	5,1	5,0	5,2	Lu ^{III}	10,0	8,3	7,9	7,5
Ti ^{IV}	8,0	5,8	5,6	5,5	Pt ^{IV}	7,7	6,6	6,4	6,1
Zn ^{II}	6,9	6,4	5,9	5,1	Hg ^{II}	11,9	6,3	6,0	5,7
Zr ^{IV}	8,7	6,5	6,3	6,1	Th ^{IV}	12,0	8,0	6,7	8,4

Отметим, что для хорошей сходимости опытных и расчетных данных важен принцип плотности упаковки. Таковой, например для КЧ 3 соблюсти трудно. Поэтому и предсказания, представленные в табл. 6.3, дают КЧ ≥ 4 . Тем не менее, получено большое число комплексов с КЧ 3. Ситуация для них показана в следующей таблице: для каждой группы Периодической системы (номер указан латинскими цифрами) представлено число известных структурных определений (в строках — последовательно для элементов 1, 2 и 3 рядов переходных элементов, считая сверху).

Номер группы Периодической системы									
III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
2	3	4	7	20	17	7	6	267	44
1	0	0	1	0	0	2	7	109	10
1	0	0	1	1	1	2	10	41	78

(Кембриджский банк структурных данных)

Особый интерес представляет возможность для лиганда координироваться к центральному атому несколькими донорными атомами, т. е. случай полидентатности лигандов. Например, для 10-координационного комплекса La(OH₂)₄АН (Н₄А — этилендиаминтетрауксусная кислота, EDTA; структура решена¹ в 1965 г. рис. 6.4) видно, что координационный полиэдр составлен не только из атомов кислорода (частью из воды), но и из атомов азота. Подобные соединения, к примеру хелаты, рассмотрены в теме 2. В данном случае форма координационного полиэдра определяется

- размером центрального атома;
- геометрическими особенностями полидентатного лиганда и его хелатным характером.

¹ Lind M. D., Lee B., Hoard J. L. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 1611.

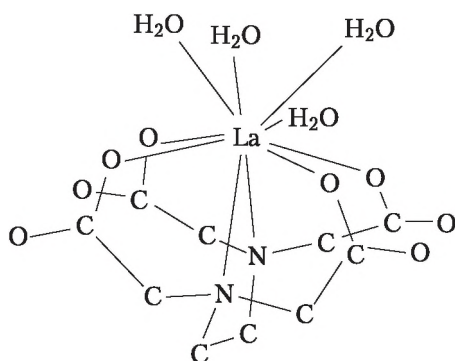


Рис. 6.4. Кристаллическая структура $\text{La}(\text{OH}_2)_4\text{AN}$

Таким образом, геометрию координационного полиэдра можно подбирать, руководствуясь указанными признаками лигандов, в первую очередь соответствием между местоположением донорных атомов в лиганде и расположением вершин возможных координационных полиэдров.

6.5. Природа центрального атома и лигандов

Рассмотрение вопроса упрощается, если положить, что центральный атом является ионом с зарядом, равным его степени окисления. Этот заряд должен компенсироваться суммарным зарядом всех лигандов (в соответствии с принципом электронейтральности кристаллической решетки, Л. Полинг, 1948). Ковалентность при таком подходе возникает при наличии частичного перераспределения заряда с донора (обычно это атом, на орбиталях которого имеются относительно легко подвижные электроны) на акцептор (обычно это атом, способный принять на свои орбитали электрон донора). Эффективный заряд атома лиганда при этом не должен сильно отличаться от $1/2e$.

В качестве донора электронов при наличии высоких зарядов на центральном атоме (в этом случае говорят об атомах металла в высоких состояниях окисления) чаще всего выступают либо легко поляризующиеся (типа O^{2-}), либо слабо поляризующиеся лиганды (типа F^-). Их число (они составляют координационный полиэдр рассматриваемого центрального атома) и есть КЧ этого центрального атома. Нетрудно убедиться, что при этом для компенсации заряда необходимо существенно большее число ионов F^- , нежели O^{2-} . Возможна и обратная ситуация, когда донорами электронов являются центральные атомы.

В связи со сказанным важное значение имеют такие неоднозначно определяемые свойства, как донорный характер лиганда

и акцепторный характер центрального атома (об этом проще всего говорить с позиций концепции о жестких и мягких кислотах и основаниях, принцип ЖМКО Пирсона). Ясно только, что акцепторная способность центрального атома зависит от его состояния окисления и электронной конфигурации. Например, в тетраоксоанионах $[\text{MO}_4]^{n-}$ с электронной конфигурацией центрального атома d^0 , d^1 и d^2 низкое КЧ стабилизировано дополнительным донорным взаимодействием лиганда с металлом.

Полагают также, что акцепторная активность атома и КЧ зависит от числа потенциально связывающих орбиталей: КЧ близко к числу орбиталей центрального атома, пригодных для образования связей. Для внутриорбитальных комплексов это приводит к классическому правилу «9 орбиталей» (т. е. 18-электронных оболочек), а максимально возможное значение КЧ определяется числом несвязывающих¹ d -электронов.

Величина КЧ, по мнению Даунса, коррелирует с разницей в энергиях между $(n-2)$ d -, ns - и np -орбиталями: она быстро возрастает с увеличением атомного номера (рис. 6.5), причем у ранних переходных элементов (элементов первых членов трех переходных рядов) при наличии менее четырех несвязывающих электронов могут осуществляться КЧ 7, 8 и 9; у дальних переходных элементов (элементов с полностью или почти полностью завершенной d -оболочкой) реализуются обычно низкие КЧ (например, известны соединения Cu^+ , Hg^{2+} — конфигурация d^{10} — с КЧ 2, 3).

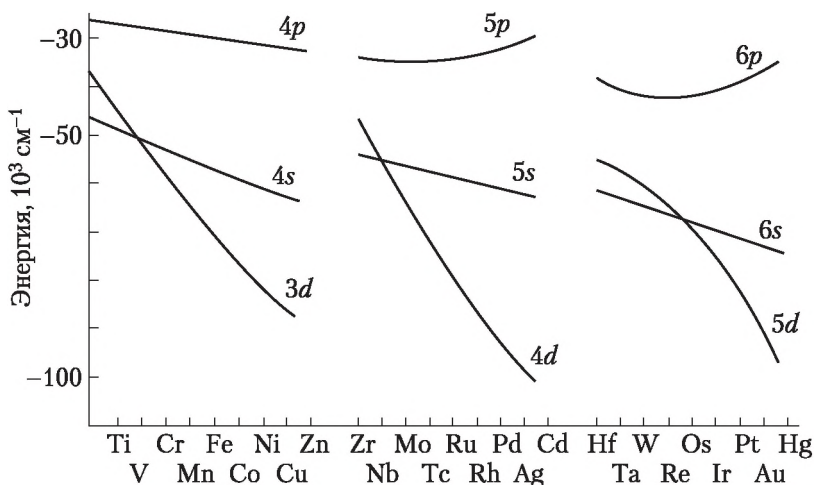


Рис. 6.5. Энергии ионизации орбиталей s -, p и d -элементов трех d -переходных серий (Downs A., 1968)

¹ Обычно считается, что несвязывающие, т. е. атомные орбитали характерны для ионных комплексов.

Давно сформулирована идея о связи числа лигандов в комплексе (\equiv КЧ) с числом связывающих орбиталей. Правда, по существу, между этими числами нет причинной связи. Отклонения от этой корреляции имеют место в случае электрондефицитных систем и систем с избыточным числом электронов. Так, обсуждаемая идея часто не «срабатывает» в гипотетических комплексах $L-M-L$ (если центральный атом и лиганды в нем используют по одной орбитали), когда имеют место так называемые гипервалентные (трехцентровые четырехэлектронные) связи (Рандл, 1963).

Электростатические эффекты. В химическую связь, безусловно, большой вклад вносит ионная компонента. Особенно это характерно для комплексов первого ряда переходных металлов в их высокоспиновых состояниях. Поэтому в данном случае электростатические эффекты — кулоновское притяжение и отталкивание — играют важную роль. Понятно, что комплекс ML_n устойчив, когда кулоновское притяжение M^{q+} и n лигандов L^- больше отталкивания между лигандами. Отталкивание усиливается по мере увеличения КЧ n ; его компенсация и выполнение условия электростатической устойчивости системы требует увеличения заряда q центрального атома.

На рис. 6.6 показан характер изменения кулоновской энергии при изменении n ¹. Видно, что высокие КЧ должны быть выгодны для металлов в высоких состояниях окисления.

Предельное значение n обычно определяется не энергетикой ионной системы, а поляризуемостью иона M^{q+} . Однако при максимально возможных n следует ожидать сильного ковалентного взаимодействия, в связи с чем электростатическая модель для комплексов металлов, находящихся в высоких состояниях окисления ($\geq +4$), затруднительна.

Оценку влияния эффекта расталкивания лигандов (рис. 6.7) можно получить по ЭСКП (теория кристаллического поля). Нетрудно убедиться, что для ионов металлов с несколькими d -электронами возможны высокие КЧ (7, 8). При этом выигрыш в энергии по сравнению с энергиями ионов, для которых имеют место более низкие КЧ, составляет 5—10 ккал/моль, что соизмеримо с разницей в энергии систем с разной координацией. Поэтому можно полагать, что ЭСКП является одним из важных факторов, определяющих геометрию комплекса.

Для ряда ионов наблюдается образование низкосимметричного окружения и, соответственно, отклонения от правильной геометрии. Это ионы, образующиеся за счет действия эффекта Яна — Теллера первого порядка, и ионы с конфигурацией $(n-1)d^{10}$ или $(n-1)$

¹ Nyholm R. S., Tobe M. L. // Experientia 1964. Suppl. 9. P. 112.

$d^{10}ns^2$ и малой энергией перехода в низшие возбужденные состояния¹, т. е. в состояния $(n-1)d^9ns^1$ или $(n-1)d^{10}ns^1np^1$ соответственно.

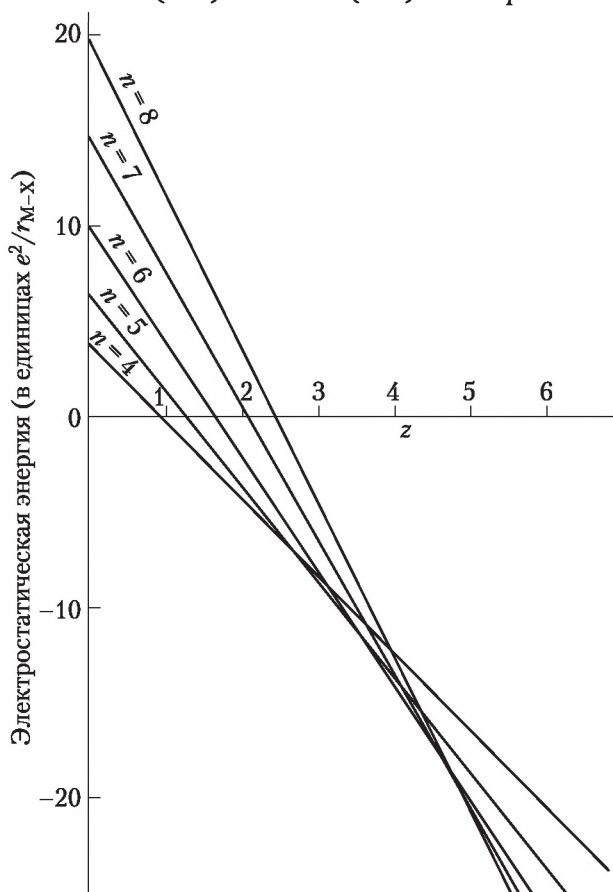


Рис. 6.6. Оценка электростатических энергий комплексов $[Mq^+(X^-)_n]^{(n-q)-}$ с разными КЧ:

расстояния М—Х приняты одинаковыми, эффекты экранирования не учитывались (Parish R. V., 1966)

Так называемые вторичные факторы, которые могут играть важную роль в формировании координационного окружения центрального атома, это: дисперсионные силы (способствуют образованию систем с высокими КЧ; они вносят, например, до 20—30 ккал/моль в энергию решетки $AgCl$), водородная связь (имеет важное значение для структуры солей аммония) и так называемые мультипольные взаимодействия для несферических ионов (например, HF_2^- , NO_3^-).

¹ Особенно большое значение подобные состояния имеют в твердых комплексах, что может сказаться на их свойствах, в первую очередь физических.

Природа лигандов. Перечислим только основные факторы, которые могут влиять на КЧ и форму координационного полиэдра. Это:

- геометрия лиганда и его разветвленность;
- наличие одного или двух донорных (акцепторных) центров, дентатность;
- электроотрицательность лиганда, сказывающаяся на характере связи;
- поляризуемость лиганда и способность его к «дониrowанию» электронов.

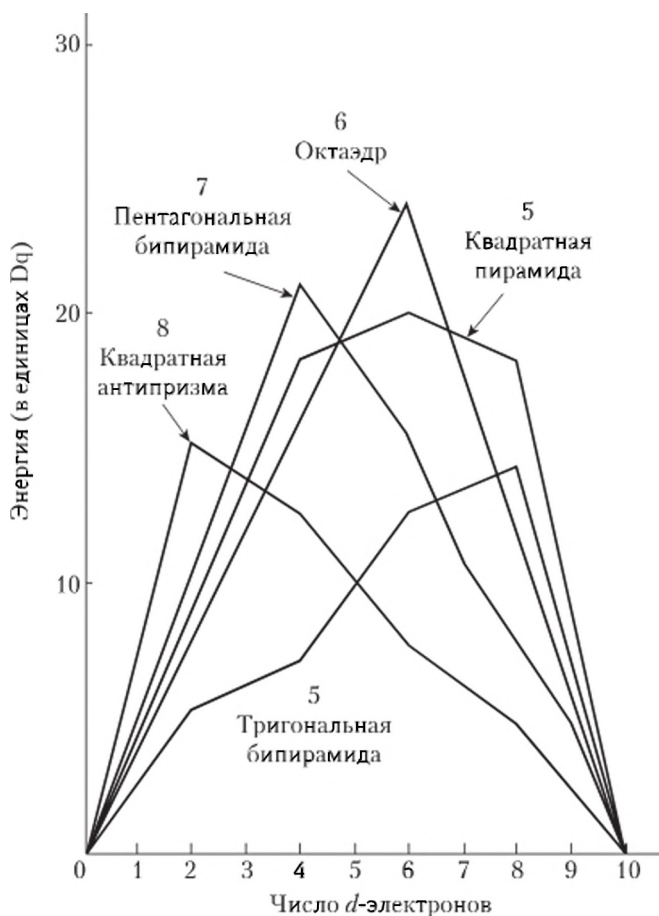


Рис. 6.7. Расчетные энергии стабилизации кристаллическим полем для различных КЧ (одноэлектронный случай, низкоспиновые состояния) (Downs A., 1968)

Для полидентатных лигандов важное значение имеют:

- отталкивание несвязанных атомов в пределах первой координационной сферы;
- кулоновское отталкивание и особенности стереохимии лиганда.

6.6. Структура координационных соединений непереходных элементов¹

Геометрическое строение координационных соединений непереходных элементов обычно рассматривают с привлечением данных об их электронном строении. В учебнике В. И. Минкина перечислены стандартные подходы к описанию геометрии таких соединений, это рассмотрение проблемы с точки зрения: (1) качественной теории МО; (2) теории гибридизации АО и, наконец, (3) теории Гиллеспи. Рекомендуются, в частности использовать так называемые диаграммы Уолша, в которых иллюстрируется корреляция между энергетическими уровнями МО и деформацией структуры. Достоинством этого весьма грубого подхода является его иллюстративность, хотя это же свойство и ограничивает область его применимости только простыми случаями, например, гидридами металлов состава AH_n при $n = 2-3$ (многочисленные иллюстрации имеются в пособиях Минкина, Пирсона и здесь не представлены).

По Минкину, теория гибридизации служит «скорее средством условного описания, а не теоретического прогнозирования геометрии», хотя «тесная связь представлений о гибридизации АО с понятием о локализованных МО и принципом максимального перекрытия являются обоснованием применимости этих представлений».

Теория Гиллеспи рассматривалась в п. 3.6, там же представлены инструментарий для ее использования, а также недостатки и достоинства. В приложении к рассматриваемому вопросу напомним, что за некоторыми исключениями (это: ионные соединения, π -сопряженные системы, соединения d -переходных металлов) теория дает удовлетворительные описания геометрии координационных полиэдров, правда, в достаточно простых системах.

Тот же вопрос о геометрии, тесно связанный с электронным строением соединений непереходных элементов AL_x , не так давно рассматривался Д. В. Корольковым и соавт². В этой фундаментальной работе анализировался широкий круг вопросов, включающий: полуэмпирические и неэмпирические квантово-химические расчеты, анализ рентгеновских и рентгенофотоэлектронных спектров соответствующих веществ. Ими очерчен круг существующих проблем и на основании квантово-химических расчетов, а также с опорой на данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии сделана

¹ В случае так называемых «комплексов непереходных элементов» следует различать ситуации, согласующиеся с постулатом 3 исходного определения «комплексного» соединения, и не отвечающие этому критерию. Поэтому соединения элементов типа фосфора, галогенов, хотя они и являются координационными (поскольку у них имеется центральный атом), но не являются комплексными.

² Костигова Г. П., Корольков Д. В., Костиков Ю. П. // Успехи химии, 1997. Т. 66. №4. С. 307.

попытка формулирования общих принципов их строения. Для соединений с ацидолигандами обнаружен ряд корреляций, а на их основе установлены рентгеноэлектронные критерии степени участия и роли валентных орбиталей центрального атома в образовании связей с лигандами.

Показано, что вакантные nd -орбитали центрального атома А практически не участвуют в связях А—L (это касается и соединений элементов в высших состояниях окисления) и остаются виртуальными, хотя они, возможно, могут вносить вклад в структуру электронно-возбужденных состояний комплексов. Так, если основное состояние содержит значительную долю возбужденных конфигураций, то в таких редких случаях nd -орбитали вносят ощутимый вклад и в структуру основного состояния соединения.

Сделан вывод о том, что полностью или частично заполненные ns -орбитали ($n \geq 2$) в случае всех ранних (I—IV групп) непереходных элементов в большинстве координационных соединений участвуют в образовании МО и наряду с pr -орбиталями принимают участие в образовании ковалентных связей А—L (см. рис. 4.6). Напротив, аналогичные Als^2 -орбитали ($n > 3$) для поздних (V—VIII групп) непереходных элементов обычно вносят малый вклад в МО комплексных соединений. Для высокоэлектроотрицательных лигандов валентные Als^2 -орбитали оказываются квазиатомными, но несколько более низкими по энергии сравнительно с аналогичными АО. Имеются исключения. Например в Ag_6TeO_6 зафиксирован значительный вклад ns^2 -АО в делокализованные МО.

Показано, что в большинстве соединений непереходных элементов связи А—L обусловлены только pr -орбиталями центрального атома, а представления о гибридизации здесь неуместны. Электронную структуру таких ацидокомплексов рекомендуется описывать без вклада nd - и ns^2 -орбиталей и с учетом только pr^m - в терминах ковалентных и гипервалентных связей А—L, причем описание с позиций двухэлектронных трехцентровых орбиталей оказывается лучшим приближением.

Высказана обоснованная гипотеза о том, что вся химия фосфора, серы, хлора, аргона и их аналогов обусловлена свойствами валентных pr^m -орбиталей центрального атома, образующих соответствующие делокализованные МО.

Д. Корольков и соавторы видят две причины валентной неактивности вакантных nd - и занятых ns^2 -орбиталей ($n \geq 3$) центрального атома — энергетическую и стерическую. С одной стороны, между этими АО и валентными орбиталями лигандов существует большой энергетический зазор. Напротив, энергии pr -орбиталей близки к энергиям σ -, π -орбиталей лигандов. Кроме того, nd -АО весьма диффузны, а ns^2 -АО сильно сжаты, что препятствует их эффективному взаимодействию с лигандными орбиталями. Если в рассмотренных случаях эти факторы практически равноценны, то для объяснения

участия в связи занятых валентных $2s^2$ -орбиталей атомов второго периода в МО соединений с ацидолигандами пространственный фактор принимается более значимым.

Таким образом, можно сделать общий вывод о том, что координационные соединения непереходных элементов образуются за счет валентных p -электронов центрального атома, тогда как комплексы переходных металлов — в основном за счет валентных d -электронов центрального атома. Это и определяет специфику каждой из указанных групп в отношении геометрии соединений: поскольку существуют ковалентные связи в $\langle AL_n \rangle$, то внешнесферные ионы оказываются связанными с этими анионами практически ионогенно. Это определяет: (1) возможность преобладания кулоновских факторов над ковалентными; (2) возможность описания структуры фрагментов $\langle AL_n \rangle$ простейшими теориями (например, по Гиллеспи и Киперту).

Дополнительным примером здесь может служить недавнее¹ комплексное экспериментальное и теоретическое исследование нового комплекса состава $[Hg_6As_4][InCl_6]Cl$. Авторы оценивали влияние электростатических сил на распределение атомов в кристаллической структуре с использованием метода периодических нуль-потенциальных поверхностей — ПОПП (по фон Шнерингу) и показали, что электростатика заметно преобладает над ковалентностью.

6.7. Стереохимически нежесткие комплексы

Вопрос о стереохимически нежестких комплексах в литературе рассматривался неоднократно. Один из наиболее подробных и ценных обзоров по этому вопросу написали О. П. Чаркин и А. И. Болдырев² (еще в 1980 г.)³.

Во всех предыдущих рассуждениях предполагалось, что известна сущность понятий «структура» комплекса, «молекулярная структура» или «строение» молекул или других химических частиц. Напомним, что под «молекулярной структурой» обычно имеют в виду некую связанную совокупность ядер (атомов), характеризующихся равновесными межъядерными расстояниями и валентными углами. Для большинства атомных группировок (молекул, координационных полиэдров) можно определить точечную группу симметрии

¹ Оленев А. В., Баранов А. И., Шатрук М. М., Тябликов А. С., Шевельков А. В. // Известия Академии наук. Сер. хим. 2002. № 3. С. 414—417.

² Чаркин О. П., Болдырев А. И. Потенциальные поверхности и структурная нежесткость неорганических молекул. ВИНИТИ, Итоги науки. Сер. Неорганическая химия. М. : 1980.

³ Пособие, в котором отражен вопрос о структурной нежесткости: Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. Ростов н/Д : Феникс, 1997.

и координаты конкретных ядер (атомов, ионов), которые обычно устанавливаются с привлечением различных физико-химических методов.

При классическом описании строения молекул (ионов, комплексов) полагают, что имеет место относительно жесткая (статическая) конфигурация ядер. Даже факт тепловых колебаний ядер (атомов) вокруг положения равновесия (включая молекулы в газовой фазе) особенно не колеблет привычные взгляды (правда, подобное явление ожидали еще основоположники классической теории химического строения). Найден удобный прием учета тепловых колебаний: при установлении кристаллической структуры, например, для каждого атома, размещенного в элементарной ячейке, вводятся тепловые поправки, а при графическом отображении структуры вместо «точечных» атомов в тех или иных позициях изображают некие «тепловые» эллипсоиды, т. е. статичность системы остается, в общем, неизменной.

В то же время требуется более строгое описание системы связанных ядер (атомов)¹, особенно в том случае, когда имеются подозрения на возможность быстрых обратимых внутримолекулярных перестроек, приводящих к существованию, например, равновесия различных конфигураций или конформаций комплексных соединений. Поверхности потенциальной энергии в этом случае могут иметь несколько минимумов, в один из которых молекула «скатывается» при определенных экспериментальных условиях, причем между этими минимумами существуют энергетические барьеры разной величины, которые могут быть преодолены изменением внешних условий. В таких случаях говорят о *структурной нежесткости*. Признано полезным:

- проводить рассмотрение с точки зрения поверхностей потенциальной энергии;
- полную энергию $E_{\text{полн}}$ выражать в виде $3N$ -6-мерной функции от координат каждого из N составляющих ее атомов, и, наконец;
- системе связанных между собой ядер приписывать некую равновесную геометрию (структуру).

Равновесной структуре отвечает совокупность межъядерных расстояний R_e и углов φ_e , для которых на поверхности потенциальной

¹ Отметим, что Р. Бейдер еще в 1990-е гг. при формулировании понятия молекулярной структуры заявлял, что «ядра, как и электроны, не могут быть локализованы в пространстве и описываются соответствующими функциями распределения... Определение структуры... признает это существенное обстоятельство и связывает молекулярную структуру с открытой окрестностью конфигурационного пространства ядер, с соответствующим средним положением, определяемым функцией распределения ядер», и далее проводил обсуждение с привлечением теории графов и с точки зрения распределения электронной плотности. [Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория // пер. под ред. М. Ю. Антипина, И. Г. Цирельсона. М., Мир, 2001].

энергии имеется глобальный минимум, причем таковой определяет силовые постоянные, частоты, амплитуды и другие характеристики малых колебаний. Равновесная конфигурация, в принципе, не зависит от условий и методов ее определения. Целесообразность подобного подхода ярко проявилась после открытия эффекта внутреннего вращения фрагментов структуры вокруг ординарных связей (особо значимо для органической и биоорганической химии), обнаружения инверсионных перегруппировок (например, для NH_3 , N_2H_4 и др.) и т. д.

Таблица 6.5

**Характеристичные времена различных методов исследования строения веществ
[Muetterties E.L., Inorg. Chem. 1965., v. 4, p. 769]***

Метод	Время, с
Дифракция электронов	10^{-20}
Дифракция нейтронов	10^{-18}
Дифракция рентгеновских лучей	10^{-18}
Фотоэлектронная спектроскопия	10^{-18}
Спектроскопия в видимой и УФ-областях	10^{-14} — 10^{-15}
ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния	10^{-11} — 10^{-13}
Микроволновая спектроскопия	10^{-11}
ЭПР	10^{-4} — 10^{-8**}
ЯМР	10^{-1} — 10^{-8**}
Спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса	10^{-1} — 10^{-8}
Мессбауэровская спектроскопия (железо)	10^{-7} **
Разделение изомеров препаративными методами	$> 10^2$
Кинетические методы	$> 10^1$

* С некоторой корректировкой по В. И. Минкину и соавт., 1997 г.

** Время зависит от типа исследуемой системы.

В последние 50 лет было найдено огромное число нежестких молекул разного состава и с разными формами проявления структурной нежесткости. Так, структурная нежесткость проявляется в следующих эффектах:

- в колебаниях большой амплитуды, вызывающих деформацию валентных углов (обнаружены для ионных галогенидов, гидроксидов и многих «полярных» соединений переходных *d*- и *f*-элементов — ScF_2 , ScF_3 , EuF_2 , EuF_3 и т. д., в ковалентных молекулах типа C_3 , C_3O_2 и т. д.);
- в миграции внешнесферных катионов вокруг более ковалентного аниона (обнаружены для «простых» и комплексных соедине-

ний металлов — например, KBO_2 , LiCN , LiBeF_3 , Na_2SO_4 и т. д., а также для их димеров и олигомеров);

- в больших смещениях слабо связанных ионов и молекулярных фрагментов друг относительно друга (обнаружены для обширного класса слабых молекулярных, ионно-молекулярных или вандер-ваальсовых комплексов.

Общим для всех них является плоский характер потенциальных поверхностей в окрестности минимума (при достаточно высоких барьерах, отделяющих глобальный минимум от соседних), что обуславливает большие трудности в экспериментальном определении симметрии основной конфигурации. Известны случаи, когда молекула, неполярная в основном колебательном состоянии, в условиях эксперимента ведет себя как эффективно полярная и наоборот. Например, молекулы типа XeF_6 , JF_7 , ReF_7 и т. д. при низкой температуре имеют отличный от нуля постоянный дипольный момент, который, однако, исчезает при повышении температуры до комнатной и т. д.

Кроме того, описаны следующие превращения:

- внутреннее вращение фрагментов структуры вокруг ординарной σ -связи (σ -связь имеет цилиндрическую симметрию, а барьеры вращения возникают в результате взаимодействия между несвязанными группами или атомами);

- политопные перегруппировки (имеются в виду внутримолекулярные превращения, связанные с изменением конфигурации структурных узлов в промежуточных соединениях или интермедатах переходного состояния), энергетические барьеры в которых не велики и которые достаточно часто представляют собой либо простые, либо органические соединения.

Во всех этих случаях приходится говорить о «нежесткости ядерной конфигурации по отношению к значительным смещениям несвязанных атомов и молекулярных фрагментов относительно равновесия при таких энергиях возбуждения ($E_{\text{возб}}$ порядка kT или нескольких kT), которые ниже энергии диссоциации или разрыва связи»¹. Нежестким системам отвечают два или несколько эквивалентных или близких по энергии минимумов, которые относятся к различным изомерам и разделены низкими потенциальными барьерами. Координаты, вдоль которых большие смещения могут происходить при малых $E_{\text{возб}}$, называют *нежесткими координатами*, а сами молекулы — *нежесткими к внутримолекулярным движениям большой амплитуды*.

Интересными особенностями таких молекул являются, например:

- расщепление колебательно-вращательных уровней, лежащих ниже барьера;

¹ Чаркин О. П., Болдырев А. И. Потенциальные поверхности и структурная нежесткость неорганических молекул. ВИНТИ. Итоги науки. Сер. Неорганическая химия. М. : 1980.

- сильная ангармоничность колебаний;
- непригодность теории точечных групп симметрии при интерпретации спектральных характеристик нежестких молекул;
- теоретическая возможность заметного влияния инверсионных колебаний на элементарный химический акт и т. д.

При энергиях возбуждения, сопоставимых с величинами барьеров внутреннего вращения или инверсии система может непрерывно пробегать всю совокупность конформаций, отвечающих близким минимумам, по надбарьерному или подбарьерному (туннельному) механизмам. Поэтому при выводе суждения о структуре такой динамической молекулярной системы следует учитывать статистическое распределение вероятности ее пребывания в той или иной альтернативной конфигурации. Очевидно, что здесь имеет место некая «эффективная» конфигурация, полученная в результате усреднения по всем альтернативным конфигурациям с учетом их весов. При этом геометрические параметры R_g и ϕ_g , которые отвечают такой «эффективной» конфигурации, зависят от температуры и могут весьма существенно отличаться от значений R_e и ϕ_e тех же параметров, отвечающих глобальному минимуму той же молекулы. То есть «эффективная» структура и структура глобального минимума могут различаться даже симметрией. Это необходимо учитывать при интерпретации, прежде всего, соответствующих спектральных свойств¹.

Иными словами, при описании молекулярной структуры, помимо координат атомов и параметров, характеризующих колебательные эффекты, необходимо учитывать и характеристики движений большой амплитуды (например, характеристические времена этих движений, зависящие от высоты и формы барьера вдоль нежесткой координаты, от механизма прохождения этого барьера и т. д.). В зависимости от соотношения между характеристическими временами этих движений и характеристическими временами различных методов измерения (для некоторых физических методов характеристические времена приведены в табл. 6.5) и различных элементарных процессов, структурная нежесткость должна отчетливо проявляться в одних методах измерений и элементарных химических реакциях и менее отчетливо или вообще не проявляться в других. Принято также полагать, что в случае структурной нежесткости «невозможно разделить парные взаимодействия атомов на связывающие и несвязывающие, а понятия об единичных валентностях и отдельных химических связях теряют смысл».

Некоторым образом сходная ситуация имеет место для так называемых «смешанновалентных» соединений, когда возможен быстрый

¹ Даже в рядах родственных соединений, если эти данные получены при разных температурах.

перескок электронов с одного атома металла на другой и когда характеристичное время метода наблюдения является условием, определяющим успех идентификации электронного состояния. В. И. Минкин и соавт. считают, что для комплексных соединений встречается *электронная нежесткость*, при которой возможно образование нескольких конформаций, между которыми имеют место низкие энергетические барьеры и структура способна *флуктуировать*. При этом волновая функция таких систем в адиабатическом приближении представляется как вибронная суперпозиция всех вырожденных электронных состояний, а вклад отдельных состояний зависит от энергии колебательных состояний. Иначе говоря, здесь важнейшим фактором, определяющим геометрию комплекса, является температура.

«Стереохимическая нежесткость» известна для комплексных соединений, центральные атомы которых имеют КЧ 3, 5, 7, 8 и 9. Осцилляция геометрии в них совершается путем перемещения одинаковых ядер. В случае, когда длительность процесса соизмерима со временем, необходимым для экспериментального исследования, или меньше его, обычные методы не позволяют установить точечную группу симметрии соответствующих координационных полиэдров, как для жесткой системы. Классическим примером здесь являются молекулы типа $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$. Вращение групп CH_3 происходит с такой частотой, что с помощью экспериментальных методов, у которых время наблюдения превышает 10^{-13} сек (см. табл. 6.4), можно получить сведения лишь о динамической модели молекулы; симметрия молекулы $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ не относится ни к точечной группе D_{3h} (заслоненная конформация), ни к группе D_{3d} (заторможенная конформация) и определяется возмущениями положений и спинов одинаковых ядер (Longuet-Higgins Н. С., 1963).

Хорошей иллюстрацией подобных процессов является так называемое псевдовращение Берри, когда тригонально-бипирамидальная конфигурация (ТБП) комплекса состава ML_5 переходит в квадратно-пирамидальную (КП), которая оказывается также неустойчивой и преобразуется обратно (рис. 6.8).

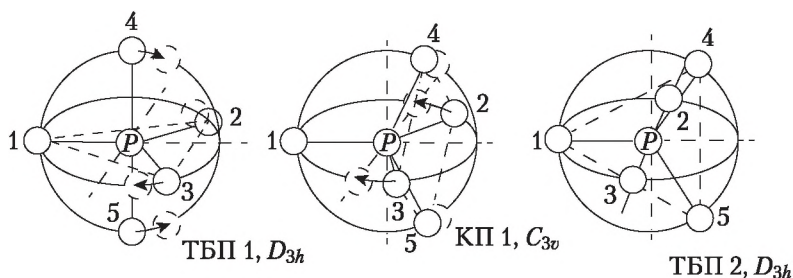


Рис. 6.8. Преобразование тригонально бипирамидальной конфигурации в квадратную пирамиду $[sp^3d_z^2 \rightleftharpoons sp^3d_{x^2-y^2}]$ в процессе псевдовращения Берри

Например, цианидный комплексный анион $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ в водных растворах при комнатной температуре чрезвычайно быстро изомеризуется, но при выделении из раствора «замораживается» либо та, либо другая конфигурация аниона в зависимости от природы катиона и соответственно типа образующейся кристаллической решетки.

Этот процесс не единичен. Так, еще в 1967 г. по данным колебательной спектроскопии были оценены барьеры псевдовращения для более 40 пирамидальных молекул XY_3 ¹. Известны: так называемое турникетное кручение, кручение Бейлара, а также множество перегруппировок. Так описано несколько четырехкоординационных комплексов Ni^{II} , которые в разных спиновых состояниях дают либо плоскую (*LS*), либо тетраэдрическую (*HS*) геометрию (механизм изомеризации подобных объектов показан на рис. 6.9). Так, близкие по энергии изомеры известны для $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{Br}_2]$. Для комплекса $[\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{Me})_2\text{Br}_2]$ геометрия комплекса зависит от растворителя, из которого соединение кристаллизуется: из *n*-бутанола выделяется высокоспиновый тетраэдрический комплекс ($\mu = 3,20$ М. Б.) зеленого цвета, а из бензола — красный плоский и диамагнитный комплекс того же состава.

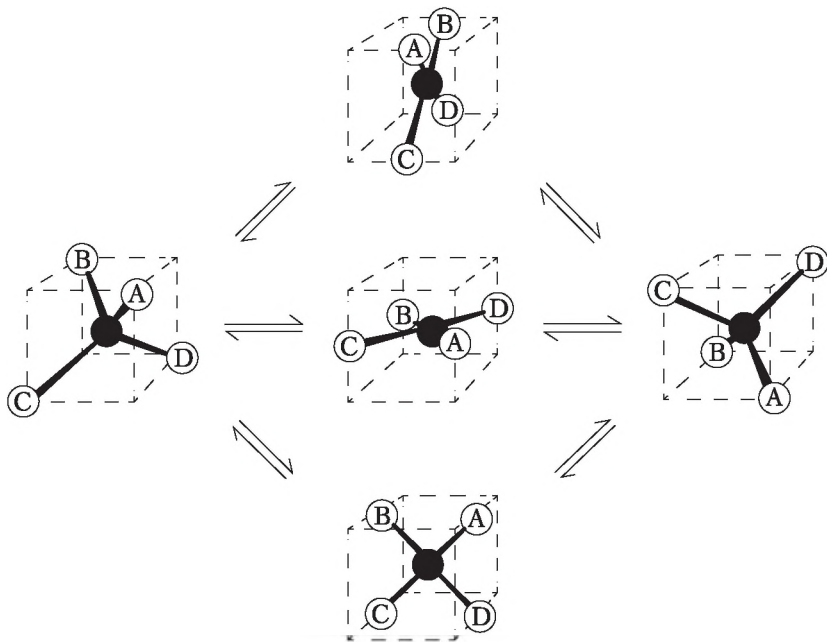


Рис. 6.9. Изомеризация тетрагональной конфигурации

Чаркин и Болдырев, в частности, отмечают, что для ряда пентакоординационных соединений Si, P, S и их аналогов, а также некоторых пентакоординационных комплексов переходных металлов

¹ Koepl G. W., Sagatys D. S., Krishnamurthy G. S., Miller S. I. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89 (14). P. 3396.

типична склонность к внутримолекулярному обмену и перегруппировкам при малых $E_{\text{воб}}$. Для первых часто наблюдается быстрый обмен экваториальных и аксиальных лигандов по механизму псевдовращения или турникетного вращения; для комплексов типа MAlF_4 , MReO_4 , MPF_6 и т. п., содержащих катионы щелочного металла и высокосимметричные анионы типа $[\text{MX}_{k+1}]^-$, связанные преимущественно ионными силами, возможна легкая миграция катиона вокруг аниона. Для гидридов легких элементов и карбокатионов характерна миграция протонов. Для бороводородов фиксируется миграция анионов H^- , а для карборанов и олигомеров галогенидов щелочных металлов — «каркасная» нежесткость, проявляющаяся не только в смещениях отдельных фрагментов молекулы от исходного положения, но в полной перестройке всей ядерной конфигурации молекулы в целом. В циклических углеводородах типа $\text{C}_5\text{H}_5\text{SnH}_3$ функциональные группы типа SnH_3 могут мигрировать по всему кольцу от одного атома углерода к другому и т. д.

Структурная нежесткость весьма распространена. Так, например этот эффект ожидается в гексагидроксокомплексе родия (V) состава $\text{Rh}(\text{OH})_6^1$. Для него выполнено кластерное моделирование строения аниона. При этом установлено, что в гомогенной среде могут существовать только полностью несимметричные структурные фрагменты (оценки в приближении Хартри — Фока и с учетом корреляции) (симметрия C_1). В работе описаны устойчивые конфигурации системы и найдены переходные состояния, в том числе симметрично эквивалентные. Построены пути реакции, соединяющие локальные минимумы. Минимальная высота энергетического барьера — 14,6 Дж/моль — что вполне допускает тепловую миграцию и процесс изомеризации, который можно отнести к «шестереночному» механизму, при котором часть гидроксильных групп поворачиваются с одновременной релаксацией позиций остальных ОН-групп. Этот процесс можно описать цепочкой переходов, изображенной на рис. 6.10.

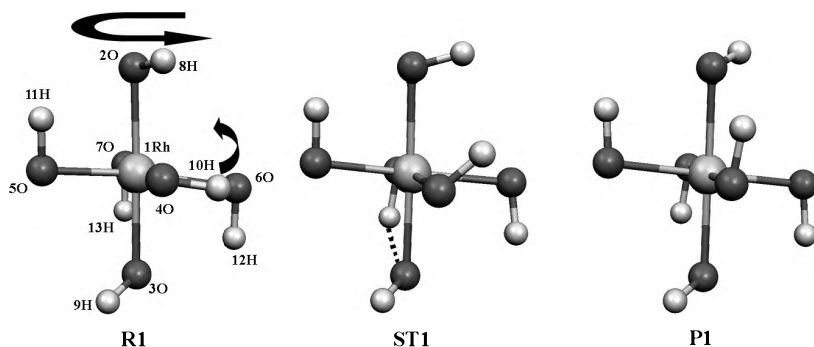


Рис. 6.10. Схема последовательных превращений в анионе

¹ Ермилов А. Ю., Авдей А. В., Долженко В. Д., Киселев Ю. М. // *Mendeleev Commun.* 2004. № 2.

Описывая геометрию нежестких координационных соединений, нельзя не упомянуть яркое достижение последних лет, которое послужило базой для дальнейшего развертывания широких исследований, а именно: прямое наблюдение последовательной ядерной динамики в процессах диссоциации (на примере простых молекул типа CS_2) с динамикой атомного остова (и соответствующих координационных полиэдров) в условиях газовой электронографии, работающей в режиме временного разрешения (time-resolved experiments). Из этого следует общий вывод: необходимо признать *ограниченность статических ситуаций в геометрии комплексов, а в зависимости от времени, необходимого на релаксацию исходной геометрии в результате движения всей связанной системы атомов, различными физическими методами мы можем наблюдать некую обобщенную картину, которую и принимаем за координационный полиэдр.*

* * * * *

Подводя общие итоги темы, заметим, что геометрическое строение комплексов является одной из наиболее важных и интересных для координационной химии характеристик вещества. После нахождения строения (структуры) на этом обычно и останавливаются (судят о строении по данным спектроскопических и дифракционных экспериментов), а в дальнейшем, опираясь на координаты атомов (во внутренней системе координат комплекса), высказывают гипотезы, чаще всего, об ионности и ковалентности выбранных (по какому-то критерию) связей и далее делают выводы о закономерностях в ряду изучаемых соединений. Отметим, что определение структуры (или геометрического строения) комплекса — только первая стадия исследования, за которой непременно должно следовать определение распределения электронной плотности (с применением соответствующих экспериментальных и расчетных подходов) и установление влияния такового на физические свойства и реакционную способность комплекса в интересующих химиков процессах.

Безусловно, такие полномасштабные исследования могут принести большую пользу при изучении кристаллов комплексных соединений. Это прямо следует, например, из работы К. Курки-Суонио, опубликованной в 1996 г.¹ в юбилейном сборнике трудов, посвященном 75-летию академика Б. К. Вайнштейна. Очевидно также, что подобные исследования важны и при анализе проблемы устойчивости комплексных соединений, существующих не только в газовой или жидкой, но и в твердой фазе.

¹ Курки-Суонио К. Альтернативная философия зарядовой плотности // Структурные исследования кристаллов. (Сер. Проблемы современной кристаллографии). М.: Наука. Физматлит, 1996. С. 46—64.

6.8. Карты распределения электронной плотности

Из экспериментальных данных по рентгеновской и нейтронной дифракции, а, кроме того, из неэмпирических расчетов можно получить важное свойство молекулы — полное распределение электронной плотности (ЭП) $\rho(\vec{r})$ атома или молекулы. Его можно определить, если известны МО и волновые функции молекулы, так как энергия молекулы является функционалом от $\rho(\vec{r})$. Другими словами, физические и химические свойства молекулы связаны с $\rho(\vec{r})$, а $\rho(\vec{r})$ представляется хорошей точкой отсчета при обсуждении природы химической связи.

Теоретическая процедура получения соответствующих сечений, или так называемых карт, и их анализа была разработана Р. Бейдером с соотр. еще в 1970-е гг. С одной стороны, заманчивой выглядит попытка установления электронного строения молекул (в том числе и координационных) с использованием таких карт, поскольку возможен не только чисто теоретический подход к их расчету, но и возможно проведение рентгеновского дифракционного эксперимента. Однако при попытках составления соответствующих карт имеется серьезная опасность — принять наблюдаемое за действительное¹.

По Бейдеру² $\text{ЭП} \equiv \rho(\vec{r})$ — это физическая величина, имеющая некоторое значение в каждой точке скалярного поля трехмерного пространства. Структура поля поддается анализу при рассмотрении так называемых векторов градиента ЭП — $\nabla\rho(\vec{r})$, где $\nabla\rho$ — оператор вида

$$\nabla\rho = \frac{\partial\rho}{\partial x} + \frac{j\partial\rho}{\partial y} + \frac{k\partial\rho}{\partial z}. \quad (6.4)$$

Векторные поля удобно описывать силовыми линиями. Изображение $\nabla\rho(\vec{r})$ позволяет визуализировать соответствующую картину распределений ЭП.

Для всех топологических особенностей $\rho(\vec{r})$ (максимум, минимум, седловая точка) в пространстве (критические точки) первая производная $\rho(\vec{r})$ равна нулю. Иначе говоря, в каждой такой точке, обозначаемой вектором \vec{r}_c , $\nabla\rho(\vec{r}_c) = 0$. Имеет ли функция максимум или минимум в точке экстремума, определяется знаком ее второй производной или кривизной в этой точке. При произвольном выборе координатных осей для определения кривизны ρ в точке про-

¹ Известны прецеденты, когда на картах распределения ЭП якобы обнаруживали «неподеленные» электронные пары.

² Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория / пер. под ред. М. Ю. Антипина и В. Г. Цирельсона. М., Мир, 2001.

странства необходимо рассмотреть девять вторых производных вида $\partial^2 \rho / \partial x \partial y$, определяющих матрицу размерностью 3×3 , называемую гесссианом (матрица Гессе) электронной плотности. Эта операция эквивалентна задаче на собственные значения, решение которой состоит в нахождении поворота координатных осей к такой новой координатной системе, в которой все недиагональные элементы (вторые частные производные ρ) обращаются в нуль. След матрицы Гессе, т. е. сумма ее диагональных элементов, инвариантен по отношению к вращению системы координат. Таким образом, величина $\nabla^2 \rho$, называемая лапласианом электронной плотности ρ ,

$$\nabla^2 \rho = \nabla \cdot \nabla \rho = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}, \quad (6.5)$$

инвариантна выбору координатных осей. Главные оси и соответствующие им величины кривизны в критической точке ρ могут быть найдены (как собственные векторы и соответствующие собственные значения) диагонализацией матрицы Гессе $\nabla \rho(\vec{r}_c)$.

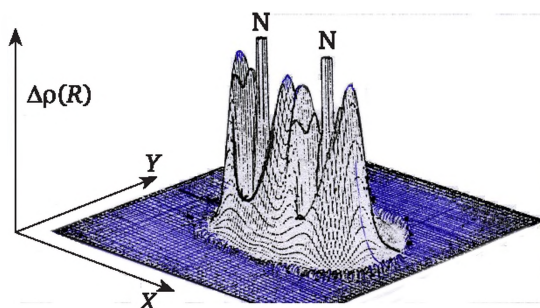


Рис. 6.11. Контурная диаграмма распределения электронной плотности $\Delta \rho(R)$ для молекулы азота

В распределении ЭП различаются локальные максимумы и минимумы и соответствующие экстремумы в распределении лапласиана ЭП. На рис. 6.11 к примеру показана расчетная картина распределения электронной плотности $\rho(\vec{r})$ молекулы N_2 на плоскости ядер N. Вблизи ядер $\rho(\vec{r})$ принимает максимальное значение, а по направлению от ядра $\rho(\vec{r})$ убывает (причем экспоненциально). В области между двумя атомами N поведение $\rho(\vec{r})$ различно. Вдоль межъядерной линии $\rho(\vec{r})$ сначала уменьшается, достигая минимума, а затем снова возрастает. В минимуме значение $\rho(\vec{r})$ все еще отлично от нуля, так как $\rho(\vec{r})$ в этой точке (так же, как и во всех других точках вдоль межъядерной линии связи) максимальна в направлении, перпендикулярном к молекулярной оси. Однако оболочечная структура атома в трехмерном распределении ЭП не проявляется. Оболочки атома проявляются в радиальной функции распределения. Функция радиального распределения представляет собой веро-

ятность нахождения электронного заряда в бесконечно малом объеме, лежащем между двумя concentрическими сферами радиуса r и $r + dr$.

В ЭП заложена структурная информация, которая является определяющей для связанного с ней поля вектора градиента. Единственные локальные максимумы в распределении плотности многоэлектронной системы встречаются в позициях ядер. Это придает ядру роль точки притяжения в векторном поле градиента ЭП. Последнее может использоваться для картографии элементов молекулярной структуры.

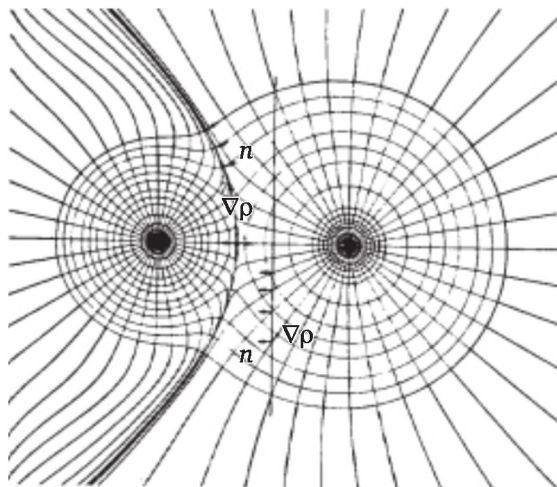


Рис. 6.12. Контурное представление траекторий градиента электронной плотности для молекулы хлорида натрия [Р. Бейдер]

Векторное поле градиента ЭП может быть изображено серией траекторий (градиентных линий), создаваемых вектором $\nabla\rho$.

Например, на рис. 6.12 показана диаграмма ЭП двухатомной молекулы NaCl, построенная для иллюстрации следующих общих свойств.

1. Так как вектор градиента указывает направление ее наибольшего увеличения, траектории $\nabla\rho$ перпендикулярны контурным линиям ρ .
2. Вектор $\nabla\rho(\vec{r})$ направлен по касательной к траектории в каждой точке \vec{r} .
3. Каждая траектория начинается или заканчивается в точке, где $\nabla\rho(\vec{r})$ равно нулю, т. е. в критической точке ρ .
4. Траектории не могут пересекаться, поскольку $\nabla\rho(\vec{r})$ определяет только одно направление в каждой точке \vec{r} .

Можно наблюдать, что электронная плотность распределяется в обеих частях молекулы сферически симметрично. Искажение ρ

наблюдается исключительно на границе заряженных частей молекулы. Примерно то же можно заметить и в случае серии молекул с разными лигандами на примере LiF, LiO и LiH (рис. 6.13).

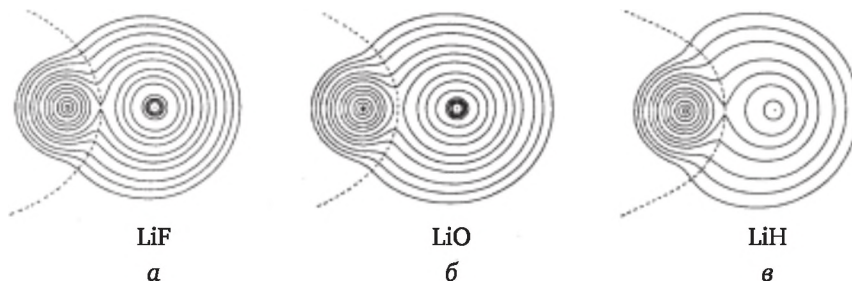


Рис. 6.13. Контурные карты плотности заряда в молекулах LiX (X = F⁻, O²⁻, H⁻)

Заметим, что в этих молекулах распределение ЭП в области атома Li дает почти одинаковую картину, несмотря на различную природу соседних атомов. Полный заряд атома Li [получен интегрированием $\rho(r)$ по атомному бассейну, что дает среднее число электронов, с последующим вычитанием заряда ядра] почти одинаков во всех трех случаях, а небольшие наблюдаемые различия могут быть легко объяснены уменьшением электроотрицательности лиганда $F > O > H$.

Бейдер показал, что (1) полная энергия молекулы может быть представлена суммой энергий отдельных атомов, а (2) средняя потенциальная энергия атома определяется как средняя энергия действующих на этот атом сил, причем каждый атом системы вносит аддитивный вклад в среднее свойства системы. Напомним, что принцип аддитивности энергии – стандартный подход в классической теории химического строения (см. соответствующий раздел в теме 3), причем вклады атомов, аддитивные в каждой системе, при переходе от одной системы к другой переносимы (трансферабельны) с удовлетворительной точностью. Из этого существуют интересные следствия, касающиеся устойчивости прогнозируемых соединений и прогноза характера химической связи.

Так, на рис. 6.14 показана расчетная профильная диаграмма возбужденного состояния $X^1\Sigma^+$ иона NeF^+ . Видно, что электронная плотность передается от Ne к F. Она накапливается в связывающей и разрыхляющей областях F. Как следствие, отрицательный заряд, располагающийся на $2p$ или $1s$ орбиталях (они не включаются в перенос заряда от Ne к F), между ядрами Ne и F сжимается, но становится более диффузным на F-ядрах. Некоторый заряд может также передаваться с F на Ne путем обратного донирования.

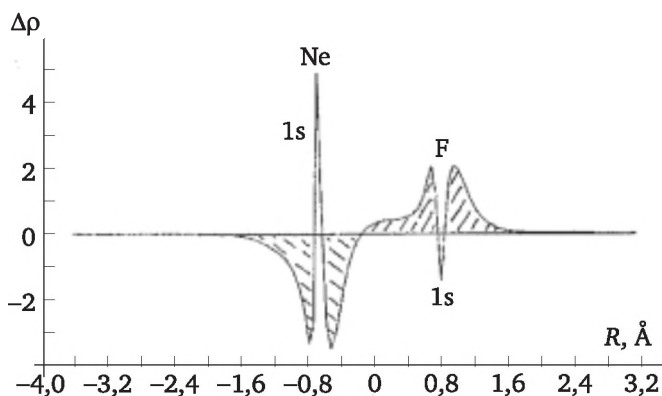


Рис. 6.14. Контурная диаграмма распределения электронной плотности для иона NeF^+

Итак, в гипотетическом ионе NeF^+ должна существовать слабая ковалентная связь, о чем свидетельствует малая величина переноса электронной плотности. Остается только попытаться реализовать это заключение в эксперименте. Не исключено, что в данном случае может использоваться процедура лучевой обработки (γ , n^0 , p^+), причем обнадеживает то, что известна высокая подвижность атомов фтора при температуре 5—30 К [С. Ридель, 2008].

Контрольные вопросы и задания

1. Опишите стереохимические следствия эффектов Яна — Теллера.
2. Сформулируйте теорему Яна — Теллера. Приведите примеры действия эффекта Яна — Теллера.
3. Каковы основные положения представлений Киперта и метода молекулярной динамики?
4. Какие факторы влияют на строение координационных полиэдров? Приведите соответствующие примеры.
5. Какие комплексы являются стереохимически нежесткими? В чем проявляется структурная нежесткость?

Упражнения

6.1. Как должно проявляться действие эффекта Ян-Теллера в $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$?

6.2. Эффект Яна-Теллера первого порядка является одной из причин искажения симметричного координационного полиэдра *монолигандных* комплексов в том случае, когда имеют место электронные конфигурации центральных ионов d^9 и d^4 (при O_h симметрии). Для таких электронных конфигураций ионов Cu^{2+} и Mn^{3+} основное электронное состояние дважды вырождено. Оцените возможность проявления этого эффекта для тетраэдрических комплексов с теми же центральными ионами.

6.3. Для комплексов типа ML_6 с центральными ионами Cu^{2+} и Mn^{3+} часто реализуется симметрия D_{4h} . Возможно ли дальнейшее понижение симметрии за счет эффекта Яна-Теллера первого порядка? В каких случаях можно предположить наличие того же эффекта, если основное электронное состояние центрального иона трижды вырождено?

6.4. Стерические препятствия могут быть обусловлены различной направленностью связей акцептор-донор и связями в лиганде. Иначе говоря, комплекс обладает максимальной прочностью, если перекрывание связывающих орбиталей металла и лиганда не претерпевают существенной деформации. Если же стереометрии связей металла и лиганда не совпадают, то комплекс характеризуется пониженной прочностью. Это часто проявляется в электронных спектрах переноса заряда типа металл-лиганд (ПЗЛМ), когда интенсивность соответствующего перехода понижается в несколько раз по сравнению с ожидаемой. Так, в дикислородном гидроксокомплексе платины(IV), существующем в щелочной среде, коэффициент экстинкции полосы ПЗЛМ составляет $\epsilon \approx 5 \cdot 10^2$ л/моль·см, тогда как для такого рода полос поглощения ожидается $\epsilon \approx 1 \cdot (10^3 \div 10^5)$ л/моль·см.

Попытайтесь из общих соображений рассмотреть тенденции влияния различий в стереохимии ц. а. и аддендов на устойчивость следующих комплексов¹: (1) $[MnEn_2]^{2+}$, $[Mn(trien)]^{2+}$, (2) $[FeEn_2]^{2+}$, $[Fe(trien)]^{2+}$, $[Fe(tate)]^{2+}$ (в этих случаях предполагаются плоские полиэдры); (3) $[CoEn_2]^{2+}$, $[Co(trien)]^{2+}$, $[Co(tate)]^{2+}$ (координационные полиэдры — тетраэдры).

6.5. В соответствии с концепцией Кинга² самостоятельно соотнесите тип гибридизации с формой координационного полиэдра.

6.6. Как определяется термин «валентные атомные орбитали»?

6.7. Опишите концепцию координационного полиэдра, запрещенного по симметрии.

¹ Здесь *trien* — триэтиленetetрамин; *tate* — триаминтриэтиламин.

² *King R. B.* // *Theor. Chim. Acta.* 1984. V. 64. P. 453; *King R. B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1969. V. 91. P. 7211; *King R.B.* // *J. Chem. Educ.* 1996. V. 73. P. 993.

Тема 7

УСТОЙЧИВОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Вопрос об устойчивости химических соединений — еще один из ключевых в химии, в том числе и координационной. Признаны два типа критериев стабильности соединений — термодинамические и кинетические. В качестве термодинамических критериев обычно используют энтальпии, энтропии и потенциалы Гиббса, давление пара диссоциации или разложения, а также константы устойчивости, электродные потенциалы и т. д. Кроме того, используют и такие кинетические характеристики, как энергии активации, константы скорости (часто говорят о лабильных и инертных комплексах), а для твердых соединений — температуры максимального развития реакции разложения, определяемые по результатам неизотермических экспериментов.

Проблема лабильности — инертности комплексов обсуждается в другом месте. Отметим только, что комплекс обычно относят к лабильным, если при комнатной температуре превращения комплекса протекает за время смешения реагентов ($\tau_{1/2} \sim 1$ мин). Если же превращение протекает с измеримой скоростью и $\tau_{1/2} \geq 1$ мин., то говорят об инертности комплекса или системы в целом. Например, константа скорости (k) изотопного обмена молекул воды во внутренней координационной сфере для инертного комплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ составляет $k = 3,3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, а для лабильного $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $k = 5 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$.

Чаще всего рассматривают два типа процессов, относящихся к образованию или разложению соединений. Об устойчивости также судят по косвенным признакам: преимущественно, по межъядерным расстояниям, изменяющимся в рядах однотипных соединений, а также в случае необходимости привлекают и другие параметры, в той или иной мере способные охарактеризовать устойчивость.

В теоретической химии соединение считается способным к существованию (т. е. устойчивым к распаду на элементы), если ему отвечает глобальный минимум на поверхности потенциальной энергии, и нестабильным, если таковой отсутствует.

Подчеркнем, что проблема устойчивости является конкретной, так как термины «устойчивость» или «стабильность» относятся к вполне определенным процессам (к распаду на простые вещества,

к разложению «с отщеплением лиганда», к распаду сложного вещества на бинарные соединения и т. д.).

Существует, по меньшей мере, два подхода к выводу заключений об устойчивости — их можно назвать прямым и косвенным. Первый заключается в получении численных значений энергий, энтальпий, энтропий, давлений пара и прочих констант и с их помощью в конструировании соответствующих гипотез. Второй предполагает рассмотрение свойств (например, спектроскопических), которые можно отнести к тому или иному виду устойчивости, в рядах соединений, когда перечисленные характеристики стабильности непосредственно получить не представляется возможным.

Вопросы, связанные с геометрией координационных полиэдров в целом, а, в частности факторы, определяющие наиболее характерные для данного иона в данном гомологическом ряду комплексов координационные числа, обязательно влияющие на стабильность указанных полиэдров, обсуждались в теме 3. Здесь рассматриваются другие аспекты проблемы устойчивости координационных соединений:

- константы устойчивости, определяемые по данным о комплексообразовании в растворах;
- некоторые закономерности в устойчивости комплексных соединений;
- влияние на устойчивость твердых комплексных соединений внешнесферных катионов.

7.1. Комплексные соединения в растворах

Систематические исследования устойчивости комплексных соединений, существующих в растворах, начались примерно с 1940 г., когда появились фундаментальные работы Я. Бьеррума, в которых впервые были описаны основные подходы к проблеме констант устойчивости указанных соединений.

Отметим большую роль скандинавских химиков (Я. Бьеррум, Л. Силлен, Г. Шварценбах и др.¹), особенно в начальный период исследований констант устойчивости, заложивших базу для успешного решения проблем стабильности в растворах. Обширные систематические исследования комплексообразования были поставлены в Англии, США и СССР (Л. А. Чугаев, А. А. Гринберг, И. И. Черняев, К. Б. Яцимирский, А. К. Бабко, В. П. Васильев, И. П. Алимарин,

¹ Классические работы: *Sillen L. G.*, // *J. Inorg Nucl. Chem.* 1958. N 8 (176); *Bjerrum J.*, *Schwarzenbach G.*, *Sillen L.* // *Stability Constants of Metal-ion Complexes. Part I (Organic Ligands)*; *Part II (Inorganic Ligands and Solubility Products)*, Chem. Soc, London, 1957, 1958.

И. В. Тананаев, В. И. Спицын, в последние годы Ю. А. Золотов и др.), где было затрачено много усилий на изучение химии комплексных соединений платиновых и других переходных металлов.

Несколько позже началось систематическое изучение комплексообразования в солевых расплавах, правда, на ином по сравнению с растворным методическом основании. В нашей стране существенный вклад в «расплавную» химию комплексов переходных элементов внесли сотрудники К. Б. Яцимирского, в частности С. В. Волков.

О стабильности координационных соединений в растворах обычно судят по так называемым константам устойчивости.

Устойчивость комплексов выражается константами равновесия реакций образования; их и называют *константами устойчивости* (константы равновесия реакций диссоциации называют *константами нестойкости*).

Для комплексных соединений постулируется *гипотеза о ступенчатом комплексообразовании*¹, хотя наличие отдельных стадий в каждом конкретном случае приходится доказывать, как, впрочем, и *равновесность* рассматриваемых процессов.

Различают ступенчатые константы K_n (для отдельных n ступеней) и полные константы устойчивости β_n .

Обозначения констант устойчивости и их названия в старых пособиях могут не совпадать с принятыми в настоящее время. Я. Бьеррум² ступенчатые константы записывались как k_n , а суммарные (полные) как K_n . С 1958 г. ступенчатые (индивидуальные) константы образования пишут как K_1, K_2, \dots, K_N , а полные (суммарные) константы — как $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N$.

Используя закон действующих масс для обратимой химической реакции



при постоянных температуре и давлении получаем константу K

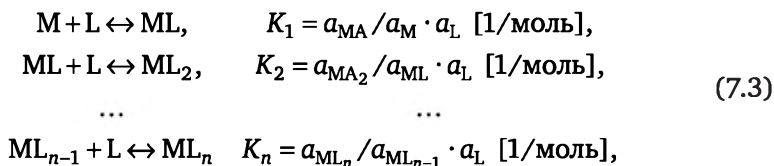
$$K = (a_C^c a_D^d) / (a_A^a a_B^b), \quad (7.2)$$

где a, b, c, d — стехиометрические коэффициенты; a_A, a_B, a_C и a_D — активности исходных веществ А и В и продуктов реакции С и D), величина которой определяет направление реакции и глубину ее протекания.

¹ Г. Шлефер относит выдвижение этой гипотезы к 1902 г. и называет ее «принципом».

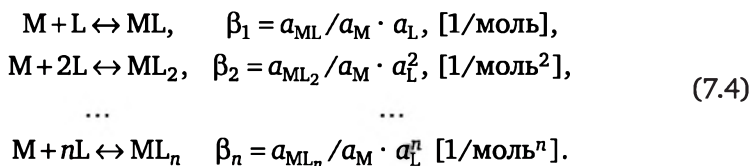
² Бьеррум Я. Образование амминов металлов в водном растворе. М. : Иностранная литература, 1961.

При образовании комплекса ML_n (где M — комплексообразователь, L — лиганд) в системе сосуществуют соединения, образованию которых отвечают следующие равновесия и соответствующие константы:



где a_{MLx} — активности.

Образование комплексов ML_n может быть описано также с помощью полных констант устойчивости β_n :



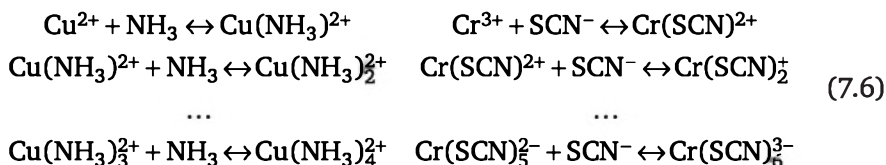
Величины β_n и K_n связаны между собой уравнением

$$\beta_N = K_1 K_2 \dots K_N = \prod_{j=1}^N K_j. \quad (7.5)$$

Гипотезу о ступенчатости обычно распространяют и на процессы образования (диссоциации) в случае других классов соединений. Это в первую очередь относится к многоосновным кислотам (кислотно-основные равновесия) и к окислительно-восстановительным системам¹.

Различия здесь заключаются в том, что в кислотно-основных равновесиях промежуточные соединения часто присутствуют в ощутимых концентрациях (что во многих случаях позволяет считать ступенчатость доказанным фактом), тогда как в редокс-системах это наблюдается очень редко из-за короткого времени переноса электрона (порядка 10^{-15} с) и частой нестабильности промежуточных соединений.

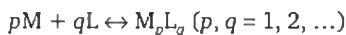
Промежуточные комплексы, отвечающие разным ступеням процесса образования, можно зафиксировать различными методами. Так, например, для аммиакатов и роданидов меди спектрофотометрически и потенциометрически фиксируются следующие равновесия:



¹ Я. Бьеррум здесь приводил пример обратимого двухступенчатого окисления органических аминов.

Записывая в уравнении реакции свободный ион M^{n+} , обычно имеют в виду аква- (или, в общем случае, сольватный) комплекс металла, а введение во внутреннюю координационную сферу лиганда означает замену соответствующего числа молекул растворителя (если, конечно, при это не происходит изменения КЧ центрального атома). Обычно координированные молекулы растворителя (в случае водных растворов — координированные молекулы воды) опускают, если в этом нет прямой необходимости. Это оправдывают тем, что растворитель, как правило, присутствует в таком большом избытке по отношению к растворенным веществам, что его активность остается практически постоянной во всех опытах.

Для реакций образования многоядерных комплексов



имеют место соответствующие константы

$$\beta_{p,q} = a_{M_pL_q} / a_M^p \times a_L^q. \quad (7.7)$$

Описание процесса комплексообразования, а также и возможных равновесий усложняется в том случае, когда лиганд может занимать несколько координационных мест (например, ЭДТА), а также может связывать несколько ионов металла или присоединять «протоны» H^+ . Здесь различают по крайней мере три типа комплексов общего состава $M_yH_jZ_i$.

1. Одноядерные водородсодержащие комплексы MHZ , MHZ_2 , MHZ_3 , ...; MH_2Z , MH_2Z_2 , MH_2Z_3 ; ... и т. д.

2. Многоядерные комплексы M_2Z , M_2Z_2 , M_2Z_3 , ...; M_3Z , M_3Z_2 , M_3Z_3 ; ... и т. д.

3. Многоядерные водородсодержащие комплексы M_2HZ , M_2HZ_2 , M_2HZ_3 , ...; M_2H_2Z , $M_2H_2Z_2$; ... и т. д.

Имеют место три типа ступенчатых констант образования, записанных в концентрационной форме:

$$K_i^Z = [M_yH_jZ_i] / \{ [M_yH_jZ_{i-1}] \cdot [Z] \} [\text{моль}^{-1} \cdot \text{л}] \quad (7.8)$$

$$K_j^H = [M_yH_jZ_i] / \{ [M_yH_{j-1}Z_i] \cdot [H] \} [\text{моль}^{-1} \cdot \text{л}] \quad (7.9)$$

$$K_y^M = [M_yH_jZ_i] / \{ [M_{y-1}H_jZ_i] \cdot [Z] \} [\text{моль}^{-1} \cdot \text{л}] \quad (7.10)$$

(квадратными скобками показаны концентрации). Каждая из этих констант отвечает процессу присоединения частицы, указанной в верхнем индексе, к соответствующему остатку, причем полные константы образования выглядят следующим образом:

$$\beta_i^Z = K_1^Z \cdot K_2^Z \dots K_N^Z = \prod_{n=1}^N K_n^Z = [M_yH_jZ_i] / \{ [M_yH_j] \cdot [Z]^i \} [\text{моль}^{-i} \cdot \text{л}^i] \quad (7.11)$$

$$\beta_j^H = K_1^H \cdot K_2^H \dots K_j^H = \prod_{j=1}^j K_j^H = [M_yH_jZ_i] / \{ [M_yZ_i] \cdot [H]^j \} [\text{моль}^{-j} \cdot \text{л}^j] \quad (7.12)$$

$$\beta_p^M = K_1^M \cdot K_2^M \dots K_p^M = \prod_{p=1}^p K_p^M = [M_yH_jZ_i] / \{ [Z_iH_j] \cdot [M]^p \} [\text{моль}^{-p} \cdot \text{л}^p] \quad (7.13)$$

хотя чаще всего рассчитывают полную константу $\beta_{M_yH_jZ_i}$.

Обращаем внимание, что техника использования констант устойчивости широко распространена, в особенности в аналитической химии. Там же введено понятие об условных константах устойчивости (проиллюстрировано в соответствующих упражнениях к настоящей теме).

7.2. Прямая и обратная задачи теории химических равновесий в растворе

Растворы и растворные системы в целом, несмотря на их кажущуюся простоту, а тем более в приложении к комплексным соединениям, представляют собой весьма сложные объекты. При смешении реагентов в растворах могут протекать, причем с разной скоростью, разнообразные процессы физической и химической природы: например, диффузия, тепловая конвекция, а также химические реакции.

Изучением равновесий комплексообразования начали заниматься очень давно. Однако «прорывным» этапом здесь явилось введение Я. Бьеррумом (1940-е гг.) так называемой *функции образования* (обозначается \bar{n}) и разработка приемов идентификации комплексов, существующих в растворе путем решения системы нелинейных алгебраических уравнений.

Функция образования (\bar{n}) представляет собой отношение концентраций лиганда, связанного в комплекс, к общей концентрации иона металла-комплексообразователя или среднее число лигандов, связанных с М. Можно показать, что

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N]}{[M] + [ML] + \dots + [ML_N]}. \quad (7.14)$$

Тогда

$$\bar{n} = \frac{K_1[L] + 2K_1K_2[L]^2 + \dots + NK_1K_2 \dots K_N[L]^N}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_1K_2 \dots K_N[L]^N}. \quad (7.15)$$

Очевидно, что для определения соответствующих констант необходимо решение системы уравнений типа (7.6). В настоящее время составление и решение подобных систем при определении констант устойчивости в случае сложных процессов образования комплексов является довольно тривиальным приемом. Я. Бьерруму и его последователям (И. Ледену, С. Фронеусу, Л. Нейману, Д. Юму, М. Янсену, К. Б. Яцимирскому и др.) в 1940—1960-е гг. приходилось искать упрощенные алгоритмы, прибегать к графическим методам, хотя в некоторых простых случаях (когда в растворе доминирует единственный комплекс, фиксирующийся, например, методом изо-

молярных серий) удавалось получить решения в виде соответствующих констант устойчивости и в аналитическом виде¹.

Шагом вперед явились работы А. М. Евсеева и соавт. (1988)², в которых были сформулированы некоторые общие положения теории химических равновесий, в частности, *прямая и обратная задачи для равновесий*, предложены уникальные алгоритмы расчета констант равновесия и определения числа комплексов, присутствующих в растворах.

Прежде всего, *компонентом* химической равновесной системы являются вещества, удовлетворяющие условиям независимости и полноты, причем:

(1) по Гиббсу число компонентов (n) равно $n = m - k$, где m — число молекулярных форм, а k — число реакций в системе;

(2) набор n компонентов составляет базис компонентов;

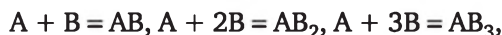
(3) существующие в системе молекулярные формы G_i для выбранного базиса компонентов могут быть заданы матрицей A , i -я строка которой определяет химический состав i -й молекулярной формы (G_i) в «единицах» базиса;

(4) компонентная стехиометрическая матрица A имеет размерность $m \times n$, а ее элементы a_{ij} определяют состав i -й молекулярной формы G_i относительно «единицы» j -того компонента базиса, причем

(5) элементы a_{ij} — стехиометрические коэффициенты форм G_i относительно компонентов j .

Пример

Для следующей равновесной системы



$m = 5, k = 3, n = 2$. В базисе содержатся исходные вещества (A, B) и наборы A, AB ; B, AB . Все существующие в системе молекулярные формы G_i задаются матрицей, которая имеет вид:

Молекулярная форма	G_i	A	B
G_1	A	1	0
G_2	B	0	1
G_3	AB	1	1
G_4	AB_2	1	2
G_5	AB_3	1	3

¹ См. например, пособие Математические вопросы исследования химических равновесий / Щербакова Э. С. [и др.]. Томск : Изд. Томского ун-та, 1978.

² Евсеев А. М., Николаева Л. С., Кирьянов Ю. А. Математическое моделирование химических равновесий // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. Вып. 5. С. 1153—1175. Кирьянов Ю. А. Канд. дисс. М. : МГУ, 1991.

Далее, равновесный состав системы должен удовлетворять:

- уравнениям закона действующих масс для молекулярных форм из n компонентов

$$x_i = K_i \prod_{j=1}^n x_j^{a_{ij}}, \quad 1 \leq i \leq n; \quad K_1 = \dots = K_n = 1 \quad (7.16)$$

(это уравнение представляет собой общую форму указанного закона);

- максимальному числу линейно-независимых стехиометрических уравнений закона сохранения вещества и заряда

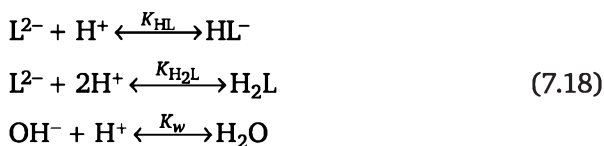
$$A^T x = b. \quad (7.17)$$

где x и b — векторы пространства компонентов.

7.2.1. «Прямая задача» химических равновесий

«Прямая задача» формулируется в следующей форме: *определить равновесный состав системы (x) по заданному вектору b , матрице A и определенному набору констант реакций K_1, \dots, K_n путем решения системы алгебраических уравнений (7.16), (7.17).*

Пример. Для двухосновной кислоты H_2L , диссоциация которой описывается следующими реакциями:



записать компонентную стехиометрическую матрицу A (в предположении, что активность воды постоянна).

Легко показать, что развернутое уравнение массового баланса с учетом закона действующих масс для системы (7.18) записывается в форме

$$\begin{aligned} x_1 + K_{HL} x_1 x_2 + 2K_{H_2L} x_1 x_2^2 - K_w x_1^{-1} &= b_1, \\ x_2 + K_{HL} x_1 x_2 + K_{H_2L} x_1 x_2^2 &= b_2, \end{aligned} \quad (7.19)$$

(x_1, x_2 — равновесные, а b_1, b_2 — исходные концентрации H^+ и L^{2-}).

Из указанной «прямой задачи» следует такая же «прямая» задача моделирования этой равновесной системы. При этом имеется в виду решение системы нелинейных алгебраических уравнений (типа 7.17) относительно вектора равновесных концентраций компонентов $x^T = ||x_1, x_2||$ при заданном векторе исходных концентраций $b^T = ||b_1, b_2||$ и известном наборе параметров системы — констант реакций K_{HL}, K_{H_2L}, K_w . Вектор x является решением «прямой» задачи.

Решение (в соответствии с описанным подходом) позволяет достаточно надежно установить равновесный состав системы, по кото-

рому может быть рассчитано любое измеряемое свойство системы, являющееся известной функцией состава, например $pH = -\lg [H^+] = -\lg x_1$.

В настоящее время, когда имеется подходящее компьютерное обеспечение, а математическая теория вопроса широко известна, поиск решений существенно облегчен.

7.2.2. «Обратная задача» химических равновесий

А. М. Евсеев и соавт. сформулировали и «обратную задачу» равновесий. Ее актуальность очевидна, так как (1) все реакции в гомогенных средах осуществляются одновременно и нельзя произвольно выделить для изучения только одну из них; (2) константы равновесия всех возможных стадий *a priori* неизвестны. Поэтому одновременно анализируются проявления всех параметров реакций K в виде некоторой зависимости наблюдаемой переменной y от контролируемых переменных b и ненаблюдаемых параметров K :

$$y = \eta(K, b). \quad (7.20)$$

Так как результаты наблюдений y — случайные величины, измененные с некоторой погрешностью, то описывается связь средних значений наблюдаемых величин с контролируруемыми переменными. Одновременно были разработаны и соответствующие математические модели и приемы, позволяющие определить константы равновесия, что при решении обратной задачи трудно разделить.

Математическая модель процесса представляется следующим образом:

$$E[y/b] = \eta(K, b), \quad (7.21)$$

$$D[y/b] = \sigma^2(b) \quad (7.22)$$

где $E[y/b]$ — математическое ожидание измеряемой величины в точке $b^T = ||b_1, \dots, b_n||$ из области допустимых переменных B , $b \in B \subset R^n$; R^n — евклидово пространство размерности n ; $D[y/b]$ — дисперсия случайной величины y в точке b ; K — вектор неизвестных параметров модели $K^T = ||K_1, \dots, K_n||$; $\eta(K, b)$ — известная функция векторов K и b , причем независимые переменные b считаются определенными достаточно точно.

Система уравнений в пространстве химических потенциалов компонентов u_j (при $V_i = V_j$, $i, j = 1, \dots, n$) представляется следующим образом:

$$\begin{aligned} e^{u_j} + \sum_{i=n+1}^m a_{ij} \exp\left(\theta_i + \sum_{l=1}^n a_{il} u_l\right) &= b_j \\ \theta_i &= \ln K_{n+i}, \\ \eta(\theta, b) &= F(u, b), \quad u^T = ||u_1, \dots, u_n||. \end{aligned} \quad (7.23)$$

Для гомогенных химических равновесий в водных растворах в качестве измеряемой величины удобно выбрать рН системы: $y = -\lg[H^+]$. Тогда $F(u, b) = -2,3u_2$, $u_2 = \ln[H^+]$. Если механизм химического равновесия известен, т. е. матрица A и функция $F(u, b)$ заданы, то задача сводится к определению оценок констант равновесий K по значениям наблюдаемого свойства системы y_i в экспериментальных точках b_i $i = 1, \dots, N$.

Обратная задача заключается в расчете констант равновесий модели (7.23) по значениям зависимой переменной y_i , измеренным в N экспериментальных точках вектора b_i , полагая, что вид стехиометрической матрицы A и функция связи $F(u, b)$ известны.

Решение задачи проводится статистическими методами, включая нелинейный метод наименьших квадратов с учетом установленных критериев, опираясь на которые можно судить о вероятности приближения к «истинным» значениям параметров при $N \rightarrow \infty$.

В настоящее время известно много расчетных приемов и математических программ, пригодных для расчета констант устойчивости комплексных соединений. Впервые подобная программа была составлена Л. Силленом, а в дальнейшем был разработан целый ряд достаточно эффективных вычислительных программ расчета равновесий. Модификация программ проводилась параллельно с разработкой способов решения соответствующих так называемых экстремальных задач (от приемов линеаризации, аппроксимации, интерполяции минимизируемой функции до сложных вычислительных методов этой функции, включая итерационные приемы достижения ее минимума)¹.

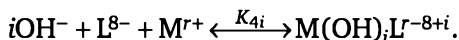
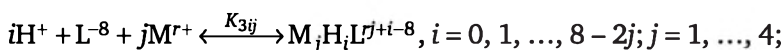
7.3. Константы устойчивости: математическое моделирование

В качестве примера приведем результаты определения равновесного состава в системе металл — $[H_8L]$ ($[H_8L]$ -2-оксипропилен-1,3-диамино-N,N,N',N'-тетраметилфосфоновая кислота) в водных растворах и расчета констант устойчивости соответствующих комплексов (Евсеев А. М., Николаева Л. С., Кирьянов Ю. А., 1988).

В растворе возможно существование широкого спектра молекулярных форм реагента с катионами металла (комплексы средние, протонированные, моноядерные, полиядерные, гидроксокомплексы):



¹ Сведения по константам устойчивости обобщены в базе данных IUPAC SC DB (<http://www.acadsoft.co.uk/>). Работами А. М. Евсеева и соавт. создан весьма эффективный комплекс вычислительных программ AUTOEQUIL, ориентированный на математическое описание водно-солевых равновесных систем как известного, так и неизвестного молекулярного состава, до сих пор не имеющий аналогов по надежности, точности и достоверности. Пример расчета величин β дается на с. 662.



На рис. 7.1 показано распределение серии молекулярных форм, рассчитанное по данным кислотно-основного титрования¹ $10^{-3}M$ H_8L (с потенциометрической фиксацией точки эквивалентности). Видно, что в растворе существует как минимум пять ионных форм (это: H_2L^{6-} , H_2L^{5-} , H_3L^{4-} , H_3L^{3-} , H_6L^{2-}), условиям доминирования которых отвечает то или иное значение концентрации титранта (x).

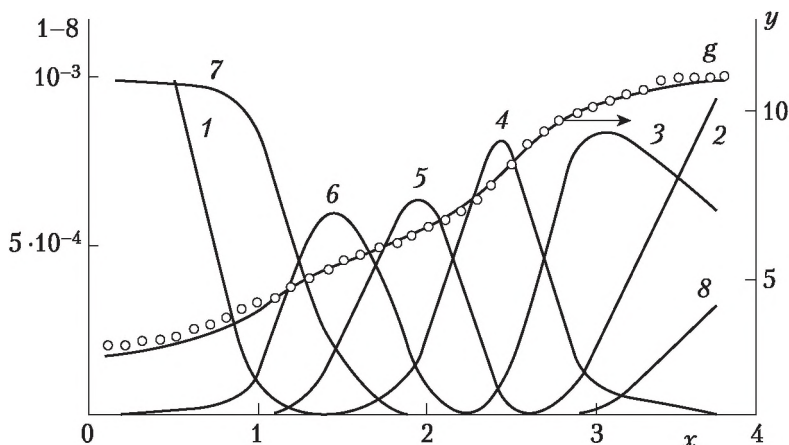


Рис. 7.1. Диаграмма распределения молекулярных форм в системе 2-оксипропилен-1,3-диамино-N, N', N', N'-тетраметиленфосфовая кислота (H_8L)— H_2O , ($10^{-3} M H_8L$):

1 — H^+ ; 2 — OH^- ; 3 — H_2L^{6-} ; 4 — H_3L^{5-} ;

5 — H_4L^{4-} ; 6 — H_5L^{3-} ; 7 — H_6L^{2-} ; 8 — L^{8-} .

$y = -\lg [H^+]$; x — ΔV (мл), точки — экспериментальные значения y

При добавлении ионов металла (например, Mn^{2+}) в эту сложную систему равновесий образуется серия комплексов, что видно из рис. 7.2, на котором показана диаграмма распределения молекулярных форм в системе H_8L — H_2O — $NaOH$ — $MnCl_2$.

Итак, при различных концентрациях титранта в растворе существуют разные комплексы, характеризующиеся разными ступенчатыми константами. Например при $x \approx 3,2$ в системе H_8L — H_2O — $NaOH$ — $MnCl_2$ доминирует комплекс состава $MnHL^{5-}$ ($\lg K = 21,9$), несмотря на то, что для него имеет место не самая высокая полная константа β .

¹ Возможно использование и других физико-химических методов, например, спектрофотометрии (см., например, статью Беззубова С. И., Долженко В. Д., Киселева Ю. М. // Журн. аналит. химии. 2011, Т. 67. С. 176)

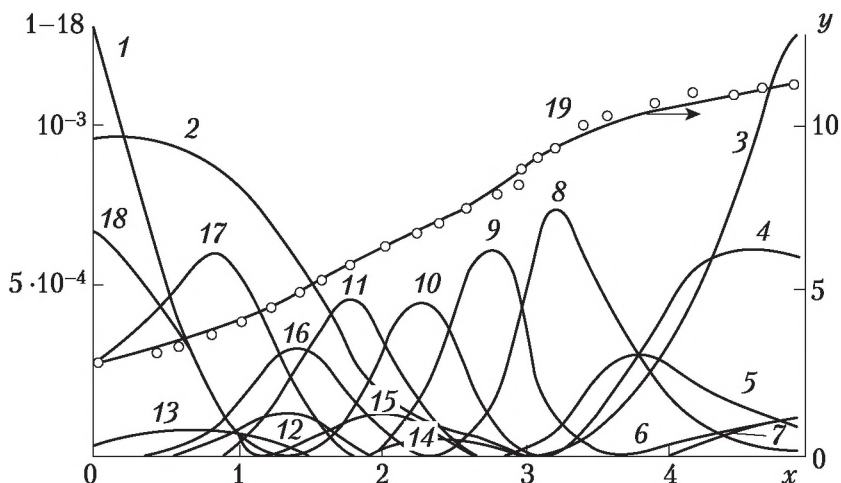


Рис. 7.2. Диаграмма распределения молекулярных форм

в системе $H_8L-H_2O-NaOH-MnCl_2$ ($c_{A_0L} = 10^{-3} M$, $Mn : H_8L = 1 : 1$):

- 1 — H^+ ; 2 — Mn^{2+} ; 3 — OH^- ; 4 — $Mn(OH)L^{7-}$; 5 — MnL^{6-} ; 6 — $Mn(OH)_2L^{8-}$;
 7 — $Mn(OH)_3L^{9-}$; 8 — $MnHL^{5-}$; 9 — MnH_2L^{4-} ; 10 — MnH_3L^{3-} ; 11 — MnH_4L^{2-} ;
 12 — MnH_5L^- ; 13 — MnH_6L ; 14 — H_3L^{5-} ; 15 — H_4L^{4-} ; 16 — H_6L^{3-} ;
 17 — H_6L^{2-} ; 18 — H_7L ; 19 — $y = -\lg[H^+]$, x — ΔV (мл),
 точки — экспериментальные значения y

Известная компьютерная база данных Stability Constants Database IUPAC включает данные о константах устойчивости комплексных соединений, константах протонирования лигандов и сопутствующие термодинамические величины (это > 70 000 констант равновесия для комплексов с 5000 органических и неорганических лигандов, полученные в 1974—1989 гг.). В базу включены практически все корректно охарактеризованные данные, опубликованные в основных химических журналах, а также достаточно полно представлены труднодоступные литературные источники Китая и Японии.

7.4. Энтальпийный и энтропийный вклады в константы устойчивости

В уравнениях (7.2)—(7.5) константы записаны через *равновесные активности* соединений (ионов), принимающих участие в комплексообразовании. В сильно разбавленных растворах активности (a_i) можно считать приблизительно равными концентрациям (c_i); в более концентрированных растворах $a_i \neq c_i$: для слабых электролитов это неравенство справедливо при $c_i > 0,1 M$, для электролитов средней силы и сильных — при $c_i > 0,01 M$ и $> 0,001 M$ соответственно.

Пересчет величин концентраций c_i в активности проводят с использованием так называемых коэффициентов активности f_i ;

$$a_i = f_i c_i, \quad (7.24)$$

а устанавливают их либо экспериментально, либо получают расчетом по теории Дебая — Хюккеля. Ионную силу (μ) рассчитывают по уравнению

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i, \quad (7.25)$$

где z — валентность i -того иона.

При относительно малых концентрациях ионов металла и лигандов и высокой ионной силе общую концентрацию ионов можно принять постоянной. В этих условиях коэффициенты активности слабо изменяются от состава раствора и их можно также считать постоянными (это приближение введено Л. Силленом). Необходимая ионная сила создается введением в раствор соли (электролита), не участвующей в изучаемом процессе.

Теория Дебая — Хюккеля применима только к простым ионам при незначительной ионной силе ($\mu < 0,1$). Справедливо уравнение

$$-\lg f_i = \{Az_i^2 \sqrt{\mu}\} / \{1 + B\sqrt{\mu}\}, \quad (7.26)$$

где z_i — заряд иона; f_i — ионная сила; A — константа, определяемая уравнением

$$A = \frac{1,82 \cdot 10^6}{\sqrt{\epsilon T}}, \quad (7.26a)$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная среды; T — температура. Для H_2O при $25^\circ C$ $A = 0,509$, $B \sim 0,3$.

Константа $B = \frac{r \times 50,29}{\sqrt{zT}}$, имеющая величину порядка единицы, может быть определена полуэмпирическим путем. Она зависит, помимо других факторов, от минимального расстояния между ионами r .

Известно несколько положений, которыми можно пользоваться при оценке коэффициентов активности. Во-первых, коэффициенты активности ионов одинакового заряда независимо от радиуса различаются не очень существенно, что позволяет применять усредненные величины коэффициентов активности для одно-, двух-, трех- и четырехзарядных ионов. Во-вторых, для нейтральных частиц в разбавленных растворах электролитов принимают $f_i = 1$. Наконец, очень разбавленные растворы электролитов (в первую очередь, насыщенные растворы малорастворимых электролитов) считают идеальными.

Для сложных равновесий иногда принимается $f_i = 1$, так как химические факторы на равновесие влияют гораздо больше, чем электростатические.

Обращаем внимание, что для получения констант, которые можно было бы рассматривать в качестве термодинамических характеристик комплексообразования, расчетные K_i или β_i следует относить к воде как стандартному состоянию. Приводимые в справочниках константы устойчивости комплексов¹, как правило, относятся к $\mu = 0,1$, т. е. не являются термодинамическими².

Для получения значений констант устойчивости, которые можно рассматривать как термодинамические, рекомендуется:

1) проводить измерения в сильно разбавленных растворах, где коэффициенты активности становятся близкими к единице, либо

2) определять K_c при различных концентрациях и проводить экстраполяцию на $c \rightarrow 0$ (бесконечное разбавление) (этот способ наиболее употребителен), либо

3) вводить поправки, рассчитывая коэффициенты активности на основе теоретических соображений. Чаще всего речь идет о теории Дебая — Хюккеля.

Итак, при наличии равновесных термодинамических констант устойчивости комплексных соединений в растворах можно вычислить стандартные значения энергии Гиббса ΔG° , изменения энтальпии ΔH° и энтропии ΔS° по известным уравнениям

$$\Delta H^\circ = -RT \ln K; \quad (7.27)$$

(уравнение изотермы химической реакции)

$$d \ln K / dT = \Delta H^\circ / RT^2; \quad (7.28)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T \Delta S^\circ \quad (7.29)$$

или

$$\lg K = \frac{-\Delta H^\circ / T + \Delta S^\circ}{2,303R} \quad (7.30)$$

В водных растворах объем остается практически неизменным в достаточно широком интервале давлений. Поэтому, казалось бы, необходимо пользоваться энергиями Гельмгольца. Однако известна связь между энергиями Гиббса и Гельмгольца:

$$(\Delta G)_{p,T} \equiv (\Delta F)_{V,T},$$

¹ В теме 18 обсуждается в том числе адекватность соответствующих подходов.

² См. Информ. центр Химического факультета МГУ, info@chemnet.chem.msu.su.

так как

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \chi}\right)_{P,T} \equiv \sum_i \nu_i \mu_i \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial \chi}\right)_{V,T},$$

где χ — химическая переменная, μ — химический потенциал, ν — стехиометрические коэффициенты. Поэтому привычно используется именно потенциал Гиббса.

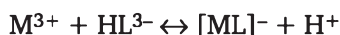
Из уравнения изотермы химической реакции (7.27) следует, что константы устойчивости содержат энтальпийный и энтропийный вклады. Понятно также, что тангенс угла наклона прямой зависимости $\lg K$ от $1/T$ соответствует энтальпийному вкладу в константу, а энтропийный вклад получается по построению. При расчете ΔH° по данным зависимости $\lg K_{\text{уст}}$ от $1/T$ вводится также гипотеза о практической независимости ΔH° от T , так как для водных растворов интервал температур ограничен замерзанием и кипением раствора и не превышает 100° .

Изменение ΔH° при комплексообразовании зависит главным образом от разности энергий связи $M-L$ и $M-H_2O$, причем, говоря про последние, имеется в виду не только состав ближней координационной сферы, но и строение последующих слоев растворителя (говорят о средних энергиях гидратации — в общем случае — сольватации). Понятно, что на величине энтальпии сказывается изменение структуры водородных связей, окружающих частицы растворенного вещества. Увеличению энтальпии способствует образование ковалентных и двойных связей металл—лиганд, а также образование хелатных циклов.

Изменение энтропии ΔS° отражает термодинамическую вероятность данного состояния системы и связано с различными типами движения атомов и молекул (колебательным, вращательным, поступательным и конфигурационным), а также изменением числа частиц в системе, например, за счет изменения сольватного состава ионов.

Различают три типа процессов, связанных с изменением энтропии.

1. *Увеличение энтропии* ($\Delta S^\circ > 0$). Рост энтропии происходит по мере увеличения в системе числа частиц, в частности воды, а также при уменьшении эффекта сольватации продукта реакции относительно исходного комплекса. Последнее возможно, например, когда в процессе понижается заряд образующегося комплекса:



2. *Изоэнтропийные процессы* ($\Delta S = 0$). Они протекают в том случае, когда при образовании комплекса увеличение колебательной

и вращательной компонент компенсируется уменьшением вклада поступательного движения в энтропию. Направление процесса при этом определяется энтальпийным членом. В этом случае образование комплексов имеет место только при $\Delta H < 0$.

3. *Уменьшение энтропии* ($\Delta S < 0$). Это уменьшение возможно только до тех пор, пока не произойдет компенсации энтальпийного вклада в энергию Гиббса, так как $\Delta H - T\Delta S$.

Для комплексов средней устойчивости с $\lg \beta \approx 7\text{—}12$ величины ΔH° обычно изменяются от +15 до –15 кДж/моль¹. Для комплексов металлов с монодентатными лигандами (как с ионными, так и нейтральными) величины ΔH° комплексообразования лежат в пределах от +15 до –15 кДж/моль, а для полидентатных лигандов они достигают –45 кДж/моль. Иначе говоря, именно сложные лиганды, имеющие несколько донорных атомов, образуют наиболее прочные комплексы (некоторые свойства координационных соединений с разнообразными лигандами приведены в теме 2).

Изменение ΔS при комплексообразовании составляет вплоть до +250 Дж/моль·К. Оценки показывают, что вытеснение одной молекулы воды из гидратной оболочки иона металла сопровождается выделением около 20 Дж/моль·К, а образование каждого хелатного цикла — положительным изменением энтропии в ~60 Дж/моль·К.

7.5. Закономерности в устойчивости координационных соединений

Устойчивость координационных соединений в большой мере зависит от характера связи $M\text{—}L$. Действуют, прежде всего, факторы, зависящие от свойств комплексообразователя: окислительного состояния, размеров (например, от ионных или ковалентных радиусов), жесткости и др., а также от природы лигандов (донорных атомов), наличия кратных связей и сопряжения и др. Поэтому в настоящем разделе сначала рассматриваются комплексы с ионами металлов, имеющими наибольшие размеры (это редкоземельные элементы) и в максимальной мере ионными связями $M\text{—}L$, а затем прочие комплексы.

7.5.1. Редкоземельные элементы

Логарифмы констант устойчивости $\lg \beta$ однотипных комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) зависят от (1) величины $1/r$ (r — ионный радиус) и (2) атомного номера.

В первом случае наблюдаются довольно регулярные изменения $\lg \beta$ от обратного ионного радиуса. Это обстоятельство связывают

¹ Погрешности рутинных калориметрических измерений энтальпий образования неорганических комплексов составляют порядка $\pm 5\text{—}10$ кДж/моль.

с электростатическим взаимодействием ионов РЗЭ и лиганда. Отмечены три типа зависимостей $\lg \beta$ от $1/r$ (некоторые из них показаны на рис. 7.3, 7.4):

1. Монотонное повышение $\lg \beta$ в ряду РЗЭ;
2. Монотонное понижение устойчивости комплексов в «иттровой» группе или постоянство $\lg \beta$;
3. Сложный, иногда S-образный ход кривой $\lg \beta$.

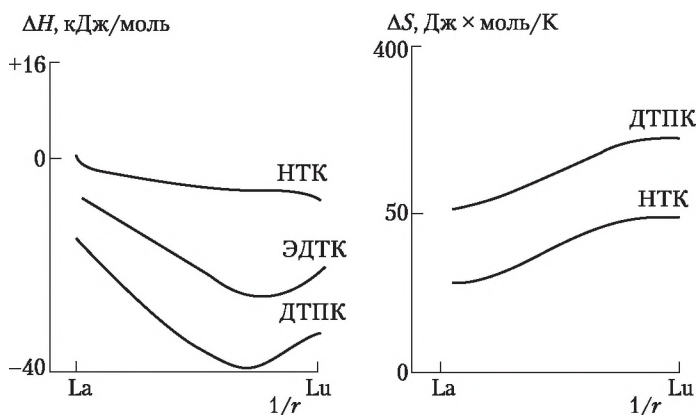


Рис. 7.3. Изменение ΔH и ΔS для некоторых комплексонов РЗЭ:

НТК — нитрилотриуксусная кислота,
ДТПК — диэтиленetriаминпентауксусная кислота

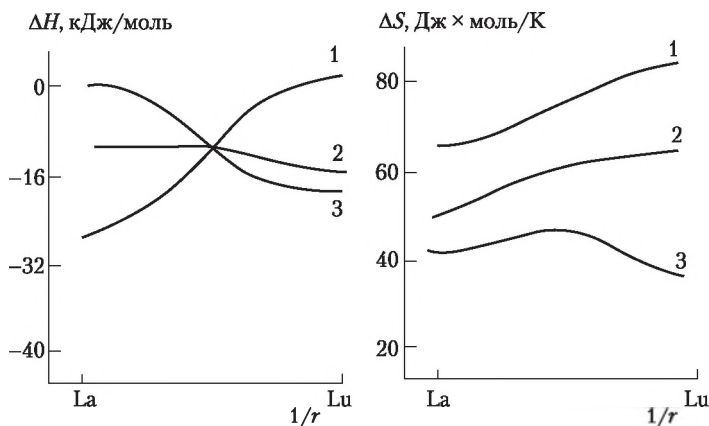


Рис. 7.4. Изменение ΔH и ΔS для (1) моно-,
(2) ди- и (3) трис- пиколинатов РЗЭ

Если имеет место преимущественно ионный характер связи $M-L$, то наблюдается близкая к линейной зависимость $\lg \beta$ от $1/r$. Отклонения от линейности могут косвенно указывать на измене-

ние типа связи в комплексах или на изменение их структуры. Комплексы иттрия по своим свойствам часто оказываются близкими к комплексам Ho—Tm. Однако известны случаи, когда комплексы иттрия по устойчивости располагаются среди элементов «цериевой» группы.

В отличие от корреляций с ионными радиусами зависимости $\lg \beta$ для комплексов от атомного номера существенно сложнее, а комплексы разных частей редкоземельного ряда различаются по свойствам.

Впервые вопрос о внутрирядной закономерности для лантанидов был поставлен в 1920—1930-е гг.¹ Многие химики наблюдали заметное изменение свойств в середине ряда РЗЭ вблизи гадолиния, названное *гадолиниевым изломом* (В. Браунер, В. Клемм², И. Ноддак и др.). Имеются в виду, например, проявляемые состояния окисления, ионные радиусы, константы устойчивости, некоторые электрофизические параметры и др. На этом основании 4f-серию делили на две подгруппы. Позднее (1960-е гг.) появились сообщения о наличии несколько более сложных закономерностей. Их зафиксировали, в частности, при анализе величин потенциалов ионизации атомов, констант устойчивости различных комплексных соединений, факторов разделения, энтальпий образования и других характеристик. В соответствии с этим явлением, названным *тетрад-эффектом*, ряд РЗЭ в действительности разбивается не на два, а на четыре сегмента. Внутри каждого из них обычно наблюдается относительно гладкое изменение свойств соответствующих соединений, а на границах, приходящихся на середину ряда (гадолиний) и на середины каждой половины (Nd—Pm, Ho), возможны резкие изменения свойств.

Первыми (1965—1966 гг.) отметили проявления этого эффекта Д. Фиделис и С. Сикерский при анализе констант устойчивости различных комплексов (рис. 7.5)³, а Д. Пеппард, Г. Мейсон и С. Левей⁴ дали название этой корреляции (1968). С. Синха говорил о *W—W-эффекте*. Б. Ф. Джуриным (1965) также обнаружена *закономерность, фиксирующая области кристаллохимической нестабильности* в ряду лантанидов. Она выражается в том, что в особых точках ряда для многих соединений (оксиды, халькогениды и др.) наблюдается изменение характера фазовых диаграмм, изменение типа кристалли-

¹ Трансурановые элементы в то время были неизвестны.

² В. Клемм на этом основании построил даже периодическую систему редкоземельных элементов.

³ Fidelis I., Siekierski S. The regularities in stability constants of some rare earth complexes // J. Chromatog. 1965. V. 17. P. 542; J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 185.

⁴ Peppard D. F., Mason G. W., Lewey S. A tetrad effect in the liquid—liquid extraction ordering of lanthanides (III) // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V. 31. P. 2271.

ческой структуры и т. п., причем эффект проявляется статистически. В любом случае идет речь о делении 4f-серии на 4 группы элементов.

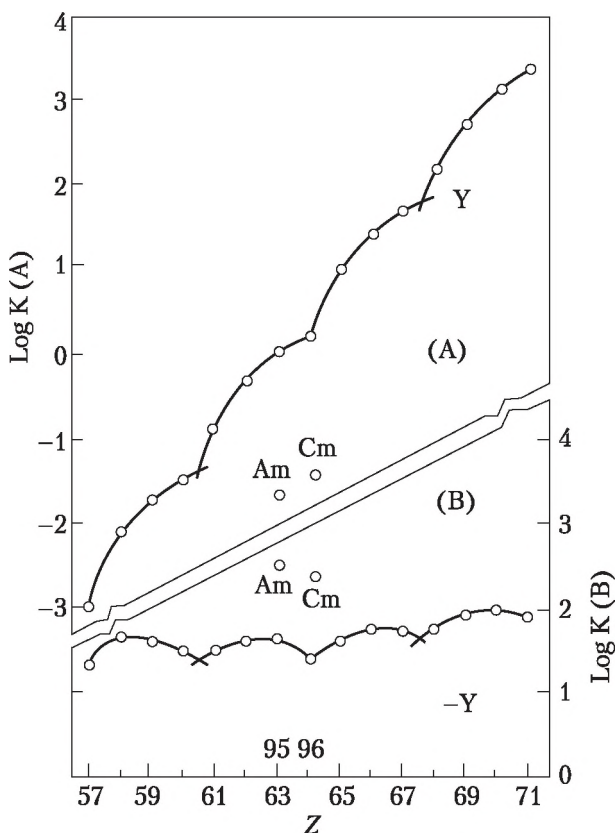


Рис. 7.5. Изменение логарифма константы экстракции ($\log K$) от порядкового номера Ln (III) и An (III):

(A) 0,3 M L_1 (бензол) от 0,05 M HCl; (B) 0,6 M L_2 (бензол) от 11,4 M LiBr + 0,5 M HBr; L_1 \equiv ди-*n*-октилфосфоновая кислота $[(n-C_8H_{17})_2PO(OH)]$; L_2 \equiv ди-2-этилгексилхлорометилфосфонат $[(ClCH_2)PO(OC_6H_{12}-C_2H_5)_2]$

Наиболее четко тетрадный характер изменения свойств в ряду лантанидов проявляется на атомных параметрах (энергиях ионов в газе, в растворе, потенциалах ионизации и т. п., рис. 7.6, 7.7), а именно: наблюдается внутрирядная периодичность типа «резкое изменение — плато — резкое изменение» для каждой половины 4f-серии.

Подобные закономерности обнаруживаются и для свойств реальных соединений лантанидов и актинидов разнообразного состава. Правда, проявления тетрад-эффекта здесь достаточно специфичны: в ряду лантанидов для большинства так называемых полных рядов соединений идентичного состава чаще всего фиксируется одна,

реже две области кристаллохимической нестабильности, причем заранее неизвестно, на каком конкретно участке лантанидного ряда будет происходить изменение структуры или типа фазовой диаграммы. Иначе говоря, эффект проявляется вероятностно.

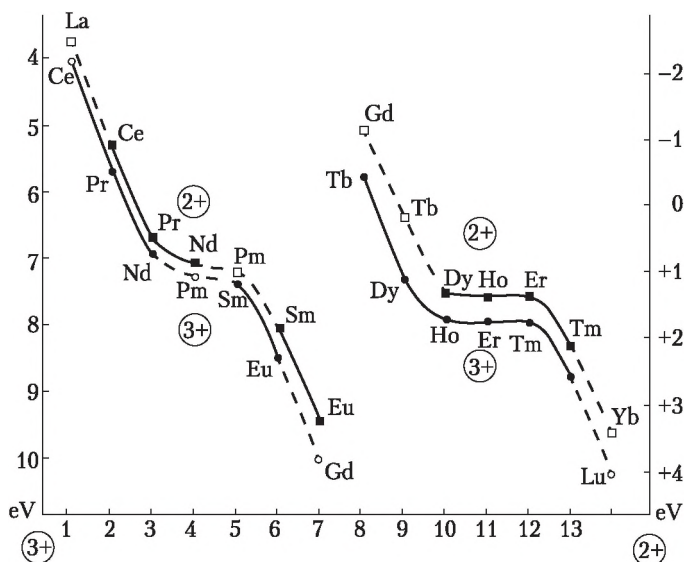


Рис. 7.6. Экспериментальные значения нижних $f \rightarrow d$ оптических переходов в ионах Ln^{2+} , Ln^{3+} , стабилизированных в матрице CaF_2 , от числа d -электронов в электронной оболочке ионов лантанидов (в эВ; $1 \text{ эВ} \approx 8066 \text{ см}^{-1}$)

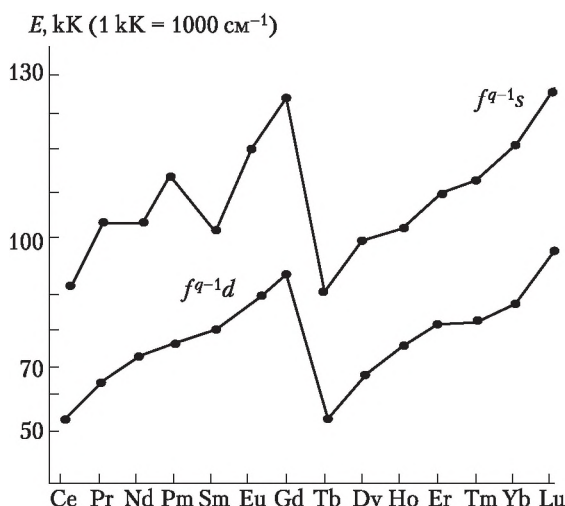


Рис. 7.7. Зависимость энергий возбуждения электронных конфигураций $f^{n-1}s$, $f^{n-1}d$ от порядкового номера редкоземельных элементов

Известно множество трактовок этой закономерности.

Например, объясняя «гадолиниевый излом», Дж. Кэтриэл и Р. Понж¹ полагали, что частично заполненные оболочки с большой энергией спин-спаривания имеют меньшие средние радиусы. Следствием этого может явиться то, что заполненная 5p-оболочка, расположенная вне пределов 4f-оболочки, должна расширяться; это же обеспечивает как бы недостаток одного протона на ядрах гадолиния, давая менее приемлемое центральное поле для 5p-электронов.

Наиболее известны представления К. Иоргенсена², который полагал, что причиной таковой является нефелоксетический эффект, хотя, по большому счету, «нефелоксетизм» не объясняет даже качественной картины явления. В 2019 г. тезис о нефелокетизме, в частности поддержал известный теоретик М. Атанасов (Кёльн, ФРГ).

Однако, лишь после появления количественной теории³ стало ясно, что причина эффекта связана со спецификой изменения в ряду лантанидов (актинидов) параметров, характеризующих межэлектронное отталкивание *f*-электронов.

Энергия основного терма *f^q*-иона, содержащего *q* электронов в *f*-оболочке, выражается уравнением

$$E = C + qV + q(q-1)/2W + k_1E^1 + k_3E^3, \quad (7.31)$$

где параметры *C*, *V*, *W* описывают вклад остова, одноэлектронных и сферически симметричной частей двухэлектронного взаимодействия *f*-электронов, *E*¹, *E*³ — параметры Рака, *k*₁, *k*₃ — коэффициенты, связанные с полным спиновым и полным орбитальным моментами. При этом параметры *k*₁*E*¹ и *k*₃*E*³ характеризуют стабилизацию основного терма относительно центра тяжести *f^q*-конфигурации.

Коэффициенты *C*, *V*, и *W* в рядах лантанидов и актинидов изменяются монотонно. Однако сумма *k*₁*E*¹ + *k*₃*E*³ зависит от порядкового номера таким образом, что определяет наличие всех имеющихся сингулярностей (резких изменений; см. рис. 7.8) и плато (например, см. рис. 7.7 для энергий электронных состояний *f^{q-1}s*, *f^{q-1}d*).

Поскольку указанная сумма определяет характер обменного взаимодействия *f*-электронов, вполне логичен вывод о том, что именно обменное взаимодействие обуславливает наблюдаемую периодичность.

¹ Katriel J., Paunez R. // Adv. Quantum Chem. 1977. V. 10. P. 143.

² Jorgensen C. K., Reisfeld R. Structure & Bonding (1981); Nugent L. J. Theory of the tetrad effect in the lanthanide (III) and actinide (III) series // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32, P. 3485; Mioduski T. The «regular» and «inverse» tetrad effect // Comments Inorg. Chem. 1997. V. 19 (2), P. 93.

³ Ионова Г. В., Вохмин В. Г., Спицын В. И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М. : Наука, 1990.

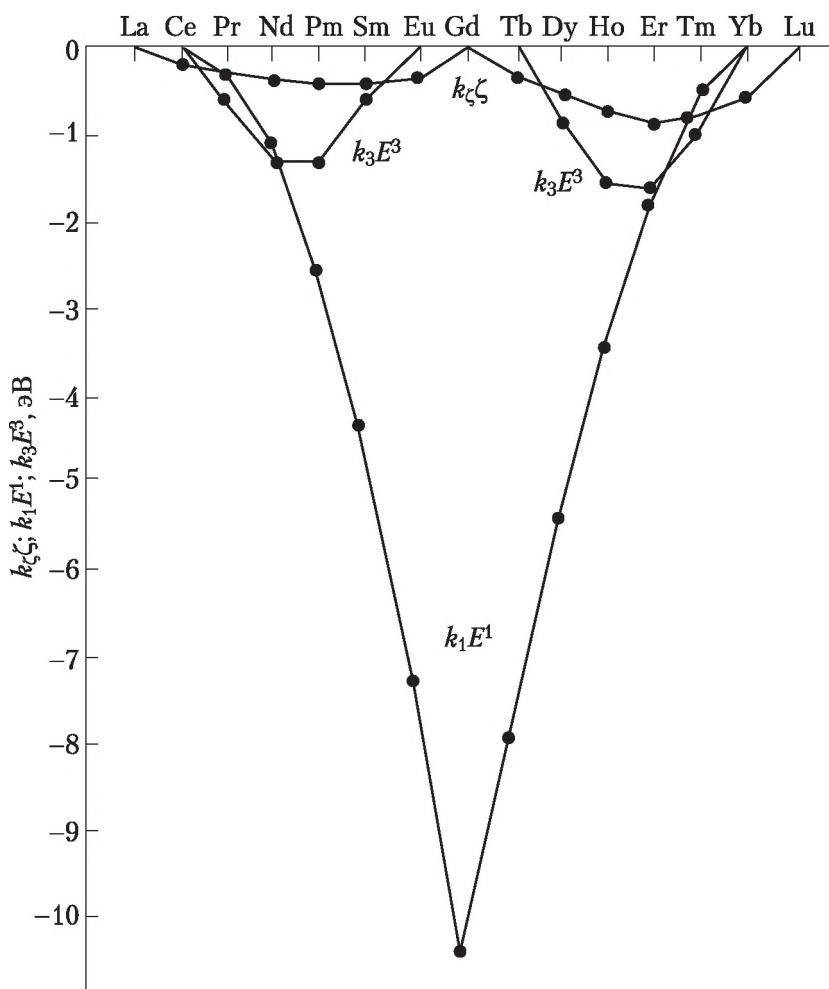


Рис. 7.8. Изменение параметров, характеризующих электростатическое взаимодействие f -электронов Ln^{III} .

Эквивалентно относительной стабилизации основных уровней ионов Ln^{III} (в эВ; 1 эВ $\approx 8066 \text{ см}^{-1}$)

Особенностью эффекта является то, что значимость его в серединах каждой половины серии различается. Более сильно он действует в середине второй половины серии элементов, что обусловлено влиянием конденсированного состояния. Этот эффект был обнаружен¹ при рассмотрении термодинамики фторидов и фторокомплексов трех- и четырехвалентных РЗЭ. Оказалось, что разность энергий решетки $\text{Ln}^{\text{III}}\text{F}_3$ и $\text{Ln}^{\text{IV}}\text{F}_4$, или $\text{M}_3\text{Ln}^{\text{IV}}\text{F}_7$ и $\text{M}_3\text{Ln}^{\text{III}}\text{F}_6$ (ΔU), а также

¹ Киселев Ю. М. Закономерности в редкоземельном ряду // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. С. 1266.

разности соответствующих энтальпий образования (ΔH°) связаны с четвертым потенциалом ионизации атомов лантанидов (I_4) следующим соотношением

$$\Delta H^\circ + \Delta U + \text{const} = I_4^1. \quad (7.32)$$

Значения ΔU в ряду лантанидов изменяются «гладко» и так, что для второй половины 4f-серии они заметно больше, чем для первой. Поскольку зависимость величин I_4 от порядкового номера элемента нелинейна и подчиняется тетрад-эффекту, то аналогично изменяются и значения ΔH° (ΔG°).

Уравнение (7.32) в полной мере действует лишь для преимущественно ионных связей металл—лиганд. При наложении эффектов ковалентности (например, в форме обменных взаимодействий в твердых соединениях) относительно слабо выраженные особые точки в середине каждой половины рядов f-элементов могут терять специфичность. Учитывая, что такие параметры, как коэффициенты разделения, энергии экстракции, константы устойчивости и т. п., имеют ненулевую погрешность, трудно ожидать, что последнее не будет сказываться на суждении о наличии или отсутствии закономерности.

Отметим также, что во многих комплексных соединениях, в особенности с сильно разветвленными лигандами, эффект может не наблюдаться. Это связано, скорее всего, с наличием в кристаллической структуре большого числа «пустого пространства», что определяет «рыхлость» структуры. В этом случае связь металл — донорный атом упакована так, что не определяет собственно структуру. При этом большее влияние на строение кристаллов здесь оказывает лиганд.

Заметим, что все сказанное также прямо относится и к производным актинидов (с учетом их специфики). Главное, что межэлектронное электростатическое взаимодействие $M-L$ для актинидов осложняется наличием ненулевого вклада ковалентных сил (в отличие от лантанидов, для которых вклад ковалентности в связь $M-L$ существенно меньше).

7.5.2. Комплексы d-переходных и непереходных металлов

В начале темы перечислялись некоторые факторы, влияющие на устойчивость комплексных соединений, и делалась отсылка к материалу темы 3, где говорится о факторах, определяющих наличие того или иного КЧ. Еще раз подчеркнем, что на термодинамике системы в целом главным образом сказывается состав координационного полиэдра и его свойства. Следовательно, от того, насколько

¹ Kiselev Yu. M. Thermodynamics correlation in the 4f series elements / 2nd Internat. Confer. on f-Elements, ICFE-2, Helsinki, Finland, 1994, Abstracts, p.185

ко «комфортно» комплексообразователь располагается в ближнем окружении, зависит и «судьба» комплекса.

Этому заключению есть прямая аналогия. Так, из теории плотнейших упаковок следует, что серьезное отличие размера иона, находящегося в пустотах плотных упаковок, дестабилизирует всю структуру и определяет ее термодинамическую неустойчивость (к фазовому переходу). Точно так же и для комплексных соединений: существуют оптимальные соотношения размеров центральных атомов и лигандов (табл. 7.1), которые обеспечивают максимальную устойчивость комплекса при прочих равных условиях.

Таблица 7.1

Минимальные отношения радиусов для различных КЧ катионов*

Координация	КЧ	Минимальное отношение	Координация	КЧ	Минимальное отношение
Тригональная	3	0,155	Кубическая	6	0,414
Тетраэдрическая	4	0,225	Октаэдрическая	8	0,732

* A. R. West (1984) (перевод под ред. Ю. Д. Третьякова, 1988).

Так, для этилендиаминтетраацетатов щелочноземельных металлов максимально стабилен комплекс кальция, а для тех же производных первого ряда переходных металлов — комплексы меди или железа.

В отличие от РЗЭ, другие комплексообразователи (в первую очередь ионы *d*-переходных и непереходных металлов, имеющие меньшие размеры) способны к образованию более ковалентных соединений, что не может не отразиться на свойствах рассматриваемых комплексов¹. При их описании часто используют ТКП—ТПЛ, а при трактовке стабильности применяют представление об ЭСКП (энергии экстрастабилизации), пытаются, ориентируясь на спектроскопические данные, связать энергетику координационных полиэдров с термодинамическими характеристиками вещества и, главное, часто пытаются перевести рассуждения об ионности—ковалентности на количественную основу. К сожалению, ионность—ковалентность — *параметры не спектроскопические*. Из этого же следуют и принципиальные затруднения при таких подходах.

Наиболее продуктивно составление рядов устойчивости для узких групп родственных соединений, особенно если учесть, что многие из рассматриваемых комплексообразователей способны создавать как в большой мере ионные, так и в существенной степени

¹ Ковалентность в определенной мере сказывается и на свойства описанных выше комплексов РЗЭ, так как изменение межэлектронного отталкивания и означает изменение степени ионности связи М—L.

ковалентные комплексы (сравните, например, высоко- и низкоспиновые комплексы).

Правда, высокоспиновые комплексы характерны преимущественно для ионов металлов первого переходного ряда, тогда как для металлов второго, а тем более третьего переходного ряда доминируют именно низкоспиновые, т. е. по классификации Полинга — ковалентные комплексы. К примеру, для комплекса K_2IrCl_6 — соединения Ir^{IV} ($S = 1/2$) с лигандом слабого поля, квантово-химическая оценка степени ионности связи $Ir-Cl$ (расчет эффективного заряда по Малликену) дает значение около 30 %.

7.5.3. Природа комплексообразователя

Из частных закономерностей известна, например, корреляция $lg\beta$ и состояний окисления центральных атомов с законченной восьмизлектронной оболочкой¹, которая настолько надежна, что возможно нахождение неизвестных значений констант устойчивости путем экстраполяции. Нарушение этой закономерности может быть обусловлено наличием π -связей $M-L$.

Известны также «естественные ряды» изменения прочности комплексов, установленные по зависимостям $lg\beta = f(IR)$ (IR — ионные радиусы центрального атома) для некоторых групп родственных катионов с одинаковым зарядом.

Некоторые закономерности в прочности комплексов в зависимости от способности центрального атома к диспропорционированию, т. е. к процессу локализации-делокализации электронов, представлены в темах 8 и 16. Сводка констант устойчивости некоторых типичных комплексов дана в табл. 7.2.

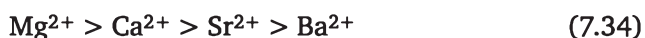


Таблица 7.2

Значения $lg\beta_1$ для некоторых комплексов первого ряда переходных металлов

L	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
OH ⁻	3,6	3,9	4,4	4,6	6,5	4,4
C ₂ O ₄ ²⁻	3,9	4,7	4,7	5,3	6,2	4,9
NH ₃	0,8	1,4	2,1	2,8	4,2	2,4

¹ Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. М. : Изд. АН СССР, 1959.

² Ряд (7.35) называют последовательностью Ирвинга — Вильямса — Яцимирского.

L	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
NH ₂ CH ₂ COO ⁻	3,4	—	5,2	5,9	8,4	5,5
NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	2,7	4,3	5,9	7,7	10,6	5,7
ЭДТА	13,5	14,5	16,1	18,5	18,4	16,6
CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	4,2	—	5,4	6,1	8,3	5,1

Закономерности типа (7.33)—(7.35) характерны все же для преимущественно ионного случая. Поэтому изменение устойчивости комплексов в каждом ряду легко объясняется изменением в тех же рядах парциальных членов цикла Борна — Габера (потенциалы ионизации, ионные радиусы) или на основании теории кристаллического поля.

Разные ионы металлов по-разному координируют атомы азота, кислорода и серы. В зависимости от природы рассматриваемого металла изменяется устойчивость его комплексов с разнообразными донорными атомами.

Еще Сиджвик разделил комплексообразователи на следующие три группы (по величинам ионного потенциала z/r , способного в принципе учесть соотношение окислительного состояния и размера ионов):

1) когда связь с кислородом прочнее, чем с азотом, — Mg, Ca, Sr, Ba, Ga, In, Tl, Ti, Zn, Th, Si, Ge, Sn, V^V, V^{IV}, Nb^V, Ta^V, Mo^V, U^{VI}, Fe^{III}, Co^{II};

2) когда связи с кислородом и азотом равноценны — Be, Cr^{III}, Fe^{II}, платиновые металлы;

3) когда связь с азотом прочнее, чем с кислородом, — Cu^I, Ag^I, Au^I, Cu^{II}, Cd, V^{III}, Co^{III}, Ni^{II}.

Эти три пункта выполняются достаточно часто.

Далее, с точки зрения подхода Пирсона (*теория «жестких» и «мягких» кислот и оснований*), все центральные атомы могут быть условно разделены на два класса: жесткие и мягкие кислоты Льюиса (см. тему 11). Первые имеют малый атомный (ионный радиус) и высокие состояния окисления с электронной конфигурацией d^0 или d^{10} и преимущественно взаимодействуют с жесткими же основаниями типа F⁻, OH⁻, NR₂⁻. Мягкие кислоты, имеющие большие размеры и низкие состояния окисления, предпочтительно взаимодействуют с легко поляризующимися мягкими лигандами типа SR₂, PR₃, I⁻.

В случае «жестких» центральных атомов уменьшение размера донорного атома лиганда и повышение его электронной плотности приводит к увеличению стабильности комплексов, например стабильность галогенидных или халькогенидных комплексов падает в рядах F > Cl > Br > I или O > S > Se ~ Te. В случае мягких центральных ионов наблюдается обратная тенденция: F < Cl < Br < I.

Суммируя, можно выделить следующие факторы, влияющие на прочность комплексов.

1. *Электростатические характеристики* (заряд, радиус) донорных атомов и дипольный момент координируемых групп. Чем выше ионный потенциал донорного атома и выше поляризуемость лиганда, тем прочнее соответствующий комплекс (ряд поляризуемости донорных атомов: $O < N < S < Se$). Кроме того, наличие двойных связей в лиганде также увеличивает его поляризуемость.

2. Тенденция донорных атомов лиганда к образованию π -связей. Наличие в комплексе π -связей способствует упрочению связи и повышению устойчивости комплексов.

3. Наиболее стабильные комплексы образуются при максимальном перекрывании орбиталей металла и лиганда (в этом случае перекрывающиеся орбитали металла и лиганда должны находиться в одной плоскости строго напротив друг друга).

7.5.4. Природа лигандов. Хелатный и макроциклический эффекты

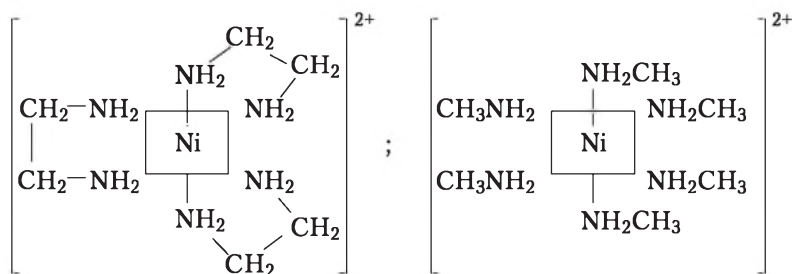
Лиганды классифицируются на одно- и многоатомные. На стабильности комплексных соединений больше всего сказываются атомы — лиганды ближнего окружения. При наличии многоатомных лигандов и, несмотря на то, что в координационный полиэдр входит только один из атомов лиганда, донорные свойства, как правило, проявляет вся молекула лиганда в целом. Так, атом азота аммиака легче отдает электронную пару комплексообразователю по сравнению с азотом в гетероциклических аминах. Перенос электронов от лиганда к катиону может быть обусловлен индукционным эффектом.

Для полидентатных лигандов важную роль играет «циклообразование» с формированием так называемых *хелатных* групп. Так, для комплексонов именно хелатообразование обеспечивает высокую термодинамическую устойчивость.

Хелатный эффект. Хелат от обычного комплекса отличает цикличность, обусловленная присутствием в лиганде донорных атомов (групп), способных занимать соответствующее число координационных мест в координационном полиэдре. Хелатами являются комплексы металлов с комплексонатами, этилендиамином, щавелевой кислотой, фенантролином, β -дикетонами и др. Эти комплексы обычно характеризуются высокими константами устойчивости, причиной чего является именно полицикличность.

На многочисленных примерах установлено, что координационные соединения с лигандами, замыкающими цикл, прочнее аналогичных соединений с лигандами, не замыкающими цикла. Например, Ю. Н. Кукушкин приводит в качестве примера циклический

комплекс Ni(II) с этилендиамином, который прочнее нециклического комплекса с метиламином:



Еще Л. А. Чугаев (1920-е гг.) сформулировал **правило циклов**, которое гласит, что в комплексных соединениях наиболее устойчивыми являются металлоциклы, состоящие из пяти, а при наличии в цикле двойной связи — шести звеньев. Количественные данные по стабильности соединений с лигандами, способными давать металлоциклы с разным числом звеньев и поэтому разного размера, этот вывод подтверждают.

В качестве меры хелатного эффекта Г. Шварценбах (1950-е гг.) предложил величину разности между $\lg \beta$ хелата ML и комплекса MX_n (X — монодентатный, а L — полидентатный лиганд, занимающий n координационных мест). Увеличение или уменьшение размера цикла, напротив, приводит к уменьшению стабильности комплекса вплоть до устойчивости аналогичных комплексов с монодентатными лигандами. В то же время рост числа хелатных циклов в комплексе способствует повышению устойчивости комплексов при прочих равных условиях.

Например, комплекс меди (II) с этилендиамином менее устойчив, чем комплекс с диэтилентриамином, а последний менее устойчив по сравнению с комплексом триэтилентетрамина. Число циклов, образуемых лигандом, соответственно возрастает при переходе от этилендиамина к триэтилентетрамину.

Н. М. Дятлова считает, что «эта закономерность настолько надежна, что ее можно использовать в качестве критерия устойчивости комплекса. Оптимальной структурой в ряду комплексонных обладают, например, ЭДТА и 1,2-циклогександиаминтетрауксусная кислота [1,2-ЦГДТА], способные образовывать максимально пять пятичленных циклов и тем самым полностью насыщать координационную емкость большей части катионов».

Некоторые исследователи различают обычные и так называемые эфирные хелаты. Молекулы воды аквакомплексов металлов вытесняются

донорными атомами хелатирующего реагента с образованием более прочных обычных хелатных комплексов. Их устойчивость таким образом обуславливается конкуренцией между ионами металла и протоном раствора за анион хелатирующего лиганда и поэтому возрастает с *повышением* значения pH раствора¹. Однако совершенно иная ситуация наблюдается в случае образования «эфирных» хелатов с высокозаряженными катионами малого размера, существующими в растворе в виде оксоанионов или оксокислот (например, $\text{VO}(\text{OH})^{2+}$, MoO_2^{2+} , WO_2^{2+} , UO_2^{2+}). Устойчивость таких комплексов повышается с *уменьшением* pH раствора², так как она определяется конкуренцией между гидроксо- и оксоанионами и анионом хелатного лиганда за центральный атом. Известно *общее правило*: в кислых растворах образованию обычных хелатов едва ли препятствует присутствие хелатов других металлов и, наоборот, элементы, для которых характерно образование «эфирных» хелатов, не мешают образованию обычных хелатов в щелочных растворах³.

Полидентатный лиганд не обязательно замещает все n молекул воды аквокомплекса катиона центрального атома. Это связывают с пространственными затруднениями, а именно:

- с напряжениями при образовании комплекса с большим числом циклов (уменьшение таковых возможно при увеличении размера комплексообразователя);
- с орбитальной конфигурацией иона-комплексообразователя (как в нитрилотриацетате меди, где из-за пространственных затруднений лиганд занимает только четыре координационных места из пяти, координируются два атома кислорода карбоксильных групп, атом азота и молекула воды);
- с присутствием в системе постороннего лиганда, способного образовывать прочную связь с центральным атомом.

Хелатный эффект, наблюдаемый для циклических соединений, в первую очередь связывают с изменением энтропии. По Шварценбаху, энтропийный вклад в хелатный эффект связан прежде всего с замыканием цикла, причем он максимален при образовании наименьшего кольца, свободного от напряжения, которое обычно состоит из пяти членов в насыщенном цикле и из шести — в ненасыщенном. То есть он в значительной степени связан с эффектом упаковки, проявляющимся в конфигурационной энтропии.

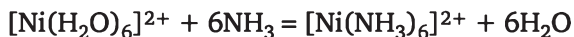
В качестве примера здесь можно рассмотреть процессы образования комплексов в водном растворе, когда происходит замещение

¹ Естественно, в разумных пределах. Например, «обычный хелат» трис- (8-оксихинолинат) алюминия разрушается в сильнощелочных растворах.

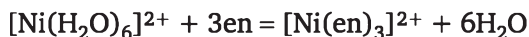
² Далеко не все «эфирные хелаты» устойчивы в очень кислых растворах. Так, диоксихинолинованадиевая и молибденовая кислоты разрушаются уже при $\text{pH} < 2$.

³ Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения / пер. с нем. О. М. Петрухина. М.: Мир, 1975.

молекул воды в гидратированном ионе металла на лиганд. Если в качестве лиганда выступает монодентатный лиганд (например аммиак), то высвобождается равное число молекул воды:



Если же лиганд бидентатен, то число высвобождающихся молекул воды вдвое больше, чем число лигандов, входящих в комплекс:



Очевидно, что при этом уменьшается свободная энергия системы, а, следовательно, этилендиаминовый комплекс должен быть устойчивее аммиачного.

В то же время важную роль в хелатном эффекте играет и энтальпийный фактор. Оценки показали, что энергия связи в случае трехчленных циклов (на примере комплексов с гидразином) из-за стерической напряженности кольца невелика. При увеличении размера циклов напряженность уменьшается, а энергия связи увеличивается. Действуя однонаправленно, изменения энтальпии и энтропии дают максимальный эффект при образовании пятичленных циклов с ординарными связями.

На стабильность хелатных комплексов влияет природа металла, которая определяет величину энтальпийного члена, и этому имеется много свидетельств.

Например, высокая стабильность комплексонов обусловлена замыканием двух, трех или более хелатных циклов, как, например, в случае комплекса меди с этилендиаминтетрауксусной кислотой (табл. 7.3; строение см. в теме 2, формула XIII). Энтропийный вклад для комплекса с ионом La^{3+} по сравнению с аналогичными комплексами Ca^{2+} и Cu^{2+} оказывается весьма высоким. Правда, для комплекса La^{3+} оказывается наименьшим энтальпийный вклад, что и определяет в целом не столь высокое значение суммарной характеристики — энергии Гиббса, как для комплекса Cu^{2+} .

Таблица 7.3

Термодинамические характеристики некоторых твердых комплексов с ЭДТК

Ион металла	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/моль · К	ΔG° ,* кДж/моль
Ca^{2+}	–27,6	+111,3	–60,8
Cu^{2+}	–34,3	+243,5	–106,9
La^{3+}	–11,7	+256,9	–88,3

Для β-дикетонатов двухвалентных металлов и выше, представляющих собой также хелаты общего состава $[\text{M}^{n+}\text{L}_n]$ (в теме 2 формула XII, например, показывает строение одного такого соединения), устойчивость определяется кислотными свойствами β-дикетона

(на них также определяющее влияние имеет энтальпийный вклад), чем они слабее, тем более устойчив β -дикетонат.

В целом величина хелатного эффекта зависит от геометрии электронной плотности комплексообразователя и от структуры полифункционального партнера и тем значительнее, чем более положительно изменение энтропии и отрицательно — энтальпии.

Макроциклический эффект. Макроциклический эффект открыт в 1969 г. при изучении комплексных соединений металлов с органическими молекулами, имеющими жесткую структуру, внутренние полости и содержащими несколько донорных атомов (O, N). Ионы металла, встраиваясь в жесткую структуру, в ней стабилизируются за счет взаимодействия с указанными донорными атомами. Жесткость макроциклических лигандов определяет свойства получаемых комплексов, а диаметр полости диктует селективность действия лиганда, так как прочные комплексы могут давать только катионы металлов определенного размера. Сочетание селективности макроциклических лигандов с прочностью образующихся комплексов обуславливает и макроциклический эффект.

В качестве жестких лигандов наиболее популярны краун-эфиры и их производные азкараун- или тиакраун-эфиры, а также порфирины и фталоцианины. Так, например в работе В. П. Соловьева¹ оценен макроциклический эффект комплексообразования краун-эфиров с катионами металлов и предложен интересный количественный метод описания влияния растворителя на комплексообразование краун-эфиров и криптандов.

* * * * *

Завершая раздел о закономерностях, отметим, что вопрос о существующих закономерностях отнюдь не исчерпывается перечисленным здесь. *Устойчивость координационных соединений рассматривается с позиции способности центрального атома комплекса к образованию прочных связей с соответствующим лигандным окружением.* Понятно, что в разбавленных растворах (газе) связи между комплексными частицами слабы (или считаются слабыми), в связи с чем взаимодействием между ними часто пренебрегают.

В конденсированном состоянии, в том числе в твердом теле, когда все частицы упакованы в так называемую кристаллическую решетку, говорят о «взаимном влиянии» ионов. В то же время, именно твердые комплексные соединения представляют прекрасную возможность рассмотреть иные виды *устойчивости, в частности, к отщеплению лиганда или к диспропорционированию.* Ниже рассматривается устойчивость твердых катион-анионных комплексов, связанная с природой «внешнесферных» катионов.

¹ Соловьев В. П. Термодинамика супрамолекулярных комплексов краун-эфиров и их макроциклических и ациклических аналогов: докт. дисс. М. : ИФХЭ, 2007.

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте различие между константами устойчивости и нестойкости. Рассчитайте полные константы устойчивости (β) для каждой стадии трехступенчатого процесса образования комплекса AB_3 , если ступенчатые константы равновесия (K) составляют 10^5 , 10^6 , 10^{10} , соответственно для первой, второй и третьей стадии образования комплекса. Какая стадия доминирует в растворе? Корректен ли этот вопрос?

2. Почему в тексте говорится о ступенчатой диссоциации как о гипотезе?

3. Насколько равновесны данные о константах устойчивости β ? Как можно проиллюстрировать ответ? Из курса общей химии известно два способа определения констант равновесия — термодинамический и кинетический. Как можно убедиться, что кинетический способ допускает получение равновесных значений?

4. Напишите формулы для расчета условной константы устойчивости. Что она учитывает?

5. Напишите формулы для расчета функции закомплексованности (Леден, Яцимирский) и степени образования (мольная доля) α . Как используют эти функции при решении задач аналитической химии?

6. Сформулируйте прямую и обратную задачи химического равновесия.

7. В чем заключается теория Дебая — Хюккеля? Как ее можно применить, например, в аналитической химии?

8. Как влияет изменение энтропии на величины констант устойчивости?

9. Какие факторы определяют устойчивость координационных соединений?

10. Опишите закономерности в устойчивости комплексных соединений редкоземельных элементов. Какова причина существования гадолиниевого излома, тетрад-эффекта, областей кристаллохимической нестабильности?

11. Опишите закономерности в устойчивости комплексных соединений d -переходных элементов и назовите факторы, влияющие на стабильность.

12. В чем заключается и в чем сущность хелатного эффекта? Самостоятельно сформулируйте понятие «макроциклический эффект». К каким объектам его можно отнести?

Упражнения

7.1. Примерами комплексных соединений с серосодержащими компонентами могут служить $PtCl_2 \cdot 4(CH_3)_2S$, $PtCl_2 \cdot 2(CH_3)_2S$, $PdCl_2 \cdot 2(C_2H_5)_2S$, $PtCl_4 \cdot 4CS(NH_2)_2$, $HgCl_2 \cdot 2CS(NH_2)_2$. Соединения этого типа получают обычно при прямом взаимодействии солей соответствующих металлов с тиопроизводными в водных или неводных растворах. Чем можно объяснить более высокую стабильность комплексов с дисульфидными лигандами (например, $C_2H_6-S-CH_2-CH_2-S-C_2H_5$) по сравнению с моносульфидными?

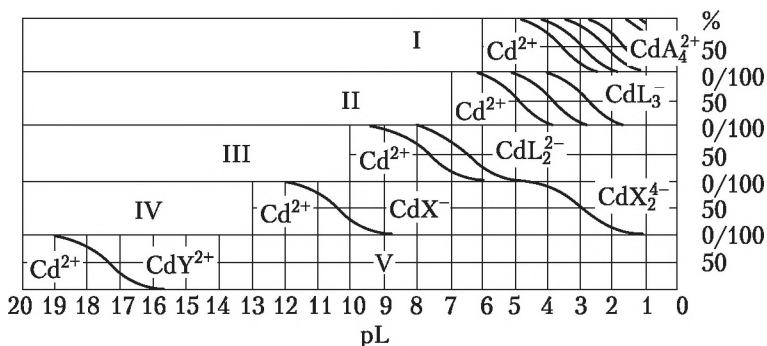
7.2. Давно подмечено, что некоторые соединения, включая координационные, при хранении на воздухе гидратируются и иногда даже расплываются. Безводный сульфат меди, гидратируясь, образует соответствующий кристаллогидрат. Безводный хлорид лития ($LiCl$), по нашему наблюдению, при гидратации дает насыщенный раствор, который продолжает поглощать влагу, увеличивая объем (по меньшей мере, в два раза). Объясните этот эффект.

7.3. Комплексные ионы могут диссоциировать в водном растворе ступенчато, как слабые электролиты, например, по следующим уравнениям:



Насколько координационно насыщенными оказываются соответствующие продукты диссоциации при данном способе записи равновесий? Поясните свой вывод.

7.4. Прокомментируйте рисунок, на котором представлена диаграмма, характеризующая образование комплексов кадмия с лигандами различной дентатности.



Образование комплексов Cd^{2+} с лигандами различной дентатности

(I — аммиакаты, II — аминокетат, III — метиламинодиацетат, IV — нитрилтриацетат, V — этилендиаминотетраацетат)

7.5. Логарифмы ступенчатых констант образования комплексных аммиакатов никеля составляют: $\lg K_1 = 2,67$, $\lg K_2 = 2,12$, $\lg K_3 = 1,61$, $\lg K_4 = 1,07$, $\lg K_5 = 0,63$, $\lg K_6 = -0,09$. (а) Объясните причину систематического уменьшения значений $\lg K_n$. (б) Рассчитайте изменение стандартной свободной энергии для реакции образования гексааммиаката и полную константу устойчивости.

7.6. В задании 7.5 даны ступенчатые константы образования комплексных аммиакатов никеля. Исходя из этих данных определите константы устойчивости системы $\text{Ni}-\text{NH}_3$ при условии, что в системе содержится двойной избыток молекул аммиака от стехиометрии. Логарифмы ступенчатых констант устойчивости этилендиаминовых комплексов никеля (определены при 30°C) составляют: $\lg K_1 = 7,28$, $\lg K_2 = 6,09$, $\lg K_3 = 4,20$. Сравните устойчивость этих комплексов и аммиакатов никеля. С чем связаны такие различия?

7.7. (а) Рассчитайте изменение стандартной свободной энергии и изменение энтропии для реакции: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 3\text{en} \rightarrow [\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+} + 6\text{NH}_3$, если для нее известно $\Delta H^\circ \approx -24 \text{ кДж/моль}$. (б) Оцените важность энтальпийного и энтропийного факторов в этом процессе. Справочные данные приведены в задании 7.5.

7.8. Ионные пары — это ассоциаты, т. е. своеобразные неустойчивые соединения, кратковременно существующие в растворах (обычно концентри-

рованных) и состоящие из, как правило, разноименно заряженных ионов¹. В их состав могут входить как ионы комплексов, так и сольватированные лиганды. При написании состава ионной пары партнеры обычно разделяют точкой с запятой, а весь ассоциат заключают в фигурные скобки: $\{(RH)^+; [ML_n]^- \}$. Комплексные ионные ассоциаты часто способны переходить в органические растворители. Протонированные молекулы полярных органических растворителей («ониевые катионы») иногда играют роль катионов ионных пар.

При добавлении к водным растворам роданида кобальта (II) ацетона или других кетонов, спиртов и альдегидов растворы приобретает интенсивное голубое окрашивание. Объясните наблюдаемое явление. На какой ион можно заменить оксониевый катион?

Может ли катион *трис*-(*о*-фенантролин)железа (II) $[Fe(phen)_3]^{2+}$ образовывать ионную пару с растворителем?

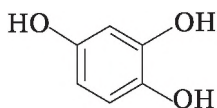
7.9. Понятие «хелат», введенное в 1920 гг. Морганом и Г. Дрю, происходит от греческого слова *chele* (клешня краба) и обозначает, что лиганд охватывает центральный атом двумя или несколькими «зубцами» (донорными атомами), как клешней.

Какие соединения вы знаете, в которых наблюдается такое строение? Назовите 2—3 хелатных комплекса, встречающихся в природе, и 2—3 хелатообразующих реагента, имеющих значение, например, для аналитической химии.

7.10. По Льюису, в результате донорно-акцепторного взаимодействия (своеобразной «реакции нейтрализации») заполняется свободная электронная оболочка акцептора; считается, что при этом особенно устойчивы комплексы с центральным атомом, имеющим электронную конфигурацию инертного газа. Описываются ли этими представлениями желтая кровяная соль и тетрацианомеркурат(I)? Поясните ситуацию с красной кровяной солью. Чем современные представления отличаются от изложенных?

7.11. Как известно, не всякий лиганд, содержащий несколько донорных атомов, способен быть хелатообразующим реагентом. Каково должно быть расположение донорных атомов, чтобы они могли координироваться одним и тем же центральным атомом?

7.12. В полифеноле одним центральным атомом координируются только две OH-группировки, находящиеся в орто-положении. С чем это может быть связано?

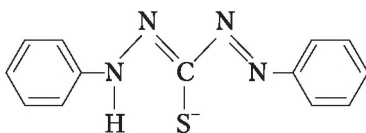


7.13. Понятие «внутрикомплексное соединение» введено Г. Леем (1904) и означает, что при образовании хелата положительный заряд центрального атома нейтрализуется присоединением равного числа отрицательно заряженных лигандов с образованием «внутренней соли». Можно ли рассматривать

¹ В 2002 г. (В. Котов) сообщено об изучении ионных пар, состоящих из одноименно заряженных ионов в растворах ферроцианидов.

в качестве внутрикомплексных соединений бис-(8-оксихинолинато) диаквамагния и оксихинолилат никеля? Нарисуйте координационное строение соединения магния.

7.14. Дитизон обычно реагирует как бидентатный хелатный лиганд с образованием «первичных дитизонатов», таких, как $\text{Pb}(\text{HDz})_2$. Может ли он давать другие внутрикомплексные соединения?



7.15. Некоторые исследователи различают обычные и так называемые эфирные хелаты.

Оцените условия образования хелатных комплексов с 8-оксихинолином для иона $\text{VO}(\text{OH})^{2+}$. Сколько их можно ожидать?

7.16. Комплексы типа 1,2-диаминовых играли заметную роль в развитии учения о комплексных соединениях. Они в большинстве случаев образуются при непосредственном взаимодействии солей с соответствующими аминами в растворах. Чем можно объяснить более высокую устойчивость, например, комплексов этилендиамина или пропилендиамина, сравнительно с аммиакатами?

7.17. Аммиакаты для химии координационных соединений являлись своеобразным «оселком», на котором оттачивались основные теоретические положения. В первую очередь это касается стабильности. В частности, аммиакаты солей переходных металлов в большинстве случаев устойчивы в водном растворе, между тем как аммиакаты типа $\text{NaI} \cdot 6\text{NH}_3$ и $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ водой разрушаются. В чем заключается причина такого различия?

7.18. Интерпретируйте следующее высказывание: «В большинстве пока изученных случаев комплексные ионы, образующиеся от окисленной формы данного металла, прочнее (в смысле константы нестойкости), нежели производные восстановленной формы. Это естественно как для комплексов с преобладающим ионным типом связи ..., так и для комплексов с преобладающим ковалентным типом связи» (Гринберг А. А., 1966).

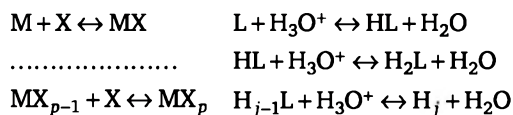
7.19. Для перевода комплексных ионов $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ и $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ в производные Pt(IV) требуются более жесткие условия, по сравнению с таковыми при окислении $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. С чем это можно связать?

7.20¹. Пусть проводится комплексонометрическое титрование 0,10 М раствора соли магния(II) при pH 9 (аммиачный буферный раствор), а титрант — 0,10 М раствор трилона Б. Рассчитайте условную константу устойчивости комплекса (β'), если L — полидентатный лиганд (ЭДТК), X — монодентатный лиганд (NH_3) которые вступают во взаимодействие с металлом M по схеме:



¹ Здесь и ниже цитируются сведения из учебника «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» под редакцией А.А. Ищенко (Т. 1) 2010 г.

Примите, что в качестве конкурирующих выступают следующие равновесия:



Формы существования металла: М (свободная форма), ML, MX, MX₂, ..., MX_p. Формы существования лиганда: L, ML, HL, H₂L, H_jL.

Указания. 1. Условная (кажущаяся) константа β' при выбранных и постоянных значениях pH раствора и концентрации лиганда задается следующим произведением: β' = β_{α_Mα_L}, где α_M или α_L — мольные доли металла или лиганда соответственно.

2. Мольные доли не зависят от общих концентраций металла и лиганда, а определяются лишь равновесной концентрацией конкурирующего лиганда [X] и равновесной концентрацией ионов [H₃O⁺]. Общая концентрация C(M) равна сумме равновесных концентраций частиц, содержащих атомы металла М и образующихся в результате конкурирующих равновесий М ↔ X.

Справочные данные: β_{MgY²⁻} = 4,9 · 10⁸; значения констант кислотной диссоциации ЭДТК: K₁^a = 1,0 · 10⁻²; K₂^a = 2,1 · 10⁻³; K₃^a = 6,9 · 10⁻⁷; K₄^a = 5,5 · 10⁻¹¹).

7.21. Осуществимо ли комплексометрическое титрование 0,10 М раствора соли магния(II) при pH 9 (аммиачный буферный раствор) с погрешностью Δ_{т3} = ±1 %, если титрант — 0,10 М раствор трилона Б?

Указание. Критерий осуществимости титрования имеет вид:

$$\lg[\beta'_{\text{MgY}^{2-}} \cdot C(\text{Mg}^{2+})_0] > -\lg \Delta_{\text{т3}}^2.$$

Справочные данные: β_{MgY²⁻} = 4,9 · 10⁸; значения констант кислотной диссоциации ЭДТК см. в задаче 7.20)

7.22. Оценить концентрацию аммиака, при которой не образуется осадок гидроксида меди(II), если содержание меди в растворе изменяется от 0,02 до 0,03 моль/л и pH = 8.

Справочные данные: K_s(Cu(OH)₂) = [Cu²⁺][OH⁻]² = 8,3 · 10⁻²⁰; константы устойчивости аммиакатов меди: β₁ = 9,8 · 10³, β₂ = 2,1 · 10⁷, β₃ = 1,1 · 10¹⁰, β₄ = 1,1 · 10¹²).

7.23. При каких условиях осуществимо титрование ионов Cu²⁺ в слабощелочной среде (pH = 8) с индикатором мурексидом¹?

¹ В слабощелочной среде индикатор мурексид работает наиболее эффективно. Кроме того, для поддержания постоянства pH обычно используется аммиачный буферный раствор: NH₄⁺ + 2H₂O ↔ NH₃·H₂O + H₃O⁺.

7.24. На примере комплексов щелочных металлов с краун-эфирами опишите наиболее устойчивые соединения.

7.25. На примере соединений K^+ , Rb^+ и, соответственно, Ag^+ , Tl^+ с краун-эфирами объясните аномально высокую стабильность двух последних комплексов.

Тема 8

ВНЕШЕСФЕРНЫЕ КАТИОНЫ И УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для катион-анионных комплексных соединений в различных характеристиках проявляется «взаимное влияние» в форме зависимости их от природы катиона. Такие корреляции наблюдаются, например, в спектрах ЯМР на ядрах ^{19}F , ЯКР, в мессбауэровских, электронных и колебательных спектрах. Они находят отражение в межъядерных расстояниях и силовых постоянных, в энергиях связи, а также в характеристиках термической устойчивости. Зависимости свойств вещества от природы катиона фиксируются для газообразных, твердых соединений и расплавов, а также для концентрированных растворов¹.

Проявления эффекта фиксируются в электронных и колебательных спектрах комплексных анионов типа MCl_4^- ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$), NiCl_6^{4-} , CrCl_6^{3-} в твердых соединениях, а также расплавах солей, когда говорить о полностью свободных ионах не приходится (Волков С. В. и соавторы, 1985—1993). Наблюдается, например, уменьшение (примерно на 800 см^{-1}) параметра расщепления кристаллическим полем ($10Dq$) для расплавленных хлорокомплексов никеля и кобальта при замене «внешнесферного» катиона от Li^+ к Cs^+ по ряду щелочных металлов. Правда, параметры расщепления с собственно стабильностью соединений связаны сложно², хотя при наличии только σ -связывания внутри координационного полиэдра центрального атома такие корреляции и оправданы.

¹ Некоторые источники, в которых можно почерпнуть соответствующие сведения: Габуда С. П., Земсков С. В. Ядерный магнитный резонанс в комплексных соединениях. Новосибирск : Наука, 1976; Нефедов В. И., Гофман М. М. Взаимное влияние лигандов в неорганических соединениях. М. : ВИНТИ, 1978; Волков С. В., Засуха В. А. Квантовая химия координационных и конденсированных систем. Киев : Наукова Думка, 1985.

² Именно по этой причине часто рассматриваемые в учебных пособиях корреляции некоторых электронных свойств (например, ЭСКП) с устойчивостью в настоящем пособии не рассматриваются.

8.1. Модель «взаимного влияния»¹

«Взаимное влияние» обычно трактуют с позиций так называемого индуктивного эффекта. В этой модели предполагается реализация следующей гипотетической схемы:



в которой имеет место перенос электронной плотности на катион M^+ через посредство мостиковых лигандов X (где A — центральный атом комплексного аниона) по донорно-акцепторному механизму.

При наличии ненулевого ковалентного вклада в связь $\text{M} \text{---} \text{X}$, лиганды передают часть электронной плотности катиону M^+ , т. е. последний выступает в роли акцептора электронов. Увеличение ковалентности связи $\text{M} \text{---} \text{X}$ ослабляет связь $\text{A} \text{---} \text{X}$, и наоборот.

Второе координационное окружение оказывает заметное влияние на свойства соединений. Это проявляется в стабилизации всей системы молекулярных орбиталей (МО) изолированных анионов в поле положительного заряда, создаваемого катионами (влияние кулоновских сил). При усилении акцепторной способности катионов M^+ , максимальной для Li^+ , наблюдается рост возмущения МО комплексных анионов, а эффективный заряд иона металла (M^+) при этом несколько снижается.

Тенденции в изменении прочности связи $\text{A} \text{---} \text{X}$ (или катиона с анионом) в большой мере обусловлены характером взаимодействия *ps*-орбиталей катиона с высшими заполненными МО (ВЗМО). Если в изолированных анионах ВЗМО — разрыхляющие, то усиление акцепторной способности катиона способствует укорочению по крайней мере одной связи $\text{A} \text{---} \text{X}$ комплекса в системе $\text{AF}_5^{2-} - n\text{M}^+$, где $\text{A} = \text{P}, \text{Sb}$. Поэтому понижение акцепторной способности катионов должно уменьшать прочность связи $\text{A} \text{---} \text{X}$. В том же ряду электростатическое взаимодействие способствует повышению стабильности.

Показательны теоретические оценки соответствующих энергий для производных катионов NH_4^+ , NF_4^+ , PH_4^+ , PF_4^+ (Чаркин О. П. и др., 1990). Так, энергия электростатического взаимодействия катион-анион варьируется в пределах 270—300 кДж/моль. Для ковалентного взаимодействия по схеме (8.1) величина энергии почти на полтора порядка меньше ($\sim 4\text{—}13$ кДж/моль).

8.2. Термическая устойчивость комплексных соединений

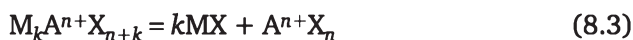
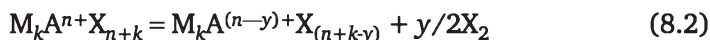
Как же слабый эффект взаимного влияния сказывается на реальной устойчивости химических соединений, например на пара-

¹ Киселев Ю. М. // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. С. 817—827.

метрах термической стабильности? Ответ на этот вопрос следует из рассмотрения соответствующих экспериментальных данных.

Здесь мы ограничимся соединениями, являвшимися предметом исследований начала 1990-х гг. Это перхлораты, простые и комплексные (Скогарева Л. С. и соавторы, 1991, 1992 гг.), гексахлорокомплексы Ce (IV), а также фторокомплексы Sb(III), Cl(III), Br(III), Xe(IV), Ln(IV), Ag(III), Au(V) различного состава с катионами щелочных и щелочноземельных металлов (Киселев Ю. М. и др., 1981—1992 гг.).

Термическое разложение соединений протекает в большинстве случаев квазиодностадийно и описывается следующими уравнениями:



Иначе говоря, процессы (8.2), (8.3) относятся либо к отщеплению лиганда, либо к разложению на бинарные соединения, причем одно из них летуче в условиях термического эксперимента.

Важной особенностью обсуждаемых здесь сведений является идентичность использованных в эксперименте подходов, методик и аппаратуры внутри каждой группы соединений. Именно это обычно считается существенным при оценке надежности сделанных выводов о стабильности по данным гетерогенной кинетики, неизотермический вариант которой использовался во всех этих исследованиях. Круг отобранных объектов определяется еще и необходимостью минимизации факторов, связанных с решеточными взаимодействиями и несовершенством реальной структуры.

К числу процессов типа (8.3) относятся реакции разложения соединений состава $MClO_4$, M_3LnF_7 , $MAgF_4$ и M_2CeCl_6 , где М — катион щелочного металла (некоторые экспериментальные данные показаны в табл. 8.1—8.3). Особенностью термолиза последних является то, что процесс в данном случае протекает с образованием не единственного твердого продукта, как это постулируется схемой (8.2), а смеси хлоридов щелочного металла и церия. По схеме (8.2)—(8.3) разлагаются $MClO_4$, $MBrF_4$, M_5XeF_6 и $M[Ce(ClO_4)_4]$.

Реакции (8.2), (8.3) с точки зрения эффекта взаимного влияния катион-анион сходны: в обоих случаях параметры термолиза (это интервал температуры, в котором происходит потеря массы, или температура максимальной скорости процесса — t_s либо энергии активации) коррелируют с природой катиона. Наиболее устойчивы производные цезия, наименее стабильны соединения с катионами

Li^+ и Na^+ . Иначе говоря, устойчивость повышается в следующем ряду катионов:

$$\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ \quad (8.4)$$

Таблица 8.1

Параметры термолитиза гептафторлантанидатов (IV)*

Соединение	Параметры термолитиза	
	t_0 (°C)	t_s (°C)
Cs_3NdF_7	200	320
$\text{Cs}_3\text{TmF}_{6.7}$	200	340
Cs_3DyF_7	180	360
Rb_3DyF_7	180	340
KDyF_7	150	320

* Симметрия аниона D_{4h} , t_0 — температура начала разложения вещества.

Таблица 8.2

Термическое разложение некоторых фторидов

	$t_{\text{пл}}$	$t_{\text{разложения}}$	t_{s}	$E_{\text{a}} (\pm 8)$, кДж/моль
	°C			
NaBrF ₄	260	220—280 ^a	320	
		280—340 ^b		
KBrF ₄	260	140—400 ^a	480 ^c	
		400—560 ^b		
RbBrF ₄	240	180—550 ^a	600 ^c	
		550—610 ^b		
CsBrF ₄	210	140—550 ^a	620 ^c	
		550—700 ^b		
KClF ₄	220	160—340	290	70 ^d
RbClF ₄	190	240—440 ^e	425	
CsClF ₄	180	250—490 ^e	470	
NaXeF ₅		120—270	215	70 ^d
KXeF ₅		200—390	350	63 ^d
		390—450	440	
		450—470	465	
RbXeF ₅		360—550	540	97 ^d

	$t_{\text{пл}}$	$t_{\text{разложения}}$	t_{s}	$E_{\text{a}} (\pm 8),$ кДж/моль
	°C			
CsXeF ₅		370—580	567	107 ^d
Cs ₂ XeF ₈		400—590	570	138 ^d

t_s — температура максимальной скорости разложения.

^a Стадия медленного разложения.

^b Стадия быстрого разложения.

^c Наблюдается интенсивное взаимодействие с материалом реактора.

^d Расчет проведен для реакции первого порядка.

^e Состав образца $5\text{KF} \cdot \text{KXeF}_5$.

Таблица 8.3

Результаты изучения термической устойчивости гексахлороцератов (IV)

$\text{M}_2\text{CeCl}_6,$ M:	Температура стадии, на которой выделяется хлор, °C						
	по данным химического анализа ^{a*}			по данным термогравиметрии ^{b*}		визуальные наблюдения ^{c**}	
	$t_0 - t_k$	t_s	$\Sigma\% \text{Cl}_2$	$t_0 - t_k$	t_s	$t_{\text{пл}}$	$t_{\text{разл}}$
Cs^+	280—350	330	100	280—346	330		300
Rb^+	20—100	—	100	—	—		100
NMe_4^+	140—300	230	71	290—330	230		250
NEt_4^+	160—260	200	8	—	200		250
NPr_4^+	160—190	—	3	—	190?	187—192	190
NBu_4^+	160—170	—	1	—	—	175	175
PyH^+	177—253	190	41	190—260	235	—	190
LuH^+	180—240	180	10	190—?	240	—	—
KolH^+	180—230	—	5	190—?	235	—	—
PPh_4^+	—	—	0,0	—	—	285—290 ^{***}	290
AsPh_4^+	—	—	0,0	—	—	271—274 ^{***}	270

^a Скорость нагревания 10 град/мин; газ-носитель Ar.

^b Термоаналитические данные (скорость нагревания 6 град/мин, N_2).

^c Визуально-политермический метод, кварцевые капилляры (скорость нагревания менее 1 град/мин).

* Погрешность измерения $\pm 5^\circ$.

** Погрешность менее $\pm 1^\circ$.

*** Стадия выделения HCl (изменение окраски соединения происходит в твердом теле еще до начала разложения с выделением газа и потерей массы). Lu = 2,4-диметил пиридин; Kol = 2,4,6-триметил пиридин; Py — пиридин; Ph — фенил; Me — метил, Et — этил; Pr — пропил; Bu — бутил.

При этом иногда наблюдаются очень большие различия в температурах разложения. Необычно сильно они проявляются в случае Cs_2CeCl_6 (I) и Rb_2CeCl_6 (II): t_s (I) составляет 330 °C, а t_s (II) — лишь 100 °C. Итак, даже для катионов, характеризующихся большими размерами и минимальным вкладом в связь M—X эффектов ковалентности, различия в t_s (обозначим как $\Delta t_{\text{Cs}^+/\text{Rb}^+}$) достигают ~200 °C.

Существенно ниже значения Δt для серии гексахлороцератов с органическими катионами — производных пиридиния и тетраалкиламмония. Для соединений пиридиния и его метилзамещенных (лутидина и коллидина), т. е. катионов, являющихся сравнительно сильными π -акцепторами, существенного различия в температурах стадии выделения хлора вовсе не зафиксировано (для них t_s составляет примерно 190 °C), хотя по отношению к хлорированию органического катиона устойчивость резко понижается по мере увеличения числа заместителей в гетероцикле.

Для производных катионов NR_4^+ стабильность соответствующих M_2CeCl_6 понижается слева направо в следующей последовательности:



причем величины $\Delta t_{\text{NR}_4^+/\text{NR}_4^+}$ составляют примерно 20—40°, а наиболее устойчивый комплекс $(\text{NMe}_4)_2\text{CeCl}_6$ менее стабилен, чем Cs_2CeCl_6 .

Последовательности (8.4), (8.5) определяются переносом электронной плотности по (8.1), а общая энергетика комплексов — преимущественно эффектами электростатики. По мере роста значимости процессов миграции электронной плотности (за счет наличия π - или σ -акцепторов) устойчивость соединения понижается.

В этой связи отметим важное обстоятельство. Для $\text{M}[\text{Ce}(\text{ClO}_4)_4]$ соединение с катионом $\text{M}=\text{NMe}_4^+$ устойчиво примерно в такой же мере, как и соли цезия и рубидия в отличие от M_2CeCl_6 . Эти различия, видимо, можно связать со способом передачи «взаимного влияния».

Действительно, существование механизма (8.1) предполагает наличие «передаточного» звена: в модели принимается, что в качестве такового выступает лиганд комплексного аниона, который в известном смысле считается неэквивалентным остальным лигандам. Свойства этого звена, понятно, могут сказываться на эффективности акцептирования. Для хлорокомплексов Ce(IV) «передаточное» звено — ионы Cl^- , а для комплексных перхлоратов — это ионы O^{2-} .

Тетраэдрический катион NMe_4^+ способен оказывать большее воздействие на ион Cl^- (по сравнению с ионом O^{2-}), чем сферические ионы Cs^+ или Rb^+ . $(NMe_4)_2CeCl_6$ несколько менее устойчив, нежели Cs_2CeCl_6 , тогда как для комплексных перхлоратов тетраметиламмония и рубидия можно ожидать примерно одинаковой стабильности за счет эффекта размерности.

Фторантимонаты (III) M_2SbF_6 разлагаются при нагревании¹ по уравнению, отличному от (8.2) или (8.3), с образованием кроме летучего при температуре опыта SbF_3 (это примерно 340 °C) и M_3SbF_6 . При этом выполняется последовательность (8.4) (имеются указания² на возможность ее обращения). Это означает, что несимметричное поле положительного заряда способствует возникновению преимущественного направления при реализации превращения с участием аксиальных ионов F^- при нагревании.

Рассмотрим теперь данные, которые вовсе не согласуются с представленными рядами устойчивости. Здесь остановимся только на двух экспериментально надежно установленных фактах, обнаруженных при изучении комплексных фторауратов(V) и ацетилацетонатов кобальта.

Фтораураты(V) щелочных и щелочноземельных металлов построены, как и все ранее рассмотренные соединения, по островному типу структуры. Термическое разложение $M^{*+}(AuF_6)_x$ (табл. 8.4)³ происходит по следующим схемам:

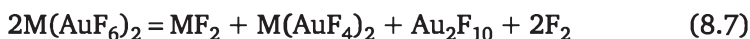
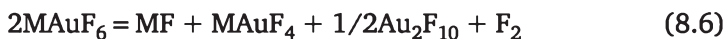


Таблица 8.4

Термическое разложение фторауратов щелочных и щелочноземельных металлов

Соединение	Область температур разложения	t_s , °C*
$LiAuF_6$	150—380	350
$NaAuF_6$	150—410	400
$KAuF_6$	150—400	360
$RbAuF_6$	150—400	—
$CsAuF_6$	140—390	360

¹ Ptaszynski B. // *Polsk. J. Chem.* 1978. V. 52. № 5. P. 901; Ptaszynski B. // *Polsk. J. Chem.* 1978. V. 52. №. 6. P. 1113.

² Сергиенко В. И., Игнатъева Л. Н., Гуцев Г. Л. [и др.] // *Журн. физ. химии.* 1987. Т. 61. С. 1240.

³ Киселев Ю. М., Попов А. И., Коробов М. В. [и др.] // *Журн. неорган. химии.* 1989. Т. 34. С. 2240.

Соединение	Область температур разложения	t_s , °C*
$\text{Mg}(\text{AuF}_6)_2$	110—380	270
$\text{Ca}(\text{AuF}_6)_2$	110—380	260
$\text{Sr}(\text{AuF}_6)_2$	100—410	260
$\text{Ba}(\text{AuF}_6)_2$	110—400	270

*Для стадии, соответствующей максимальной потере массы.

Здесь важно, что параметры термоллиза рассматриваемых соединений оказываются практически одинаковыми, по крайней мере, внутри групп комплексов с однотипными катионами. Различия в температуре невелики и между группами не превышают 40—50 °C, если ориентироваться на температуру начала разложения. Механизм реакций (8.6), (8.7) не может быть интерпретирован с точки зрения возможного наложения процессов отщепления фтора от фторауратов (V) и разложения их на бинарные соединения, тем более что последний запрещен термодинамически (Попов А. И., 1989). Наконец, зафиксирована аномально высокая реакционная способность летучего продукта разложения.

Все эти обстоятельства позволяют представить суммарные процессы (8.6), (8.7) как реакции диспропорционирования фторауратов с образованием высокореакционноспособного и поэтому малоустойчивого летучего фторида золота в степени окисления, отличной от +5. Это удовлетворительно объясняет нарушение последовательности (8.4), так как диспропорционирование — действительно энергетически более мощный эффект по сравнению с эффектом взаимного влияния по схеме (8.1). Поэтому последний, очевидно, маскируется и не может обнаруживаться на практике.

Комплексные ацетилацетонаты кобальта и никеля состава $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{X}_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}$)¹ в отличие от обсуждавшихся выше соединений содержат щелочные катионы, достаточно сильно координированные в структуре. Ионы M^+ малого размера (это Li^+ , Na^+ и, возможно, K^+) координируются атомами карбонильного кислорода, а тяжелые щелочные катионы из-за больших размеров связаны с атомами углерода, поскольку из-за стерических препятствий не могут приближаться к атомам кислорода.

При нагревании $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{X}_3$ в вакууме имеют место два процесса, это собственно разложение, а также сублимация комплекса (рис. 8.1, 8.2). Если по ряду Li , Na , K , Rb , Cs растут температуры сублимации $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{X}_3$ (с 210 до 260 °C), то температуры разложения (это относит-

¹ Рожанский И. Л., Стебляно А. Ю., Григорьев А. Н. // Журн. неорганической химии. 1992. Т. 37. С. 1139; Стебляно А. Ю. : дисс. канд. хим. наук. М. : МГУ, 1994.

ся к первой стадии процесса, четко фиксируемой на соответствующих кривых потери массы) возрастают от Li^+ к Na^+ , а затем по ряду K^+ , Rb^+ , Cs^+ существенно понижаются (с 318 до 285 °С).

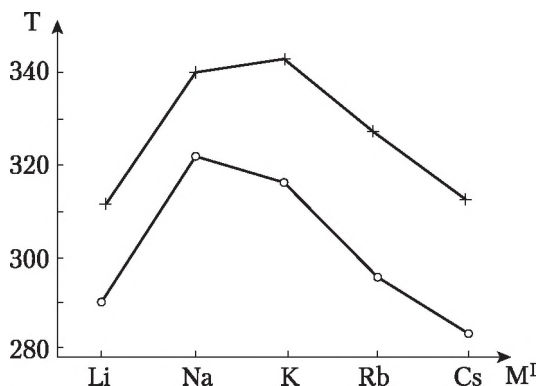


Рис. 8.1. Температуры максимального развития реакций термического разложения комплексных ацетилацетонатов кобальта и никеля с катионами щелочных металлов во «внешней координационной сфере»

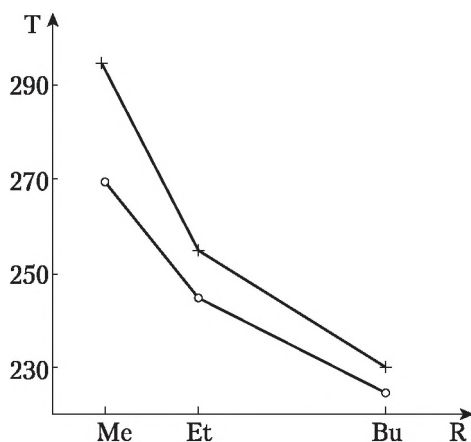


Рис. 8.2. Температуры максимального развития реакций термического разложения комплексных ацетилацетонатов кобальта и никеля с катионами четвертичных аммониевых оснований во «внешней координационной сфере»

Такая ломаная последовательность в $t_{\text{разл}}$ объясняется изменением в ряду $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ природы «передаточного» звена: в одном случае (производные легких щелочных металлов) это ионы O^{2-} , в другом — γ -углерод хелатного цикла (т. е. некоторая избыточная электронная плотность), а также характера связывания. Для соединений Li^+ и Na^+ (а, возможно, и K^+) акцептирование электронной плотности происходит со связывающих МО комплекса, в связи с чем от Li^+

к Na^+ стабильность MCoX_3 растёт. Для производных $\{\text{K}^+, \text{Rb}^+\} < \text{Cs}^+$ в переносе электронной плотности участвуют π -электроны, располагающиеся на разрыхляющих МО, что в этом ряду должно понижать общую устойчивость.

Интересно, что для аналогичных производных больших органических (четвертичных) катионов (рис. 8.11) соблюдается последовательность (8.5). Это лишний раз подтверждает важный вклад в устойчивость именно электростатики.

Таким образом, стабильность соединений и соответствующие тенденции изменения ее параметров от «природы» катиона определяются балансом энергий связи катиона и аниона, в том числе спецификой центрального атома комплекса, характером связывания и свойствами «передаточного» звена.

Упрочение или ослабление связи $\text{A}-\text{X}$ сказывается на термодинамике системы катион—анион.

Можно показать, что для разности температур разложения комплексов с различными катионами по (8.2) имеет место уравнение

$$\Delta t_{M^i/M^j} = \{ \Delta_r H(8.2)_{M=M^j/\Delta_r S_j} / \Delta_r S_j \} - \{ \Delta_r H(8.2)_{M=M^i/\Delta_r S_i} / \Delta_r S_i \}. \quad (8.8)$$

При $\Delta_r S_j = \Delta_r S_i$ получаем

$$\Delta t_{M^j/M^i} = \{ \Delta_r H(8.2)_{M=M^i} - \Delta_r H(8.2)_{M=M^j} \} / \Delta_r S_{i(j)}. \quad (8.9)$$

Тогда условие независимости температуры разложения от природы катиона, т. е.

$$\Delta t_{M^j/M^i} = 0 \quad (8.10)$$

задается уравнением

$$\Delta_r H(8.2)_{M=M^j} = \Delta_r H(8.2)_{M=M^i}. \quad (8.11)$$

Численные оценки, проведенные для процесса диспропорционирования гексафторауратов по данным А. И. Попова (1989), показывают, что критерий (8.10) справедлив в пределах погрешности термодинамического расчета¹, а данные термолиза могут выполнять роль своеобразного критерия надежности значений энтальпий образования.

Таким образом, зависимость различных характеристик вещества от природы внешнесферного катиона обусловлена совокупностью кулоновского и донорно-акцепторного взаимодействия.

В целом, повышение или понижение стабильности в тех или иных рядах задается:

¹ $\Delta_r H$ процесса (8.11) по А. Попову (канд. дисс., МГУ, 1989) составляет -40 кДж/моль.

- геометрией поля положительного заряда, создаваемого катионами;
- симметрией анионного и катионного кристаллических полей;
- интенсивностью переноса электронной плотности на акцептор;
- характером взаимодействия МО донора и акцептора;
- природой центрального атома комплексного аниона;
- спецификой передаточного звена в цепи ковалентного взаимодействия.

Подчеркнем, что эффект «катиона» проявляется как значительный, причем настолько, что может оказывать определяющее влияние на устойчивость соединений в конденсированной фазе.

* * * * *

Представленное обсуждение показывает, что вопрос об устойчивости координационных соединений во многом зависит от свойств атомов-комплексобразователей. Одно из основных свойств большинства комплексных соединений — окислительные состояния. В теме 15 вопрос об их устойчивости рассматривается более подробно в рамках концепции стабилизации состояний окисления.

Контрольные вопросы и задания

1. Опишите проявления и природу эффекта влияния природы внешне-сферных катионов на свойства катион-анионных комплексных соединений.
2. При обсуждении термической стабильности поясните важность использования данных, полученных с применением идентичных подходов, методик и аппаратуры внутри каждой группы соединений.
3. Насколько необходима при обсуждении результатов термолитиз гипотеза о «передаточном звене»? Всегда ли она работает?
4. Попытайтесь оценить по данным литературы (см., например, справочник «Термические константы веществ» или другие надежные источники) значимость «эффекта катиона» в ряду изоструктурных соединений.
5. Поясните разницу между данными о термической устойчивости, полученными в изотермических и неизотермических условиях. Каковы следствия из этого для трактовки термической стабильности?

Упражнения

8.1. Комплексные ацетилацетонаты кобальта и никеля состава $M^I M^I X_3$ ($M^I = Co, Ni$) содержат щелочные катионы, достаточно сильно координированные в структуре. Экспериментальные данные по термическому разложению этих соединений показывают, что при нагревании $M^I M^I X_3$ в вакууме имеют место два процесса, это собственно разложение, а также сублимация комплекса. По ряду Li, Na, K, Rb, Cs растут температуры сублимации $M^I M^I X_3$

(с 210 до 260 °С). Температуры разложения (это относится к первой стадии процесса, четко фиксируемой на соответствующих кривых потери массы) возрастают от Li^+ к Na^+ , а затем по ряду K^+ , Rb^+ , Cs^+ существенно понижаются (с 318 до 285 °С). Объясните такое поведение комплексов $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{X}_3$ при нагревании.

8.2. Комплексные соединения состава $\text{M}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) нагревают при 380 °С в течение 1—2 ч в условиях, когда (1) возможен отвод вероятных газообразных продуктов термоллиза; (2) исключаются процессы взаимодействия исходных веществ и продуктов разложения с материалами реактора и газовой фазой внутри него, а также (3) не происходит каталитических реакций. Спрогнозируйте (а) наиболее вероятную общую схему (число стадий разложения) и тип процесса в предположении, что все соединения разлагаются одинаковым образом, укажите (б) наиболее термически устойчивое соединение и (в) тенденцию в изменении стабильности соединений в ряду щелочных катионов.

8.3. Координационные соединения состава $\text{M}^{\text{I}}\text{Br}^{\text{III}}\text{F}_4$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) нагревают в режиме линейного подъема температуры (квазилабиринтный тигель, материал: никель) в условиях, когда (1) возможен отвод вероятных газообразных продуктов термоллиза и (2) не происходит каталитических реакций. Результаты по данным [Киселев Ю. М., Попов А. И., Суховерхов В. Ф. [и др.] // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. С. 1007] приведены в табл. 8.2.

Укажите (а) наиболее термически устойчивое соединение, (б) тенденцию в изменении стабильности соединений в ряду щелочных катионов и (в) возможную природу появления двухстадийного процесса.

8.4. Координационные соединения состава $\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}^{\text{III}}\text{F}_4$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) нагревают в режиме линейного подъема температуры (квазилабиринтный тигель, материал: никель) в условиях, когда (1) возможен отвод вероятных газообразных продуктов термоллиза и (2) не происходит каталитических реакций. Результаты по данным [Попов А. И., Киселев Ю. М., Суховерхов В. Ф. и др. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. С. 1395] приведены в табл. 8.2.

Спрогнозируйте (а) наиболее вероятную общую схему разложения и тип процесса в предположении, что все соединения разлагаются одинаковым образом, укажите (б) наиболее термически устойчивое соединение и (в) закономерность в изменении стабильности соединений в ряду щелочных катионов.

8.5. Координационные соединения состава $\text{M}^{\text{I}}\text{Xe}^{\text{IV}}\text{F}_5$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) и $\text{Cs}_2\text{Xe}^{\text{VI}}\text{F}_8$ нагревают в режиме линейного подъема температуры (квазилабиринтный тигель, материал: никель) в условиях, когда (1) возможен отвод вероятных газообразных продуктов термоллиза и (2) не происходит каталитических реакций. Результаты по данным [Киселев Ю. М., Попов А. И., Фадеева Н. Е. [и др.] // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. С. 378] приведены в табл. 8.2.

Спрогнозируйте (а) наиболее вероятную общую схему разложения и тип процесса в предположении, что все соединения разлагаются одинаковым образом, укажите (б) наиболее термически устойчивое соединение и (в) закономерность в изменении стабильности соединений в ряду щелочных катионов.

Раздел IV

ПРЕВРАЩЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящем разделе описан ряд актуальных задач химии координационных соединений. В первую очередь это касается реакционной способности комплексных соединений, а конкретнее — дается общее описание базовых концепций, трактующих активность координационных соединений в химических реакциях. Это касается описания проблемы взаимного влияния, кислотно-основных превращений, процессов замещения лигандов, окислительно-восстановительных реакций координационных соединений, а также влияния среды на скорость указанных процессов.

Тема 9

ПРОБЛЕМА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В этой теме рассматривается важнейший аспект химии координационных соединений, касающийся их реакционной способности.

Реакционную способность можно рассматривать с чисто описательной точки зрения, а также с позиции известных механизмов. Действительно, существует множество быстрых процессов с участием координационных соединений, которые «контролируются термодинамикой» и не меньшее число таковых, «контролируемых кинетикой». К первым относятся, как правило, реакции, которые можно пытаться описывать (а их результат предсказывать) с использованием кислотно-основных (прежде всего, донорно-акцепторных) представлений или с позиций теории взаимного влияния лигандов, когда в реакции возникают проблемы изменения ионности/ковалентности. Что же касается процессов, «контролируемых кинетикой», то здесь существуют проблемы составления, а точнее угадывания, соответствующих механизмов.

Оба подхода, безусловно, не являются универсальными, так как существует бесчисленное число вариантов химического связывания между центральными ионами и лигандами, обусловленное множественностью, во-первых, собственно центральных ионов в разных состояниях окисления и, во-вторых, — лигандов. Очевидна бесперспективность попыток описания сложных химических явлений с помощью примитивных, чаще всего, однопараметрических моделей. Тем не менее, используемый во многих случаях прием существенного упрощения сложных взаимосвязей между атомами вещества представляется полезным для выявления наиболее значимых в каждом конкретном случае действующих факторов.

Упрощая общую ситуацию, можно полагать, что известно два общих типа превращений координационных соединений: это процессы: (а) затрагивающие центр координации или (б) периферийные части комплексов, а точнее, собственно лиганды.

Возможно, по меньшей мере, два типа реакций, связанных с центром координации, обусловленных (1) изменением состояния окисления комплексообразователя, а также (2) заменой одного центра на другой без изменения самих лигандов, числа и типа их связи

с центром. Второй тип особенно характерен для реакций обмена катионами в комплексах с жестко структурированными лигандами типа фуллеренов, краун-эфиров и т. п. Точно так же возможны два типа «периферийных процессов»: электрофильное и нуклеофильное замещение лигандов, а также различные обменные процессы без изменения окислительного состояния металла.

Во всех случаях приходится иметь дело с активационными барьерами, препятствующими реализации того или иного координационного окружения центральных атомов. Природа этих барьеров разнообразна и обусловлена химической спецификой соединения и центрального атома комплекса. Оба указанных аспекта генетически связаны и проявляются в конкретных процессах, имеющих определенный механизм.

Механизм любой реакции — это классический «черный ящик», а все знание о нем приобретается на основании сведений о зависимостях скорости или степени превращения от времени или температуры. Поэтому в настоящем разделе нельзя пройти, хотя бы и схематично, мимо вопроса о кинетике реакций — гомогенных и гетерогенных. Что касается собственно механизмов гомогенных реакций, отметим, что сами по себе механизмы редко устанавливаются однозначно, так как при их установлении приходится опираться только на косвенные сведения. Поэтому при обсуждении механизма той или иной химической реакции необходимо учитывать вероятность разных ее маршрутов, особенно в условиях, когда одновременно могут протекать несколько параллельных процессов и когда даже небольшие вариации условий могут изменить доминирующую реакцию.

Различие между гомогенным и гетерогенным случаями весьма существенно, так как поверхность раздела фаз часто оказывается определяющим фактором, влияющим как на механизм, так и на свойства промежуточных продуктов, если, конечно, их удастся локализовать. Если для гомогенных систем (здесь мы имеем в виду преимущественно растворы) можно достаточно обоснованно говорить об ассоциативных, диссоциативных, радикальных и т. д. механизмах, то в гетерогенном случае из-за наличия реакционной поверхности раздела фаз возможно лишь качественное, эмпирическое рассмотрение (здесь таковое проводится на примере реакций образования некоторых фторокомплексов).

Наконец, нельзя не отметить то обстоятельство, что известны кинетические данные для настолько большого числа разнородных химических, а теперь уже и биохимических реакций, что простое их перечисление займет много страниц убористого текста. Достаточно сказать, что в фундаментальной коллективной монографии под названием *Comprehensive Coordination Chemistry*, изданной

в 2001—2002 гг., содержится 10 томов, в которых упомянуты сотни изученных процессов. Поэтому в настоящем пособии мы вынуждены описывать только базовые механизмы реакций.

9.1. Описание реакционной способности¹

Прежде, чем перейти к рассмотрению собственно вопроса о реакционной способности, кратко напомним некоторые постулаты, важные для дальнейшего.

Под *химической реакцией* понимается такая последовательность элементарных актов, при которой реализуется переход

$$\sum_i M_i \rightarrow \sum_j M'_j, \quad (9.1)$$

где M_i , M'_j — частицы (молекулы) разных типов.

Химическая реакция определяется как процесс, приводящий к появлению частиц с отличным от исходного минимумом потенциальной энергии («потенциальной ямой»).

Концентрация C_i — это число частиц n данной компоненты массой m_i в данном энергетическом состоянии E_i в единице объема V_i .

Закон сохранения массы для каждого сорта частиц N_i в реагирующей системе выглядит следующим образом:

$$\sum_i N_i = \text{const.} \quad (9.2)$$

Скорость реакции v_i (например, для реакции первого порядка с расходуемым компонентом А имеем: $v \equiv d[A]/dt$) определяется соотношением

$$v_i = 1/V_i \lim_{\Delta t \rightarrow 0} (\Delta n_i / \Delta t), \quad (9.3)$$

где n_i — число частиц i -того сорта в системе; Δn_i — изменение, обусловленное протеканием реакции.

Под *механизмом химической реакции* обычно понимается совокупность элементарных стадий, из которых складывается превращение реагентов в продукты. Элементарная стадия реакции — сумма электронно-ядерных трансформаций молекулярной системы на пути реакции из данного в соседний минимум. В простых реакционных схемах считается, что самая медленная стадия реакции

¹ Помимо общих пособий по химической кинетике рекомендуется ознакомиться с весьма важной монографией: Полак Л. С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М. : Наука, 1979. Полагая, что читатель воспользуется этой рекомендацией, описание методик вычисления или определения кинетических характеристик здесь не приводится.

определяет общую скорость реакции, и ее называют *скоростью-определяющей* или *лимитирующей стадией*. Однако в общем случае все стадии реакции вносят свой вклад в закон скорости и влияют на общую скорость.

Обычно принимаются следующие аксиомы.

1. В реакции имеет место сохранение массы, энергии, импульса и момента количества движения. Иначе говоря, в процессе должны соблюдаться энергетический и массовый баланс.

2. Для протекания реакции необходимо столкновение, по крайней мере, двух активных (их еще называют реакционноспособными) частиц, т. е. еще до акта взаимодействия в системе должны появиться условия для создания таковых. Считается, что эти условия создаются за счет так называемых флуктуаций, спонтанно возникающих в системе, а количество флуктуаций обусловлено параметрами состояния.

3. Частицы, участвующие в реакции, статистически независимы, т. е. соблюдается правило аддитивности, как минимум, энергии.

4. Реакция является одним из каналов перераспределения энергии в системе, приводящем ее в конечном итоге в «потенциальную яму».

5. Чтобы реакция стала возможной, система сталкивающихся частиц должна обладать некоторой минимальной энергией и подходящей пространственной ориентацией этих частиц.

5. Существует такой состав $\sum c_i$, который отвечает равновесному состоянию, не изменяющемуся во времени t .

Первые четыре постулата определяют условия, необходимые для протекания процесса. Пятый и шестой формулируют достаточные условия, правда, лишь, при рассмотрении их в совокупности с другими постулатами.

В качестве минимальной энергии, упоминаемой в аксиоме 5, для обычных гомогенных реакций используют т. н. *энергии активации*, которые определяются как разность между средними энергиями реагирующих частиц и всех частиц, имеющихся в системе реагенты—продукты (термин ввел в 1920-е гг. Р. Толмен).

Для описания скоростей химических реакций используется два подхода — классический (аррениусовский¹) и неравновесный. В классическом варианте предполагается, что система реагенты—продукты в каждой точке эволюции более или менее близка к равновесному состоянию. Считается, что это условие выполнимо для большинства относительно медленных процессов, протекающих в растворах. Сильные отклонения от равновесия обычно на-

¹ Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика // пер. под ред. Л. С. Полака. М. : Мир, 2000.

блюдаются для реакций в газовой фазе, когда элементарные акты осуществляются путем неупругих столкновений, процессы проходят за короткие промежутки времени (менее 10^{-5} с) и принципиальным является существование явлений переноса (струй, потоков массы и (или) энергии)¹.

При обоих описаниях справедлив общий принцип микроскопической обратимости, который заключается в том, что для каждого прямого элементарного процесса существует обратный, а оба в совокупности образуют элементарную химическую реакцию, в которой реализуется равновесие между продуктами и исходными реагентами.

Неравновесность и необратимость проявляются только на макроскопическом уровне, когда имеет место существование ансамблей частиц, содержащих статистически значимое их число. Обычно рассматриваются относительно медленные процессы в конденсированной среде и используется классический вариант кинетического описания.

«Аррениусовское приближение» базируется на трех посылах:

- (1) столкновение частиц происходит адиабатично;
- (2) применима модель упругих столкновений;
- (3) в процессе сохраняется равновесное распределение частиц по энергиям, т. е. для системы определена только одна температура, являющаяся параметром максвелл-больцмановского распределения.

Таким образом, в близких по всем параметрам, кроме собственно химической реакции, к равновесию в системах принимается, что справедливо уравнение Аррениуса для константы скорости k :

$$k(T) = A(T) \exp(-E_a/k_B T), \quad (9.4)$$

где $A(T)$ — так называемый предэкспоненциальный множитель; E_a — энергия активации, k_B — постоянная Больцмана, или

$$\begin{aligned} k(T) &= A(T) \cdot \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) \equiv \\ &\equiv A(T) \cdot \exp(\Delta S^\ddagger/R) \cdot \exp(-\Delta H^\ddagger/RT), \end{aligned} \quad (9.4a)$$

где значок ‡ показывает принадлежность отмеченной им величины к переходному состоянию (активированному комплексу). В теории переходного состояния Эйринга² $A(T) \equiv \kappa(RT/Nh) = 6,0 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$

¹ Неравновесность проявляется при протекании реакций под высоким давлением, в случае механохимической обработки системы, а, если реакция энергозависима, то при воздействии относительно высоких энергий, например в микроволновом диапазоне и т. д.

² Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакции. М.: Иностранная литература, 1948.

(25 °C), где α — трансмиссионный коэффициент, учитывающий так называемые динамические эффекты.

9.2. Общее теоретическое описание химического взаимодействия

Теоретическое описание химического взаимодействия возможно различными путями. Один из них предполагает квантово-химический подход. К середине 1980-х гг. удалось сформулировать основные положения последнего. В начале 1990-х гг. М. Ньютоном¹ был опубликован весьма полезный обзор применения квантово-химических подходов к описанию донорно-акцепторных реакций (здесь необходимо отметить важную роль работ Р. Пирсона, Дж. Чатта, Н. Хаша, Р. Маркуса², В. Г. Левича³, Р. Р. Догонадзе).

Возьмем систему, состоящую из реагентов А и продуктов реакции В. Когда реагенты находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга, они между собой не взаимодействуют (в этом случае говорят о «входном канале» реакции). При сближении до какого-то расстояния происходит их взаимодействие, сопровождающееся перестройкой электронных оболочек атомов (молекул) и ядерных конфигураций реагентов. Наконец, образовавшиеся продукты расходятся на такие расстояния, при которых дальнейшим взаимодействием можно пренебречь («выходной канал» реакции).

Поскольку во «входном» и «выходном» каналах частицы не взаимодействуют друг на друга, их состояния описываются стационарным уравнением Шредингера. В сфере реакции, т. е. в том месте пространства, где происходит элементарный акт, состояния системы описываются уравнением Шредингера «со временем»:

$$i\hbar(\partial/\partial t)\Psi = H\Psi \quad (9.5)$$

для нестационарных состояний.

Решение этого уравнения в виде зависимости волновой функции от времени $\Psi(t)$ дает вероятность нахождения системы в состоянии Ψ_f . Однако расчет $\Psi(t)$ практически невозможен без принятия ряда допущений. В качестве наиболее важного принимается *адиабатическое приближение* (приближение Борна — Оппенгеймера, соглас-

¹ Newton M. D. // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 767.

² Рудольф Маркус отмечен Нобелевской премией по химии за 1992 г. См. Levi B. G. // Phys. Today. 1999. V. 45. № 1. P. 20.

³ См. монографию: Bockris J. O. M., Reddy A. K. N., Gamboa-Aldeco M. Modern Electrochemistry, Fundamentals of Electrodeics. Vol. 2A. Kluwer Acad. 2000. P. 1140. В США кафедре физико-химической гидродинамики колледжа Нью-Йорка присвоено имя В. Г. Левича (Levich Institute, Steinman Hall, City College of CUNY, 140th Street & Convent Avenue New York, NY 10031).

но которому движение ядерной и электронной подсистем коррелировано).

Для теоретического решения кинетической задачи в приближении Борна — Оппенгеймера сначала рассчитывают состояния электронов, движущихся в электростатическом поле неподвижных ядер, расположенных в определенных точках пространства (задаются, например, симметрией). Затем вычисляют полную энергию системы (молекулы), в т. ч. решая уравнение для движения ядер, которое и обуславливает путь процесса. Она определяет вид поверхности потенциальной энергии (ППЭ¹) молекулы. В адиабатическом приближении полагают, что имеет место взаимодействие точечных ядер как бы с размазанным электронным облаком, а форма ППЭ существенно зависит от квантового состояния электронов. Во входном и выходном каналах реакции электронные термы состояний, соответственно начального и конечного, описываются ППЭ $U_i(q)$ и $U_f(q)$ (рис. 9.1).

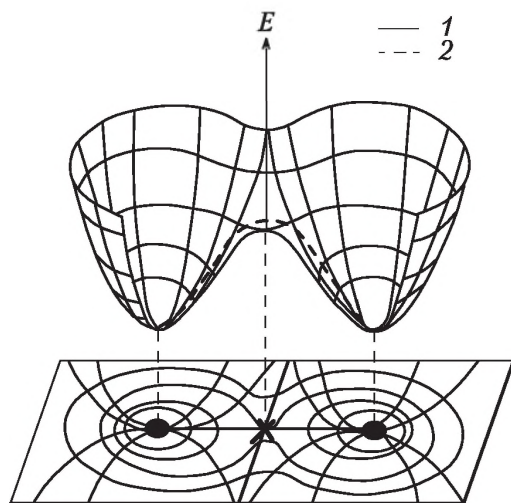


Рис. 9.1. Поверхности потенциальной энергии реагента и продукта реакции, а также их проекция на конфигурационное пространство (по Миняеву):

1 — путь реакции на ППЭ; 2 — его проекция; кривые, выходящие из минимумов, показывают градиентные линии, а замкнутые кривые — эквипотенциальные линии; крестиком показано переходное состояние

Непосредственно до элементарного акта происходит поляризация реагентов с соответствующей «подготовкой» электронных оболочек. Предполагается, что это имеет место за счет сил кулоновской природы, действие которых возрастает при сближении реагентов.

¹ Понятие поверхности потенциальной энергии соединения введено М. Борном и Р. Оппенгеймером в 1927 г.

Сам переход из исходного в конечное состояние возможен тогда, когда энергии этих состояний равны между собой (*принцип Франка — Кондона*). Это равенство выполняется лишь при такой конфигурации ядер, при которой координата реакции отвечает так называемому переходному состоянию, т. е. в окрестности точки (или линии) пересечения соответствующих электронных термов q^{\neq} . Обобществление электронов двух реагирующих систем возможно лишь в *переходном состоянии*. Вероятность полной перестройки соответствующих электронных состояний зависит от времени пребывания системы в окрестности точки q^{\neq} и равно $\tau_c = \Delta q/v$, где v — скорость перемещения ядер, а Δq — размер переходного состояния.

Если ввести параметр времени, необходимого для полной перестройки электронных состояний τ_{if} , то можно рассмотреть два предельных случая, когда

$$\tau_{if} \gg \tau_c \quad (9.6)$$

(такие процессы называют неадиабатическими) и

$$\tau_{if} \ll \tau_c \quad (9.7)$$

(адиабатические процессы).

В первом случае вероятность перехода оказывается минимальной, и необходимо многократное столкновение реагентов, чтобы реакция все же прошла. То есть неадиабатический переход реализуется только после многократных колебаний (или многократных столкновений) ядер вблизи переходного состояния Δq .

Второму случаю соответствует ситуация, когда переходное состояние можно рассматривать в качестве квазистационарного. Здесь электроны успевают шлейфом следовать за движением ядер. Нарушение этого режима возможно по двум причинам: во-первых, при малой величине так называемой обменной энергии ($V_{if} \rightarrow 0$), а во-вторых при большой скорости v движения ядер (независимо от величины V_{if}). Иначе говоря, условие адиабатичности соблюдается, когда велика переходная область Δq , либо когда система медленно преодолевает эту область (по крайней мере в пределах одной и той же ППЭ).

Из сказанного ясно, что для успешного протекания реакции необходимо, чтобы ППЭ имели определенные свойства. В 1990-е гг. в отечественной литературе появились ценные обзоры на эту тему (Р. М. Миняев¹).

¹ Миняев Р. М. // Журн. структ. химии. 1991. Т. 32, С. 15; Успехи химии. 1994. Т. 63 (11). С. 939.

9.3. Свойства потенциальных поверхностей

При описании ППЭ говорят о некоторых критических точках, присутствующих на них, — это точки, отвечающие минимуму потенциальной энергии и так называемые седловые точки (рис. 9.2).

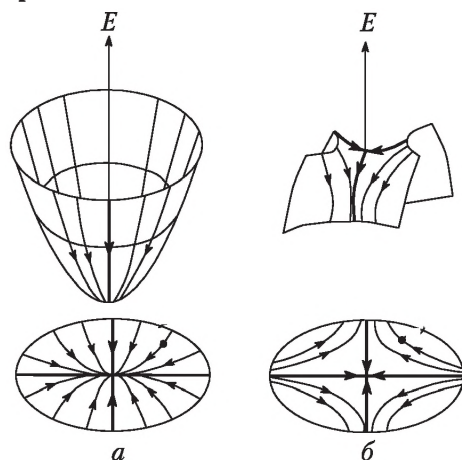


Рис. 9.2. Узлы на ППЭ, отвечающие минимуму (а) и седловой точке (б), а также градиентные линии в локальных областях минимума и седловой точки в полном и конфигурационном пространстве: стрелками показаны направления уменьшения потенциала (по Миняеву)

Минимумам на ППЭ отвечают относительно устойчивые геометрические конфигурации молекул (подразумевается, что в этом минимуме содержится хотя бы один колебательный уровень), а седловой точке — переходное состояние¹. На ППЭ могут присутствовать более или менее протяженные долины и хребты, соединяющие отдельные участки ППЭ. Кроме того, одной из важных особенностей ППЭ является кривизна соответствующей поверхности. Радиус кривизны, форма и направленность долин и хребтов на ППЭ задаются силовыми постоянными и векторами нормальных колебаний атомов химической частицы, причем векторы указывают направления смещения атомов в молекуле при колебаниях данного типа (данной симметрии).

Стабильным и стереохимически жестким молекулярным системам на ППЭ отвечают глубокие и узкие минимумы; напротив, не-

¹ Обычно подразумевается, что переходное состояние (активированный комплекс) — гипотетическое соединение, которое мгновенно образуется во время реакции и которое немедленно распадается на продукты. Оно не может фиксироваться ни одним физическим методом исследования. В противном случае говорят о, в той или иной мере, неустойчивом соединении (или интермедиате), которое обязано иметь собственный минимум на ППЭ.

жестким системам присущи мелкие и широкие минимумы. Считается, что амплитуды внутренних колебаний системы в основном электронном состоянии могут достигать величин, сравнимых с межъядерными расстояниями, но это не является общим правилом даже для возбужденных систем¹. Проиллюстрируем это на примере ППЭ реакции электрофильного присоединения HF к кратной связи C=C этилена; даже для самого простого комплексного соединения ППЭ имеют сложный вид (рис. 9.3). Здесь каждому минимуму отвечает существование конкретного соединения; сплошная жирная линия 1 соответствует реакции присоединения HF к этилену (этилену отвечает минимум XXXV) через переходное состояние (XXXVI) к монофторэтану (XXXVII):

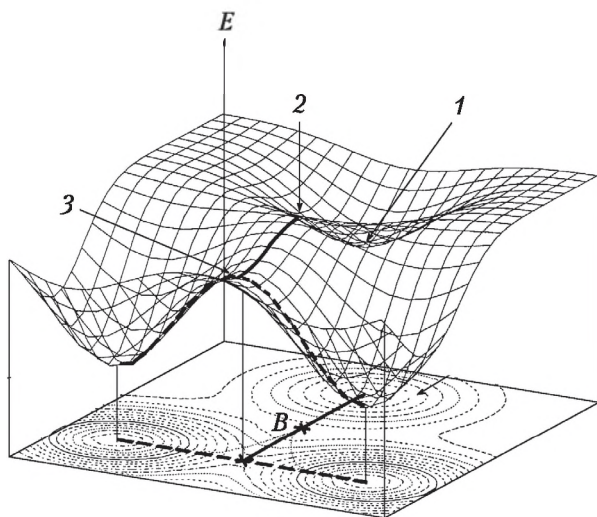
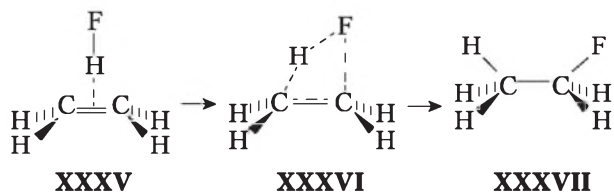


Рис. 9.3. ППЭ реакции присоединения HF к этилену:

B — точка бифуркации, крестиками обозначены переходные состояния, жирными линиями показан минимальный энергетический путь

¹ Интересно, что в процессе нагревания неустойчивой молекулы SeF_4 , для которой можно было бы ожидать аномально высоких амплитуд колебаний (метод газовой электронографии), заметного температурного изменения этих амплитуд не обнаружено вплоть до температуры диссоциации, образования нелетучего SeF_3 и исчезновения при этом электронографической картины (Гиричев Г. В., Гиричева Н. И., Краснов К. С. и др. // Докл. АН СССР, 1981. Т. 259, С. 1399—1403).

Линия 2 отвечает процессам внутреннего вращения в замещенном этане, а линии, выходящие из точки бифуркации В, обозначают минимально-энергетический путь.

Градиентные линии, входящие и исходящие из критических точек на ППЭ, классифицируются по неприводимым представлениям точечной группы симметрии данной критической точки. Вдоль минимально-энергетической градиентной линии — МЭГЛ (линии, соединяющей два минимума) сохраняются элементы симметрии молекулярной системы, заданные начальным состоянием, т. е. геометрией реагента. Наиболее важными являются:

(1) ядерная конфигурация вдоль МЭГЛ сохраняет группу симметрии исходного минимума;

(2) вдоль МЭГЛ переход молекулярной системы из одной точечной группы в другую возможен только в критических точках.

Таким образом, путь реакции в существенной мере обусловлен симметрией и ее изменением вдоль соответствующей градиентной линии. Поэтому оправдан прогностический подход, базирующийся на соображениях симметрии (Р. Пирсон).

9.4. Симметрия и направление реакций

В симметрийном подходе исходят из того, что координата реакции последовательно меняющихся положений ядер при их перераспределении для образования переходного состояния, а затем и продуктов реакции, имеет определенную симметрию. Этот постулат является фактически нулевым приближением для перечисленных выше правил сохранения симметрии вдоль МЭГЛ. Полагая, что на данной градиентной линии существует только лишь одно переходное состояние, обычно принимают, что координата реакции должна быть симметричной по отношению к операции симметрии переходного состояния, оставляющей неизменной соответствующую точечную группу, а также антисимметричной по отношению к операции симметрии, обменивающей продукты и реагенты (*правило сохранения симметрии Пирсона*).

Для адиабатических реакций принимается *правило сохранения спина*: если реагенты (входной канал) имеют спин S_r , то продукты реакции должны иметь суммарный спин, равный векторной сумме $\sum_i \vec{S}_i$ (выходной канал) (поскольку в молекулярных орбиталях, характерных для переходного состояния, могут смешиваться лишь состояния одинаковой мультиплетности).

Если происходит переход с ППЭ основного состояния реагентов на ППЭ возбужденного состояния продуктов реакции, всегда найдется такой набор точек, который принадлежат обеим ППЭ,

т. е. произойдет пересечение термов¹. Этот случай энергетически невыгоден (процесс неадиабатичен) и реализуется лишь в реакциях, запрещенных по симметрии. Правило, устанавливающее этот факт, называют *правилом непересечения*. Оно иллюстрируется на рис. 9.4.

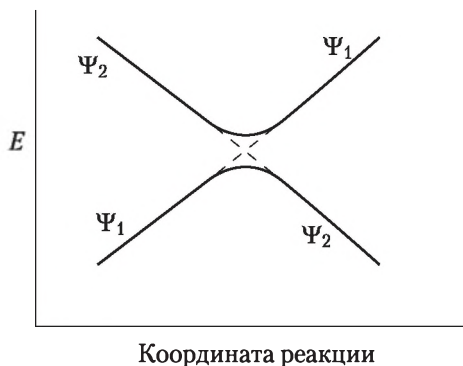


Рис. 9.4. Непересечение двух состояний одной и той же симметрии

В многомерном пространстве это правило выполняется нестрого. Если же ожидается пересечение термов, то следует ожидать и значительной энергии активации. Реакции, в которых высокие потенциальные барьеры обусловлены пересечением термов, обычно называют *процессами, запрещенными по орбитальной симметрии* (Вудворд, Гофман).

Итак, реакция считается разрешенной, если:

- вдоль МЭГЛ сохраняется симметрия;
- соблюдаются правила непересечения и сохранения спина.

Очевидно, что процесс разрешен еще и в том случае, когда симметрия вновь образовавшихся связей совпадает с симметрией связей, разорванных при взаимодействии реагентов.

Некоторые переходные состояния подвержены эффекту Яна — Теллера (вероятно, первого порядка), за этот счет происходит соответствующее искажение, которое может отвечать координате реакции. Хорошей иллюстрацией симметричного подхода являются реакции диссоциации (табл. 9.1) в предположении, что процесс протекает по пути «наименьшего движения».

Согласно *принципу наименьшего движения* (Рейс, Теллер, 1938) минимальная энергия активации соответствует переходу с наименьшим движением ядер и с наименьшим нарушением исходного электронного распределения.

¹ Этому случаю соответствует ситуация, при которой должно происходить взаимодействие орбиталей разной симметрии, а они всегда имеют нулевое перекрытие.

**Симметрия координаты реакции для диссоциации некоторых молекул XY_n
по пути наименьшего движения (по Р. Пирсону)**

Реакция	Начальная точечная группа	Точечная группа для реакции	Симметрия координаты реакции
$XY_3 = XY_2 + Y$	D_{3h}	C_{2v}	E'
$XY_3 = XY + Y_2$	D_{3h}	C_{2v}	E'
$XY_4 = XY_2 + Y_2$	D_{4h}	C_{2v}	E_u
$XY_5 = XY_4 + Y$	D_{3h}	C_{2v}	E'
$XY_5 = XY_4 + Y$	D_{3h}	C_{2v}	A_2''
$XY_5 = XY_3 + Y_2$	D_{3h}	C_s	E'

Путь наименьшего движения для элементарной реакции — это такой, который создает и сохраняет наибольшее число элементов симметрии, характерных для конечного продукта (Хайн, 1966), т. е. это путь, при котором реагенты сближаются наиболее симметричным способом.

Рассмотрим (вслед за Р. Пирсоном¹) некоторые простейшие примеры использования табл. 9.1.²

1. Для **превращения плоского треугольного комплекса** типа XY_3 требуется координата реакции симметрии E' независимо от типа превращения.

Для правильного треугольника существует два вырожденных деформационных колебания типа E' . Поэтому возможны два пути наименьшего движения, обозначаемые на рис. 9.5 цифрами «1» и «2» (им соответствуют колебания ν_3 и ν_4 на рис. 9.5).

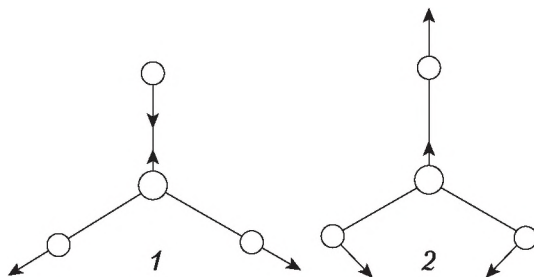


Рис. 9.5. Форма нормальных колебаний ν_3 (1) и ν_4 (2) треугольника (тип E')

Протекание процесса может быть представлено общей схемой, изображенной на рис. 9.6.

¹ Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях / пер. под ред. И. П. Белецкой, Н. Ф. Степанова. М. : Мир. 1979.

² Схемы нормальных колебаний приведены на с. 713—715.

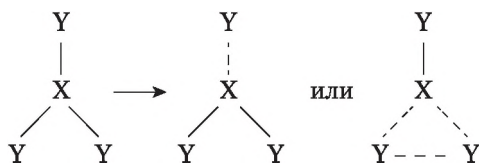
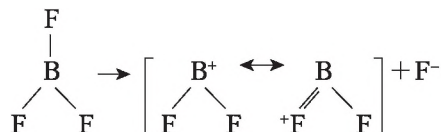
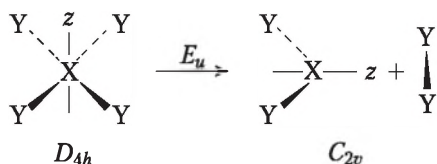


Рис. 9.6. Схема возможных превращений треугольной молекулы

Например, для трифторида бора направлению «1» соответствуют следующие превращения:



2. При **диссоциации квадратной молекулы типа XY_4** (симметрия D_{4h}) направлению наименьшего движения соответствует симметрия C_{2v} . Деформационные колебания типа E_u имеют вид, показанный на рис. 9.7, а реакцию можно описать следующей общей схемой:



Здесь только отметим, что для получения необходимой симметрии реакции следует несколько иначе расположить ось z в плоскости бумаги. Эта операция не изменяет ни формы колебаний, ни их симметрии, как это можно заключить и из приведенной выше схемы.

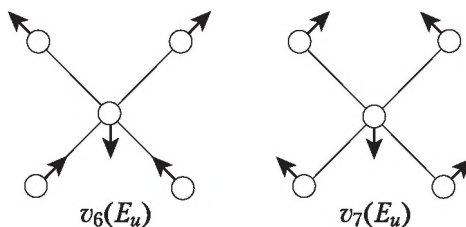
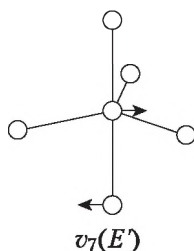


Рис. 9.7. Форма нормальных колебаний типа E_u для квадратных систем

3. **Низкоспиновые молекулы XY_5** типа $Ni(PR_3)_3(CN)_2$ для иона никеля с электронной конфигурацией d^8 имеют тригонально-бипирамидальное строение (симметрия D_{3h}). Диссоциации благоприятствует деформационное колебание E' , которое имеет следующую форму:



В комплексном цианиде никеля состава $\text{Ni}(\text{PR}_3)_3(\text{CN})_2$ ионы CN^- занимают аксиальное положение, связаны очень прочно и жестко закреплены. Фосфорсодержащие лиганды, напротив, связаны слабо, лабильны и легко отщепляются в согласии с принципом наименьшего движения.

В случае запрета по спину соответствующие процессы (в присутствии катализатора) могут иногда протекать за счет спин-орбитального взаимодействия, а также действия эффектов Яна — Теллера. Примером может служить процесс изомеризации $\text{CoCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ с переходом $T_d(\text{HS}) \leftrightarrow D_{4h}(\text{LS})$, для которого правило сохранения спина не соблюдается, но процесс протекает очень быстро.

Иначе говоря, правила симметрии позволяют предсказывать общие тенденции, но, как правило, не конкретные процессы, тем более что приведенные механизмы нарушения правил вовсе не являются исчерпывающими. Это обусловлено тем, что симметричный подход трактует преимущественно высоту энергетического барьера, а величина энергии активации является лишь одним из ряда факторов, влияющих на скорость.

Дополнительно заметим, что «рабская приверженность математической симметрии может привести к неверным результатам... Большая слабость правил орбитальной симметрии в том, что высота энергетического барьера предсказывается либо как значительная (запрещенная реакция), либо как малая (разрешенная реакция)... Полностью разрешенные реакции могут иметь E_a порядка 25—30 ккал/моль, даже если они экзотермичны» (Р. Пирсон).

Поэтому ниже рассматриваются две концепции, качественно описывающие превращения координационных соединений. Это, во-первых, концепция взаимного влияния лигандов, а, во-вторых, концепция кислотно-основных превращений комплексных соединений.

Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определения «химической реакции», «концентрации», «скорости реакции», «механизма химической реакции», «энергии активации».
2. Перечислите постулаты, определяющие условия протекания химической реакции.

3. Сформулируйте принцип микроскопической обратимости. Поясните термины «порядок» и «молекулярность» реакции.

4. Охарактеризуйте понятия «входной канал реакции», «выходной канал реакции», сформулируйте критерий адиабатичности.

5. Опишите поверхность потенциальной энергии реагента и продукта реакции, покажите на ней путь реакции и точку, отвечающую переходному состоянию. Охарактеризуйте понятия «градиентные линии», «седловая точка», «квазистационарное состояние». Как они связаны с протеканием реакции и со стабильностью продуктов?

6. Перечислите правила, трактующие условия сохранения симметрии вдоль МЭГЛ и определяющие число седловых точек.

7. Сформулируйте правила сохранения спина и сохранения углового момента в химической реакции, правило непересечения; кратко охарактеризуйте процессы, запрещенные по орбитальной симметрии.

8. Проиллюстрируйте принцип наименьшего движения на примере диссоциации квадратного комплекса типа XY_4 .

Упражнения

9.1. Выше описан пример оценки механизма по пути наименьшего движения для квадратной молекулы по следующей схеме: $XY_4 \rightarrow XY_2 + Y_2$. Для нее предполагается направление наименьшего движения симметрии $D_{4h} \rightarrow C_{2v}$ при симметрии координаты реакции E_u . Какой еще тип процесса возможен для аналогичного по симметрии перехода при той же симметрии координаты реакции?

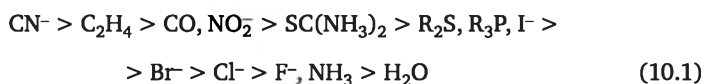
9.2. Выше описан пример оценки механизма по пути наименьшего движения для лабильного комплекса состава $[Ni(PR_3)_3(CN)_2]^0$ (низкоспиновая конфигурация d^8) по следующей схеме: $XY_5 \rightarrow XY_4 + Y$ (деформационное колебание симметрии E'). Продуктом этого процесса является квадратный комплекс $[Ni(PR_3)_2(CN)_2]^0$. Для него дальнейшее разложение предполагает направление наименьшего движения $D_{4h} \rightarrow C_{2v}$ при симметрии координаты реакции E_u . Соединение какого состава можно в этом случае ожидать?

Тема 10

ПРОБЛЕМА ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ¹

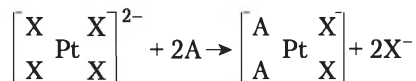
В 1926 г. русский советский химик И. И. Черняев, обобщив ряд препаративных данных, пришел к выводу, что лиганды можно расположить в ряд по их способности ослаблять связь лигандов, находящихся в *транс*-положении, и ввел важное понятие трансвлияния. В последующие годы выводы об ослаблении связей делались на основе рентгеноструктурных и спектроскопических исследований, установлена также роль чисто кинетических факторов.

Черняев на основании исследований комплексов платины приписал каждому лиганду определенное трансвлияние, т. е. способность лабилизировать лиганды, находящиеся в *трансположении*. К началу 1950-х гг. ряд лигандов для комплексных соединений Pt(II) по трансвлиянию выглядел следующим образом:



У работы Черняева имеется определенная предыстория. Так, еще в 1920—1930-е гг. в химии комплексных соединений были известны три эмпирических правила: Пейроне, Иоргенсена, Курнакова, основанные на обширном фактическом материале, позволявшие предсказывать направление реакций замещения в комплексах Pt(II).

Правило Пейроне². В согласии с этим правилом действие аминов на комплексные соединения типа $[\text{PtX}_4]^{2-}$ (где X = Cl, Br, I, SCN, CN, NO₂) сопровождается образованием *цис*-комплексов по следующей схеме:

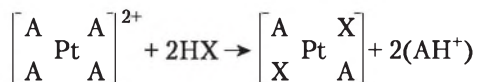


Комплекс *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] под названием *цисплатин* в настоящее время применяется в онкологии.

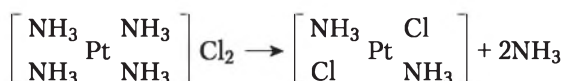
¹ В настоящем разделе, основанном на обзоре В. И. Нефедова и М. М. Германа (Итоги науки, серия Неорганическая химия. М.: ВИНТИ, 1978. Т. 6), табличные данные, если это не оговорено специально, даются по тому же обзору, где читатель может найти соответствующие оригинальные ссылки.

² Экспериментально это правило установлено С. М. Иоргенсеном, а его стереохимическую интерпретацию дал А. Вернер. В память Пейроне, впервые сообщившим о синтезе *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂], правило называли «правилом Пейроне».

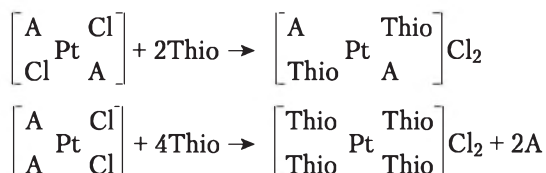
Правило Иоргенсена. С. М. Иоргенсеном показано, что по реакции галогеноводородных кислот HX с тетраминами платины $[PtA_4]^{2+}$ (где A — амины) образуются *транс*- $[PtA_2X_2]$ -комплексы по схеме:



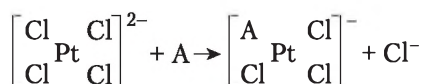
Аналогично протекает и твердофазное термическое разложение тетрааминовсостава $[PtA_4]X_2$:



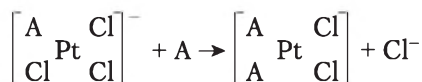
Правило Курнакова. Н. С. Курнаков показал, что *цис*- и *транс*-комплексы общего состава $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ по реакции с тиомочевинной (Thio) дают соединения различного состава. Позже А. А. Гринберг установил, что аналогично протекает и реакция тиомочевины с другими аминогалогенидными комплексами. В общем виде эти процессы можно записать следующим образом:



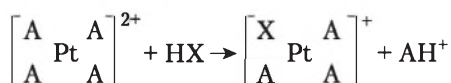
И. И. Черняев на основании закономерности трансвлияния интерпретировал эти правила следующим образом. При рассмотрении правила Пейроне он предположил, что рассмотренные реакции протекают постадийно. Так, при взаимодействии аминов A с ионом $[PtCl_4]^{2-}$ замещению из-за равноценности может подвергаться любой лиганд:



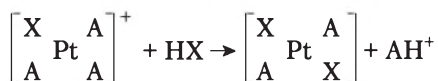
В образовавшемся на первой ступени ионе $[PtACl_3]^-$, один из хлоридных лигандов находится напротив амина — лиганда со слабым трансвлиянием, следствием чего является его низкая лабильность по сравнению с хлорид-ионом на линии $Cl-Pt-Cl$ в квадратном комплексе. Следствием этого является то, что один из ионов хлора на этой линии замещается на второй амин, который и оказывается в *цис*-положении к амину, ранее внедрившемуся в комплекс:



Аналогичный механизм приемлем и при анализе правила Иоргенсена. Так, при обработке тетрааминов $[PtA_4]^{2+}$ кислотами на первой стадии из-за равноценности лигандов A замещению подвергается любой из них:



Так как ионы галогенов в ряду трансвлияния находятся левее аминов (т. е. имеют более высокое трансвлияние), то на координате X—Pt—A к замещению более предпочтителен амин с образованием *транс*-конфигурации:



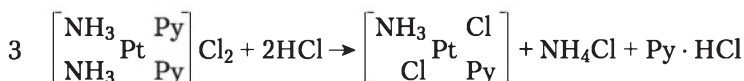
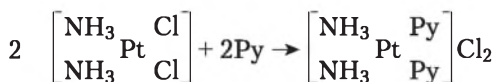
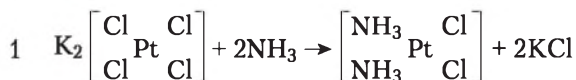
Формирование [Pt(Thio)₄]X₂ по правилу Курнакова из *цис*-комплексов [PtA₂X₂] также происходит из-за наличия в исходных соединениях «активной» координаты A—Pt—X. Молекула тиомочевина внедряется вместо одного из лигандов на этих координатах, давая координаты A—Pt—Thio или Thio—Pt—X. Так как тиомочевина имеет очень высокое трансвлияние, то на второй ступени образуются координаты типа Thio—Pt—Thio.

10.1. Некоторые иллюстрации действия трансэффекта

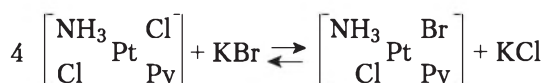
В настоящее время установлено, что кроме комплексов Pt(II) закономерность трансвлияния обнаруживается и для комплексов Pt(IV), Pd(II), Pd(IV), Rh(III), Ir(III), Co(III), Cr(III) и ряда других ионов. Здесь важно, что для комплексов каждого иона металла наблюдаются некоторые изменения ряда трансвлияния.

Проиллюстрируем применение рассматриваемой закономерности к синтезу 6-координационного комплекса Pt(IV) с различными лигандами, выполненному А. Д. Гельман и Л. Н. Эссен.

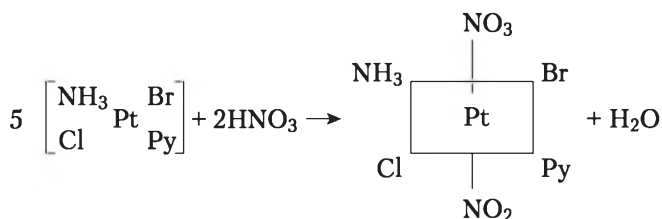
Синтез протекал по следующим стадиям, исходя из K₂[PtCl₄]:



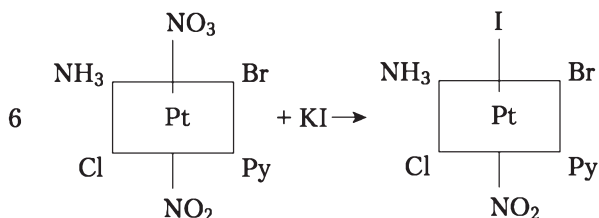
На четвертой стадии удастся осуществить реакцию бромид-иона с комплексом, образовавшимся на третьей стадии (так как бромидные комплексы прочнее хлоридных):



Далее, введение аксиальных нитролигандов проводилось при одновременном окислении центрального атома азотной кислотой:



Наконец, так как нитратный ион обладает очень слабыми электрондонными свойствами, он легко замещается на иодид-ион:



Итак, эффект трансвлияния является важной частью более общего явления, называемого «эффектом взаимного влияния (ВВ) лигандов». Действительно, влияние лигандов на *цис*- и *транс*-положения заметно во многих комплексах. При этом природа центрального атома оказывает решающее влияние на соотношение и преимущественное направление ВВ. Так, к примеру, введение более ковалентного лиганда L в комплекс $\text{MX}_6(\text{O}_h)$ с его превращением в MX_5L приводит к ослаблению связи M—X в *транс*-положении, если M — переходный элемент, причем *цис*-связи могут как ослабляться, так и упрочняться.

10.2. Определение и терминология

Существует, по крайней мере, две группы эффектов ВВ лигандов, которые называют эффектами *транс*- и *цис*влияния. Термин *транс*-влияние описывает тенденцию селективного ослабления влияния лиганда на связи, расположенные в *транс*-положении. Аналогичным образом определяется и эффект *цис*влияния¹, который зафиксирован позднее *транс*эффекта и который часто проявляется существенно слабее последнего.

Отметим важный факт: эффекты ВВ проявляются в «термодинамике» и «кинетике». Поэтому часто говорят о *статическом* (структур-

¹ Обнаружен Ю. Н. Кукушкиным (Ленинградский госуниверситет).

ном) и динамическом трансвлиянии¹. Опираясь на межъядерными расстояниями, колебательными частотами и т. п. «статическими» характеристиками, чаще всего опирающимися на рентгеноструктурные или спектроскопические данные, а также на результаты квантово-химических расчетов для конкретных соединений, исследователи (явно при этом не отмечая) имеют дело со «структурными» эффектами ВВ. Термином «динамическое трансвлияние» описывают влияние транс-лиганда на лабильность/инертность комплексного соединения. Поэтому последний термин в настоящем пособии определяется как влияние координируемой группы на скорость реакции замещения лиганда, находящегося в транс-положении.

Взаимное влияние лигандов проявляется в изменении характеристик основного электронного состояния связей $M-X_i$ в комплексе, находящемся в растворе или в изолированной группе, существующей в кристалле $[MX_1 \dots X_i \dots X_n]^{k\pm}$, при замене одного или нескольких лигандов $X \rightarrow L$ и при сохранении КЧ атома М. Предполагается, что лиганды X связаны обычными химическими связями только с центральным атомом М, а замена $X \rightarrow L$ не изменяет эффективное число электронов, участвующих в σ -связях атома М.

Замена лиганда $X \rightarrow L$ в группе $MX_n^{k\pm}$ приводит к различным изменениям характеристик связей $M-X_i$ и лигандов X_i в зависимости от L . Давно предпринимаются попытки поиска корреляции этих изменений с физико-химическими характеристиками лигандов L , в первую очередь, с характером ионности связи $M-L$, или донорно-акцепторной способностью лиганда L . Напомним, что ни ионность связи $M-L$, ни донорно-акцепторная способность лиганда L не относятся к числу спектроскопически определенных понятий, впрочем как и представления об эффективном заряде ($q_{эф}$).

Так, например, имеется много моделей, в которых вводится $q_{эф}$ ², причем в разных моделях заряды имеют различный физический смысл, а, тем более, разные численные значения. В то же время и эффективный заряд, и ионность, и донорно-акцепторная способность, и соответствующая связь отражают реальные изменения электронной плотности центрального атома и молекулярной системы в целом в определенных рядах сходных соединений.

Характерной особенностью соединений, в которых имеет место донорно-акцепторная связь, является наличие группировок, между которыми происходит передача электронной пары с орбиталей донора на вакантную орбиталь акцептора с образованием общей системы орби-

¹ В зарубежной литературе первый случай называют трансвлиянием (trans-influence), а второй трансэффектом (trans-effect).

² См., например: Баринский Р. Л., Нефедов В. И. Рентгеноспектральное определение зарядов атомов в молекулах. М. : Наука, 1966.

талей. Природа донорно-акцепторной связи не отличается от локализованной и направленной связи. Различия заключаются лишь в описании образования этих связей.

Употребление этих качественных понятий оправдано, когда проводится сравнение соответствующих тенденций для определенного круга однотипных соединений (например, изовалентных или изосоставных рядов комплексных соединений).

Проиллюстрируем сказанное на примере донорно-акцепторной способности, выводы о наличии которой делаются по данным спектроскопических методов исследования.

10.3. Эффекты взаимного влияния и рентгеноэлектронная спектроскопия¹

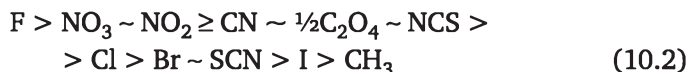
В рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) измеряют энергию связи внутреннего электрона $E_{\text{св}}$, причем изменение величины $E_{\text{св}}$ относительно стандарта — т. е. химический сдвиг в РЭС ($\Delta E_{\text{св}}$) — характеризует заряд изучаемого атома. Считается более корректным связывать величину $\Delta E_{\text{св}}$ с электростатическим потенциалом на ядре изучаемого атома — $\Delta V_{\text{ядро}}$ (он прямо пропорционален $\Delta E_{\text{св}}$), который отражает изменение электронной плотности на периферии изучаемого атома за счет образования химической связи и который характеризует изменение электронной плотности и коррелирует с геометрией распределения заряда.

Методом РЭС изучено большое число серий «изоструктурных» и «изовалентных» комплексных соединений переходных элементов с разными лигандами, что позволяет провести оценку донорно-акцепторной способности лигандов. В табл. 10.1 для примера приведены ряды K_3RhX_6 и K_2PtX_6 .

Видно, что относительная плотность различных лигандов к акцептированию электронной плотности от металла, определяемая по изменению энергий $\text{Rh}3d_{5/2}$ или $\text{Pt}4f_{7/2}$ (погрешность измерений не превышает 0,1 эВ), остается приблизительно постоянной и почти не зависит от самого металла и его состояния окисления. Тем не менее, лиганды все же способствуют изменению эффективного заряда центрального атома. Это акцептирование изменяет $q_{\text{эф}}$, рост которого возможен только при потере центральным атомом

¹ По этому методу есть ряд отечественных пособий, в которых излагается теория вопроса, которая до настоящего момента остается относительно неизменной, хотя в аппаратном плане за те годы, которые прошли с момента издания пособий, произошли почти революционные изменения. Для данного пособия последний аспект не важен (Нефедов В. И. Применение рентгеноэлектронной спектроскопии в химии. Серия «Строение молекул и химическая связь». М. : ВИНТИ, 1973. Т. 1).

части электронной плотности. Увеличение энергии в РЭС определяет способность лиганда X к переносу электронной плотности от центрального атома, т. е. определяет акцепторную способность лиганда. Тогда по данным табл. 10.1 ацидо-лиганды по акцепторной способности можно расположить в следующий ряд:



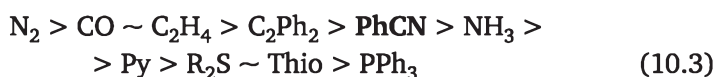
Последовательность (10.2) для ацидолигандов в общем совпадает с ходом электроотрицательностей (ЭО)¹ для тех же лигандов. Такое совпадение не случайно, так как значения ЭО также отражают способность лигандов к удалению электронной плотности от соседних атомов.

Таблица 10.1

Энергия $Rh3d_{5/2}$ и $Pt4f_{7/2}$, эВ

Соединение	$Rh3d_{5/2}$	Соединение	$Pt4f_{7/2}$
$K_3Rh(NO_3)_6$	311,3	K_2PtF_6	77,8
$K_3Rh(CN)_6$	311,0	$K_2Pt(NO_2)_6$	76,1
$K_3Rh(C_2O_4)_3$	310,8	K_2PtCl_6	75,7
$K_3Rh(NO_2)_6$	310,7	$K_2Pt(OH)_6$	75,3
$K_3Rh(SO_3)_3$	310,1	$K_2Pt(SCN)_6$	74,8
K_3RhCl_6	310,0	K_2PtBr_6	74,8
$K_3Rh(SCN)_6$	309,6	K_2PtJ_6	73,6

Аналогичным образом составлен ряд донорно-акцепторной способности нейтральных лигандов²:



причем молекулы слева от PhCN являются акцепторами, а справа — донорами.

По данным РЭС составлена также последовательность убывания способности σ -ацидолигандов к акцептированию электронной плотности с атома Pt:



совпадающая с рядом растущей способности этих лигандов к трансвлиянию. Сильное трансвлияние оказывают лиганды, способству-

¹ Обсуждение проблемы электроотрицательности: Черкасов А. Р., Галкин В. И., Зуева Е. М., Черкасов Р. А. // Успехи химии. 1995. Т. 67. № 5. С. 423.

² Для нейтральных лигандов L изучались ряды $RhCl_3L_3$, $PtCl_2L_2$ и т. д.

ющие значительно перераспределению электронной плотности и являющиеся хорошими донорами или акцепторами.

10.4. Механизм взаимного влияния

Основным механизмом ВВ, интерпретирующим конкуренцию между разными лигандами во внутренней сфере комплекса за электронную плотность центрального атома, считается индуктивный эффект¹. Индуктивный эффект — способность атомов вызывать статическую поляризацию связей в молекуле; определяется смещением электронной плотности в сторону более электроотрицательных атомов. В его рамках проводится классическое описание взаимодействия лигандов X и L через посредство атома M. Значимость этой конкуренции тем выше, чем прочнее лиганды X или L связаны с M. Этот механизм не действует только в случае практически ионных связей M—X и M—L при наличии локализованных электронных состояний в кристаллах, когда отсутствуют общие молекулярные уровни M—X и M—L, через которые и происходит перераспределение электронной плотности.

Основной момент, который необходимо отметить, это явная зависимость эффектов ВВ от геометрии комплексных соединений, поскольку индуктивный эффект действует по-разному в зависимости от расположения лигандов вокруг центрального атома. Рассмотрим этот вопрос для двух случаев — квадратных и октаэдрических комплексных соединений.

Квадратные комплексы платины. Обширное исследование эффектов ВВ в квадратных комплексах платины проведено В. И. Барановским² по данным квантово-химических расчетов электронного строения этих соединений (метод ППДП или CNDO). В работе на первом этапе проведена селекция лигандов с характерными донорными и акцепторными свойствами. Для этого рассчитывали электронное строение комплексов общего состава $[PtCl_3L]$, где $L = NO, CO, CN, NO_2, CH_3, Cl, OH, H, C_2H_4, NH_3, H_2O$. По этим данным классифицировали лиганды на σ - и π -донорные и акцепторные (табл. 10.2). Далее авторы рассматривали эффект ВВ для комплексов $[PtX_3L]^{n-}$ с отобранными на первом этапе X и L. Для характеристики ВВ лигандов, передаваемого через центральный атом, вычисляли $E^{ков}(Pt - X_{цис})$ и $E^{ков}(Pt - X_{транс})$. В итоге получены следующие ряды ВВ:

$$\text{трансвлияния: } CN > Cl > CO > NH_3 > H_2O > NO \quad (10.5)$$

¹ Количественная оценка индуктивного эффекта рассматривается в обзоре: Черкасов А. Р., Галкин В. И., Черкасов Р. А. // Успехи химии. 1995. Т. 65. №5. С. 695.

² Сизова О. В., Барановский В. И. // Теор. и эксперим. химия. 1975. Т. 11. С. 147; Барановский В. И. // Коорд. химия. 1975. Т. 2. С. 599.



Таблица 10.2

Донорные и акцепторные свойства лигандов (по Барановскому)

Лиганд	Сила σ -донора	Сила π -акцептора
NO	Слабый	Сильный
CO	Средний	Средний
CN	Сильный	Слабый
Cl	Средний	Слабый (донор)
NH ₃	Средний	—
H ₂ O	Слабый	—

Октаэдрические молекулы. Нефедов и Гофман рассматривали индуктивный эффект лигандов $X_{\text{транс}}$ и $X_{\text{цис}}$ для переходов $\text{MX}_6 \rightarrow \text{MX}_5\text{L} \rightarrow \text{MX}_4\text{L}_2 \rightarrow \text{MX}_3\text{L}_3$ на примере соединений со связями $\text{M}-\text{X}$ σ -типа с «входящей» группой $\text{L} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Ph}, \text{OR}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ и т. д. Круг изученных соединений был ограничен следующими комплексами: TiCl_6^{2-} , SbCl_6^- , MoF_6 , SF_6 , PF_6^- , SiF_6^{2-} , SnCl_6^{2-} и т. п. Для них угловая зависимость индуктивного эффекта определяется, в первую очередь, природой атома M и имеет различный характер для переходных и непереходных элементов.

$\text{MX}_6^{n\pm} \rightarrow \text{MX}_5\text{L}^{n\pm}$ (замена σ -связи $\text{M}-\text{X}$ на более ковалентную σ -связь $\text{M}-\text{L}$). Обнаружено, что индуктивный эффект особенно велик при замене X на неподеленную электронную пару. Проявление цис-влияния иллюстрируется соединениями олова. Замена одного атома Cl^- или Br^- в $\text{SnHal}_4 \cdot 2\text{L}$ (L — гексаметилфосфотриамид) на метильную группировку, сравнительно со связями $\text{Sn}-\text{Cl}$ или $\text{Sn}-\text{Br}$, приводит к удлинению связи $\text{Sn}-\text{Cl}_{\text{цис}}$ или $\text{Sn}-\text{Br}_{\text{цис}}$, тогда как связи $\text{Sn}-\text{Cl}_{\text{транс}}$ или $\text{Sn}-\text{Br}_{\text{транс}}$ несколько укорачиваются. Введение второй метильной группировки усиливает описанное явление.

$\text{MX}_6^{n\pm} \rightarrow \text{MX}_5\text{L}^{(n+1)\pm}$ (замена связи $\text{M}-\text{X}$ на связь $\text{A}=\text{L}$). Эффект иллюстрируется данными табл. 10.3. Видно, что в MX_6 прочность связи $\text{M}-\text{X}$ уменьшается в соединениях со связью $\text{M}=\text{O}$ по сравнению с $\text{M}-\text{X}$.

Таблица 10.3

Межъядерные расстояния, Å

	KMoF_6	K_2MoOF_5	MoF_6	$\text{K}_2\text{MoO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{R}(\text{M}-\text{F}_{\text{транс}})$	1,74	2,03	1,81	1,97
$\text{R}(\text{M}-\text{F}_{\text{цис}})$		1,87		1,92

	NbF_5	$(\text{N}_2\text{H}_5)\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{N}_2\text{H}_5)\text{NbOF}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$
$\text{R}(\text{M}-\text{F}_{\text{транс}})$	1,85	2,21	2,01
$\text{R}(\text{M}-\text{F}_{\text{цис}})$		1,94	1,91

Эффекты ВВ в MX_6 определяются природой центрального атома. Трансвливание для соединений переходных металлов заменяется цисвлианием в случае непереходных элементов, как можно видеть из следующего сопоставления:

	Непереходный элемент	Переходный элемент
Взаимодействие через центральный атом: $\text{X}_i-\text{M}-\text{L}$	<i>цис</i> > <i>транс</i>	<i>транс</i> > <i>цис</i>
Невалентное взаимодействие: $\text{X} \dots \text{X}$	<i>транс</i> > <i>цис</i>	

Наличие ординарной, тройной или донорно-акцепторной связи $\text{M}-\text{X}$, $\text{M}-\text{L}$ практически не влияет на этот вывод.

В обзоре Б. Коэ и С. Гленрайта¹ рассматривается трансвлиание в октаэдрических комплексах *d*-переходных металлов. Авторы провели анализ большого числа кристаллографических данных и фактически подтвердили вывод о невозможности составления универсального ряда трансвлиания (статического трансвлиания — СТВ, о котором они и говорили в работе) и указали следующие две причины.

Во-первых, СТВ всегда является «взаимным» эффектом, так как он зависит от свойств «входящего» и «уходящего» лигандов.

Во-вторых, проявления СТВ обусловлены в существенной степени электронными свойствами центрального атома. Например, π -акцептирующие изоцианидный и фосфиновый лиганды, вообще говоря, проявляют умеренное СТВ, но в d^0 комплексах их СТВ оказывается вовсе незначительным.

Выявлены достаточно представительные классы лигандов, демонстрирующих СТВ, причем выглядят они следующим образом.

1. Весьма значительное СТВ наблюдается для следующих лигандов: SiR^{3-} , NO^- , N^{3-} , O^{2-} , S^{2-} , RC^{3-} . Все это — очень сильные σ -доноры, при действии которых уменьшается способность центрального атома к формированию связей *транс*-лигандов. Для сильных π -донорных лигандов, образующих кратные связи металл—лиганд, заметный вклад в СТВ также вносят стерические факторы.

2. Значительное СТВ отмечается для следующих лигандов: H^- , R^- , η^1 -алкенил, η^1 -Ph, RCO^- , RN_2 . Они также являются сильными σ -донорами и проявляют СТЭ по причинам, сходным для лигандов

¹ Coe B. J., Glennright S. J. // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 203. P. 5.

категории 1, и в этом случае ожидается большое СТВ для π -донорных лигандов.

3. Слабое СТВ фиксируется для следующих лигандов: CO, CN⁻, CNR, η^1 -ацетирид, R₂C, NO₂⁻, NS⁺, RN₂⁺, SO₃²⁻, RSO₂⁻, PR₃, P(OR)₃, RNH⁻, RS⁻, η^1 -тионы. Это широкий набор лигандов, которые в общем обла- дают или π -акцепторными, или слабыми π -донорными свойствами.

Соединения платины. В заключение этого раздела вслед за Не- федовым схематично остановимся на эффектах ВВ соединений платины. Эти объекты выбраны в связи с тем, что для них имеется большее число сведений и, отчасти, в силу истории вопроса (транс- влияние открыто И. И. Черняевым именно на таких веществах). Остановимся на проявлениях ВВ в межъядерных расстояниях, а так- же перечислим ряды ВВ, полученные по этим характеристикам.

К настоящему времени накоплен обширный материал по межъ- ядерным расстояниям Pt—Cl в квадратных комплексах Pt^{II} (в табл. 10.4 приведены некоторые такие данные). Анализ показывает, что рас- стояние Pt—Cl определяется в первую очередь характером лиганда, расположенного в *транс*-положении к этой связи. Например, если в *транс*-положении находится Cl, то $R(\text{Pt—Cl}) \approx 2,30 \text{ \AA}$, если PR₃, то $R(\text{Pt—Cl}) \approx 2,38 \text{ \AA}$ и т. д. Это, вроде бы, позволяет составить ряд трансвлияния безотносительно к типу соединений. Однако при та- ком подходе не учитывается механизм удлинения или укорочения связи Pt—Cl и теряются потенциальные сведения о цисвлиянии. Ме- ханизм же обязан различаться в зависимости от присутствия в со- единении σ -донорных и (или) π -акцепторных лигандов.

Таблица 10.4

Межъядерные расстояния, Å

Соединение	$R(\text{Pt—Cl})$	L- <i>транс</i>	L- <i>цис</i>
PtCl ₄ ²⁻	2,29—2,33	Cl	2Cl
KPtCl ₃ (C ₂ H ₄)H ₂ O	2,302	Cl	Cl, C ₂ H ₄
	2,340	C ₂ H ₄	2Cl
PtCl ₃ (<i>транс</i> -CH ₃ CH=CHCH ₂ NH ₃)	2,29	Cl	Cl, C=C
	2,339	C=C	2Cl
PtCl ₃ PEt ₃	2,30	Cl	PEt ₃ , Cl
	2,382	PEt ₃	2Cl
PtCl ₃ NH ₃	2,315	NH ₃	2Cl
	2,310	Cl	NH ₃ , Cl
<i>цис</i> -PtCl ₂ (PMe ₃) ₂	2,37	PMe ₃	PMe ₃ , Cl
<i>цис</i> -PtCl ₂ (NH ₃) ₂	2,33	NH ₃	NH ₃ , Cl
<i>цис</i> -PtCl ₂ (CNPPh) ₂	2,308	CNPPh	CN'Ph, Cl

Соединение	R(Pt—Cl)	L-транс	L-цис
цис-PtCl ₂ [S(C ₆ H ₄ Cl) ₂] ₂	2,300	SR ₂	SR ₂ , Cl
цис-PtCl ₂ Py ₂	2,295	Py	Py, Cl
транс-PtCl ₂ (NH ₃) ₂	2,32	Cl	2NH ₃
транс-PtCl ₂ Py ₂	2,308	Cl	2Py
транс-PtCl ₂ (PEt ₃) ₂	2,294	Cl	2PEt ₃
цис-PtCl ₂ (CO)PPh ₃	2,277	CO	Cl, PPh ₃
транс-PtCl ₂ [:C(PhNCH ₂) ₂]PEt ₃	2,302	Cl	PEt ₃ , CR ₂
транс-Pt(H)Cl(PEtPh ₂) ₂	2,422	H	2PR ₃
транс-PtCl(CH ₂ SiMe ₃)(PMe ₂ Ph) ₂	2,415	CH ₂ R	2PR ₃
транс-PtCl(Si, MePh ₂)(PMe ₂ Ph) ₂	2,45	SiR ₃	2PR ₃
транс-Pt(CO)Cl(PEt ₃) ₂	2,30	CO	2PEt ₃
транс-PtCl ₂ (CO)(CH ₃ OC ₅ H ₄ NO)	2,25	Cl	CO, PyNO
Pt(асас) ₂ Cl ⁻	2,276	O	2O
транс-PtCl(C≡CPh)(PphEt ₂) ₂	2,407	—C≡C	2PR ₃

С учетом отмеченного для соединений типа *цис*-PtCl₂L₂ имеет место следующий ряд трансвлияния:

$$PR_3 > NH_3 > Py \geq CNPh \geq S(C_6H_4Cl)_2 \quad (10.7)$$

Ряд цисвлияния для соединений *транс*-PtCl₂L₂ имеет вид

$$NH_3 > Py \approx PR_3 \quad (10.8)$$

а ряд трансвлияния для ацидолигандов для *транс*-PtClX(PR₃)₂:

$$SiR_3 > H \geq CR_3 \approx C \equiv CPh \approx CH = CH_2 > Cl \quad (10.9)$$

По данным для соединений типа *цис*-PtCl₂PR₃·L получен следующий ряд трансвлияния для нейтральных лигандов:

$$PR_3 > CR_2 > CNR > CO \quad (10.10)$$

Отметим, что ряды (10.9) и (10.10) совпадают с донорной способностью лиганда L. Важно, что в последовательности (10.10) π-акцептор CO занимает крайнее правое положение. Однако между донорно-акцепторными свойствами нейтральных лигандов и их способностью к удлинению связи Pt—Cl взаимосвязь — далеко не прямая. Так, для производных PtCl₃L⁻ найден следующий ряд трансвлияния:

$$PR_3 > C_2H_4 > NH_3 \quad (10.11)$$

т. е. ярко выраженная акцепторная молекула C_2H_4 расположена между донорами PR_3 и NH_3 .

Необычное поведение акцепторов — C_2H_4 и CO — объясняют особенностями ориентации π -орбиталей C_2H_4 и CO относительно рассматриваемой связи $Pt-Cl$. Иначе говоря, на донорно-акцепторную способность влияет помимо типа связывания лигандов (σ - или π -) еще и ориентация группировки в комплексе. Эффекты взаимного влияния наблюдаются не только для соединений переходных элементов. Так, экспериментально и теоретически показано, что введение электроположительного лиганда во внутреннюю сферу комплекса непереходного элемента в высшей валентной форме вызывает уменьшение длины и полярности связи *транс*-лиганда с центральным атомом. Одновременно наблюдается соответствующее ослабление *цис*-связей. Эта закономерность названа «*эффектом трансупрочнения*»¹. Оно обусловлено преимущественно электронными эффектами и не сводится к стерическому взаимодействию атомов в комплексах. Трансвливание наблюдалось как в молекулярных, так и в анионных комплексах, причем в последних — более ярко.

Существование трансупрочнения доказано в случае кристаллических комплексов Sn (IV) и Pb (IV) методами рентгеноструктурного анализа, ядерного квадрупольного резонанса и колебательной спектроскопии, а для растворов — методом ядерного магнитного резонанса. В качестве электронодонорных лигандов выступали алкильные и фенильные радикалы, а также фосфины. Электроноакцепторными лигандами были: Cl^- , Br^- , I^- -ионы, атом кислорода из дифенилсульфоксида, фосфины, которые являются более слабыми донорами, чем алкилы.

Подводя некоторые итоги, подчеркнем *сложности с составлением универсального ряда взаимного влияния*, в противоположность описанному, например, в пособии А. А. Гринберга или в известном учебнике Ф. Коттона и Дж. Уилкинсона². В каждой группе соединений в зависимости от геометрии комплекса, донорно-акцепторной способности лигандов и характера связи, а также метода наблюдения, можно построить свою последовательность, характеризующую эффекты ВВ. Заметим, что в настоящем разделе акцент был сделан на СТВ. Кинетические эффекты ВВ описываются в следующих разделах этой темы.

¹ Реутов О. А., Асланов Л. А., Петросян В. С. Открытие СССР. Зарегистрировано 3.12.1987 г. за № 344 с приоритетом от 20.02.1974 г. в части экспериментального обнаружения и 23.12.1981 г. в части теоретического обоснования закономерности.

² Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. М. — Л. : Госхимиздат, 1951. С. 295; Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия / пер. под ред. К. В. Астахова. Т. 1. М. : Мир., 1969.

Контрольные вопросы и задания

1. Опишите взаимное влияние лигандов, структурный и кинетический трансэффекты.
2. Насколько корректно сравнивать нефелоксетические ряды с рядами, полученными из рентгеноэлектронных спектров, при решении вопроса о взаимном влиянии?
3. Опишите механизм взаимного влияния лигандов. Насколько значимы представления теории Гиллеспи при описании взаимного влияния лигандов?
4. Перечислите известные вам сильные σ -донорные лиганды (ионы) и π -акцепторные лиганды.

Упражнения

10.1. Для соединений платины (II) состава *цис*-[Pt(NH₃)₂NO₂] известно, что группировка NO₂⁻ имеет более сильное трансвлияние, нежели молекула аммиака. Возможно ли замещение одного из лигандов кислотным остатком?

10.2. Имеем *транс*-изомер соединения платины(II) состава [Pt(NH₃)₂Cl(NO₂)].

Известно, что группировка NO₂⁻ имеет более сильное трансвлияние, нежели ион хлора. Возможно ли замещение одного из лигандов молекулами воды?

10.3. В соединениях с комплексным катионом [Pt(NH₃)₃NO₂]⁺ одна из молекул аммиака легко замещается другими группировками. Используя представления о трансвлиянии предскажите результат нагревания твердого нитрита нитротриамминплатины(II) [Pt(NH₃)₃NO₂]NO₂.

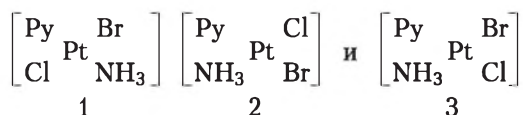
10.4. Можно ли получить соль Гро (*транс*-дихлоротетраммин платины(IV)) из хлорида тетраминаплатины(II)? Влияет ли на этот процесс эффект трансвлияния?

10.5. Предложите способ синтеза *цис*-аналога соли Гро с использованием представлений о трансвлиянии.

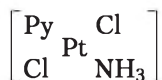
10.6. С применением представлений о трансвлиянии определите состав и геометрию продукта взаимодействия тиомочевины с K₂[PtCl₄].

10.7. С применением представлений о трансвлиянии объясните (а) причину образования *транс*-[Pt(NH₃)₂(Thio)₂]Cl₂ при замещении тиомочевинной двух ионов хлора в *цис*-[Pt(NH₃)Cl₂], а также (б) прогнозируйте состав комплекса, образующегося в случае избытка тиомочевины в реакционной смеси.

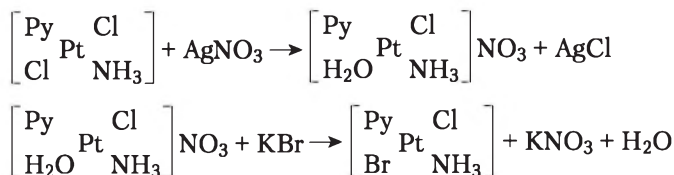
10.8. В работе А. Д. Гельман и соавторов (1949 г.) синтезированы три возможные изомера комплекса [Pt(NH₃)(py)ClBr]. Их координационное строение отражают следующие формулы:



Изомер 1 получен из доступного реагента состава



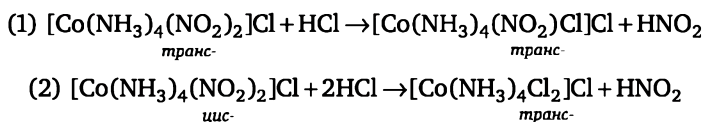
путем последовательного действия нитрата серебра и бромида калия согласно уравнениям:



Опишите возможные пути синтеза 2-го и 3-го изомеров, полагая, что во всех случаях используется идея лабильности лиганда с последующим его замещением, базирующаяся на представлениях о трансвлиянии.

10.9. Бэйлару и Пеппарду в 1940 г. удалось осуществить реакцию, при которой комплексный ион *транс*-тетрамминдисульфитокобальтат(III) реагирует с этилендиамином. Опишите реакцию и ее продукт, если известно, что сульфит-ион имеет большее трансвлияние, чем аммиак.

10.10. Изомерные динитротетраммины Co(III) реагируют с концентрированной HCl в соответствии с уравнениями:



С позиции представлений о трансвлиянии объясните эти различия, если известно, что нитрогруппа имеет большее трансвлияние, чем хлорид-ион.

10.11. Обработка аммиаком (или аминами) тетрацидодиплатинатов(II) состава $\text{K}_2[\text{PtX}_4]$ приводит к образованию диацидодиаминов *цис*-конфигурации. Объясните этот факт с позиций представления о трансвлиянии, если известно, что хлор имеет большее трансвлияние, чем аммиак. Перечислите лиганды X.

10.12. Известно, что при «расщеплении» тетраминов платины(II) состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ образуются диацидодиамины *транс*-конфигурации. Объясните этот факт с позиций представления о трансвлиянии, если известно, что хлор имеет большее трансвлияние, чем аммиак. Перечислите лиганды X.

10.13. А. Д. Гельман обнаружила, что при действии на соль Цейзе $\text{K}[\text{PtElCl}_3]$ (El-этилен) аминов (А) образуются продукты состава *транс*- $[\text{PtEl}(\text{A})\text{Cl}_2]$ с оппозиционным расположением амина и этилена. (а) С позиций представления о трансвлиянии объясните вступление амина А в *транс*-положение к этилену, если известно, что этилен имеет большее трансвлияние, нежели ионы хлора. (б) Аналогично объясните, что может получиться при действии этилена на соль $\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$.

10.14. С позиции представлений о трансвлиянии прогнозируйте протекание реакции аммиака с тетрахлорплатинатом(II) калия. Запишите соответствующее уравнение реакции.

10.15. С позиции представлений о трансвлиянии прогнозируйте протекание реакции тиомочевина с тетрахлорплатинатом(II) калия. Запишите соответствующее уравнение реакции.

Указание. Тиомочевина (Thio) обладает более сильным трансвлиянием сравнительно с таковым для атомов Cl.

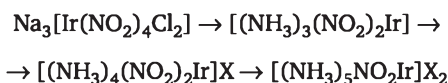
10.16. С позиции представлений о трансвлиянии прогнозируйте протекание реакции аминов с тетрацианоплатинатом(II) калия.

Указание. CN-группа обладает более высоким трансвлиянием, чем NH₃-группы.

10.17. С позиции представлений о трансвлиянии прогнозируйте протекание взаимодействия [(NH₃)₂Cl(NH₃)Cl₂Pt]Cl с Cl₂, если продукт реакции, содержащий хлораминогруппу, по данным измерения молекулярной электропроводности является неэлектролитом, а измерение pH его раствора показало, что комплекс не обладает выраженными кислотными свойствами. Опишите структуру полученного соединения.

Указания. 1. Хлор может хлорировать амины, находящиеся внутри координационной сферы комплексов, давая группировку NCl₂. 2. Хлораминогруппа подвижна и может замещаться только в том случае, когда она находится в *транс*-положении к заместителю, характеризующемуся сильным трансвлиянием, например к хлорогруппе.

10.18. При действии аммиака на дихлоротетранитроиридат(III) натрия последовательно образуются три-, тетра- и пентамины:



С использованием представлений о трансвлиянии предскажите структуру всех приведенных комплексов на основании изучения реакций внутрисферного замещения.

Указание. NO₂-группа обладает более высоким трансвлиянием, чем атомы хлора.

10.19. С позиции представлений о трансвлиянии прогнозируйте протекание взаимодействия нитропентахлориридата(III) калия с оксалатом калия. Запишите соответствующее уравнение реакции.

Указание. NO₂-группа обладает более высоким трансвлиянием, чем атомы хлора.

10.20. С позиции представлений о трансвлиянии прогнозируйте протекание взаимодействия *цис*-(NH₄)₅[Ir(SO₃)₂Cl₄] с аммиаком. Запишите соответствующие схемы реакции.

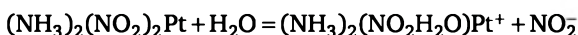
Указание. Ряд транс-активности: SO₃²⁻ > Cl⁻ > NH₃.

10.21. Ряд исследователей (И. И. Черняев, Н. Н. Желиговская) считает, что в химии комплексных соединений «оказываются не связанными причинной связью два основных закона химии — закон постоянства состава и закон постоянства свойств». Поясните справедливость этого тезиса.

10.22. Шестикоординационный (псевдооктаэдрический) комплекс [(NH₃)₂Cl₂(OH)₂Pt] (I) при обработке его нитритом натрия дает соединение состава [(NH₃)₂ClNO₂(OH)₂Pt] (II). С позиции представлений о трансвлиянии поясните механику этого процесса.

10.23. Показано, что псевдооктаэдрический комплекс [(NH₃)₂Cl₂(OH)₂Pt] (I) реагирует с бромидом калия. Реакция протекает с образованием на первой ступени [(NH₃)₂ClBr(OH)₂Pt] (III) и [(NH₃)₂(BrCl)₂Pt] (IV). Используя представления о трансвлиянии, поясните механизм образования указанных и состав конечных продуктов.

10.24. В водном растворе протекает следующая гидролитическая реакция:



С позиции представлений о трансвлиянии поясните механизм реакции.

10.25. Оцените правильность следующих тезисов, в которых формулируется термин *транс*-эффект и трансвлияние для квадратно плоскостных комплексов:

а) трансвлияние затрагивает основное электронное состояние комплекса, т. е. является термодинамическим, тогда как *транс*-эффект относится к кинетическим эффектам;

б) *транс*-эффект — явление, обусловленное изменением основного электронного состояния, тогда как трансвлияние относится к кинетическим;

в) и *транс*-эффект, и трансвлияние — явления, обусловленные термодинамикой изменения основного состояния.

Тема 11

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

11.1. Кисотно-основные свойства комплексных соединений

Реакции координационных соединений достаточно часто описывают как процессы кислотно-основного типа¹. При этом соединениям по разным причинам приписывают свойства кислоты или основания, хотя относительно собственно терминов «кислота» или «основание» существует путаница, обусловленная наличием различных определений. Соединение само по своей природе не может быть кислотой или основанием: в зависимости от условий оно может вести себя либо как кислота, либо как основание, так что корректнее использовать термины «кислотная функция» и «основная функция». Эти пожелания распространяются и на комплексные соединения.

Еще в работах Бренстеда отмечалось, что кислотные свойства аквакомплексов металлов зависят от заряда иона металла и заряда комплексного иона. Чем они выше, тем сильнее выражены указанные свойства. Гринберг (1940-е гг.), обобщая известные ему факты для комплексов с лигандами RH , заметил, что, помимо указанных зарядов, на кислотные свойства комплексных соединений оказывают влияние и другие факторы, которые вкратце можно представить в виде следующей функциональной зависимости:

$$A = f(H, E, a, b, n, G), \quad (11.1)$$

где A — кислотные свойства комплекса; H — сила электростатического поля центрального иона, определяемая его зарядом q (заряд центрального иона равен степени окисления), радиусом, структурой электронной оболочки и поляризуемостью; E — заряд комплексного иона; a — степень кислотной диссоциации собственно молекулы RH ; b — поляризуемость лиганда RH под влиянием центрального атома; n — число внутрисферных лигандов RH ; G — геометрическое строение комплекса.

¹ См. например, статью: Кукушкин Ю. Н. Кислоты и основания в координационной химии // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 1. С. 28.

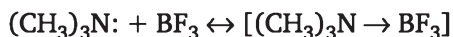
Кислотные свойства должны проявляться тем сильнее, чем выше значения всех перечисленных факторов. Фактор *G* фиксирует различия, возникающие с точки зрения кислотной диссоциации, за счет *цис*- или *транс*-расположения лигандов RH .

К сожалению, практически невозможно выразить численно каждый компонент функционала (11.1). Тем не менее, даже простое перечисление указанных факторов позволяет оценить, хотя бы качественно, кислотную функцию комплекса в ряду однотипных соединений.

Наибольшую популярность при интерпретации рассматриваемых свойств координационных соединений приобрела концепция Льюисовской кислотности.

11.2. Концепция кислот и оснований Льюиса

По мысли Льюиса¹, взаимодействие между кислотой и основанием обусловлено переносом электронной пары. При таком представлении в качестве основания принимается химическое соединение — донор неподеленной электронной пары (например, молекула NH_3), а в качестве кислоты — химическое соединение, способное к акцептированию этой пары, т. е. такое, в котором имеется атом с вакантными орбиталями (как, например, у атома бора в BF_3). Критерием реализации кислотно-основного процесса, таким образом, служит образование координационной ковалентной связи, например:



Кислотно-основное взаимодействие с образованием донорно-акцепторной связи между ионом металла и лигандом можно рассматривать и как процесс комплексообразования. Важно при этом, что кислотная и основная функции слабо зависят от механизма переноса иона и от растворителя.

Как отмечал Ю. Н. Кукушкин, одной из предпосылок к возникновению теории Льюиса была, в частности, работа Л. А. Чугаева 1915 г., в которой показано, что при действии щелочи на комплекс $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ выделяется осадок состава $[Pt(NH_3)_4(NH_2)Cl]Cl_2$ по схеме



т. е. налицо реакция, похожая на реакцию нейтрализации, а аммиак проявляет ярко выраженное свойство кислоты. Этот факт нашел

¹ Lewis G. N. // J. Franklin Inst.. 1938. V. 226. P. 293.

объяснение по Льюису, а проявление кислотных свойств координированной молекулой аммиака объясняется связыванием в комплексе неподеленной электронной пары на атоме азота, что устраняет и основные свойства молекулы аммиака.

Говоря о кислотно-основном или донорно-акцепторном взаимодействии, нельзя не упомянуть про растворители (см. тему 14). Большинство широко известных растворителей обладает донорными свойствами, поэтому в реакциях комплексообразования в растворах происходит конкуренция между лигандами и молекулами растворителя. Такие реакции в растворах можно рассматривать как реакции замещения молекул растворителя, координированных ионом или молекулой, конкурирующими нейтральными либо заряженными лигандами L или X⁻. Реализация замещения или обмена лигандов зависит от относительной силы двух доноров (молекул растворителя D и лигандов L или X⁻) по отношению к рассматриваемому иону A (или молекуле)



Таким образом, реакции комплексообразования, включая координацию растворителя или сольватацию, можно рассматривать как донорно-акцепторные реакции (рис. 11.1), в которых решающее значение имеет донорная сила растворителя.

11.3. Теория жестких и мягких кислот и оснований

Концепция Льюиса получила развитие в теории жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО). В ней известные доноры и акцепторы разделяются на две группы — жесткие и мягкие.

Первая классификация по жесткости кислот Льюиса была проведена С. Арландом, Дж. Чаттом и Н. Девисом¹. Ионы металлов они подразделили на два класса в зависимости от того, образуют ли они свои наиболее устойчивые комплексы с атомами первого периода каждой группы периодической системы [класс а] или с атомами второго или последующих периодов каждой группы [класс б]². Протон — наиболее типичный ион класса а. Р. Пирсон³ назвал кислоты класса а жесткими кислотами, а кислоты класса б — мягкими кислотами.

¹ Ahrland S., Chatt J., Davies N. R. // Quart. Revs (London). 1955. V. 12. P. 265.

² Ahrland S. // Structure and Bonding. Ed. K. Jørgensen, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York. 1965. V. 1. P. 207.

³ Pearson R. G. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 85, P. 3533.

Жесткие кислоты — это акцепторы электронов с низкой собственной поляризуемостью и высокой электроотрицательностью, причем разность энергий их *граничных орбиталей*, высшей заполненной (ВЗМО) и низшей свободной (НСМО)¹ высока. Для них типичен малый размер иона, высокое состояние окисления, низкая способность внешних электронных оболочек к возмущению, что особенно характерно для ионов с электронными конфигурациями d^0 и d^{10} .

Мягкие кислоты — это такие акцепторы электронов, для которых все характеристики, перечисленные для предыдущего случая, противоположны. Мягкость означает не только малую энергетическую разницу между ВЗМО лигандов и НСМО катионов, но и малую энергетическую разницу между занятыми и вакантными орбитами катионов (К. Иоргенсен, 1965) (типичная схема переноса электрона показана на рис. 11.1).

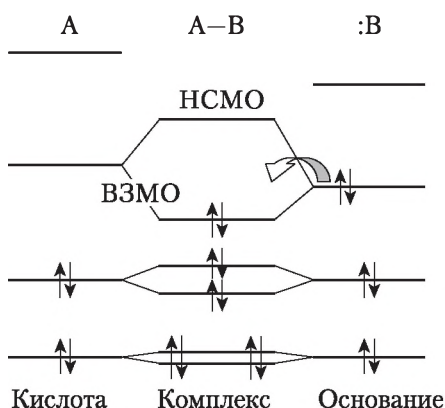


Рис. 11.1. Образование комплекса А—В по реакции кислоты Льюиса А с основанием Льюиса В за счет граничных орбиталей. Типичное описание

Из рис. 11.1 видно, что энергия ВЗМО лиганда несколько больше энергии НСМО центрального атома, а верхними заполненными МО практически оказываются уровни лиганда. Однако в рентгено-электронных экспериментах электрон обычно легче всего удаляется с d -орбиталей центрального атома, т. е. именно d -орбитали являются более высокими по энергии. Иначе говоря, наблюдается противоречие эксперимента и теории донорно-акцепторной связи. На самом деле это противоречие кажущееся, так как никакого переноса заряда с ВЗМО на НСМО не происходит: заряды на центральном атоме и лигандах при комплексообразовании практически не изменяются, а меняется лишь симметрия системы МО, за счет чего

¹ Граничные орбитали по Фукуи — высшая занятая и низшая свободная молекулярные орбитали (ВЗМО и НСМО, или HOMO, LUMO).

понижается ее энергия и происходит стабилизация образующегося комплекса¹.

Для мягких кислот типичен большой размер иона, легкая деформируемость электронной оболочки, низкая зарядность. Такие кислоты имеют на *d*-орбиталях электроны, способные к образованию π -связи в результате перекрывания с вакантными орбиталями соответствующих мягких лигандов (оснований).

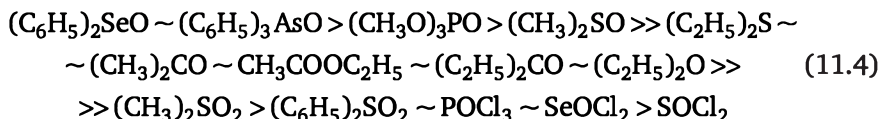
Жесткие основания — это доноры электронов с низкой поляризуемостью, высокой электроотрицательностью и трудно окисляющиеся, а их занятые граничные орбитали имеют низкие энергии.

Способность электронной оболочки иона к деформации здесь является одним из основных признаков. Так, весьма большие по размерам ионы четырехвалентных РЗЭ, но с практически не поляризуемой электронной системой (4*f*-состояния, определяющие соответствующие свойства, сильно локализованы в атомном остове) проявляют свойства жестких кислот и способны давать прочные соединения исключительно с жесткими основаниями (ионами фтора и кислорода).

Считается, что *кисотно-основные взаимодействия проходят таким образом, что жесткие кислоты предпочитают взаимодействовать с жесткими же основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями*. Например, жесткая кислота Ce^{4+} предпочитает образовывать прочное фторидное соединение CeF_4 по сравнению с CeCl_4 , который вовсе не известен. Комплекс Cs_2CeF_6 устойчив по крайней мере до 600 °C, а Cs_2CeCl_6 разлагается около 300 °C. Мягкая кислота Pd^{2+} , наоборот, дает более стабильные иодиды PdI_2 , K_2PdI_4 по сравнению с аналогичными бромидными, хлоридными, а тем более — с фторидными комплексами.

Возможность различных превращений комплекса (диссоциация, перегруппировка, изменение КЧ центрального атома и т. п.) определяется силой взаимодействия кислоты и основания. Критерием здесь могут служить так называемые донорные числа (*DN*) оснований.

Стандартным веществом для выражения *DN* в численном виде часто служит SbCl_5 или SnCl_4 , по энтальпии реакции которого с донорами и вычисляют донорные числа. На основании калориметрических измерений с указанными акцепторами в качестве стандартных предложена шкала относительной донорной силы для различных донорных молекул. Соответствующий ряд (по Линдквисту) для известных доноров (прежде всего используемых в качестве растворителей) выглядит следующим образом:



¹ Рогачев А. Канд. дисс. М. : МГУ, 2005.

причем донорные свойства группы M=O типа Se=O или P=O уменьшаются под влиянием заместителей при M в следующем порядке:

$$RO \geq R > C_6H_5 > Cl^- \quad (11.5)$$

Классификация кислот и оснований на мягкие и жесткие — нестрогая. Однако общая тенденция в ЖМКО подмечена верно. Ряды устойчивости комплексных соединений, образованных разными лигандами при идентичных центральных атомах жестких и мягких кислот представлены ниже в форме последовательностей лигандов.

Жесткие кислоты	Мягкие кислоты	
$F > Cl > Br > I$	$F < Cl < Br < I$	
$O \gg S > Se > Te$	$O \ll S \sim Se \sim Te$	(11.6)
$N \gg P > As > Sb > Bi$	$N \ll P > As > Sb > Bi$	
$S \sim C < I < Br < Cl < N < O < F$		

Принцип ЖМКО предложен на основании эмпирических наблюдений. В дальнейшем он получил квантово-химическое обоснование. Г. Клопман¹ связал жесткость с орбитальными электроотрицательностями валентных орбиталей, вакантных у кислот (акцепторов) и занятых у оснований (доноров). Иначе говоря, жесткость — ξ — для свободного иона задается просто орбитальной электроотрицательностью χ . Для раствора имеет место соотношение

$$\xi = \chi + d\Delta E_c(n)/dn, \quad (11.7)$$

где $\Delta E_c(n)$ — изменение энергии сольватации иона при варьировании его заряда, n — заселенность соответствующих орбиталей.

Для иона, помещенного в кристаллическую решетку, жесткость задается соотношением

$$\xi = \chi + \alpha_z z e / R, \quad (11.8)$$

где α — степень ионности связи M—L, z — заряд.

Р. Г. Парр и Р. Г. Пирсон² жесткость, т. е. сопротивляемость химического потенциала к изменению числа электронов в объеме V , определили через химический потенциал μ в форме следующей частной производной:

$$\xi = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_V. \quad (11.9)$$

¹ Klopman G. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 90. N 2. P. 223.

² Parr R. G., Pearson R. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 103. P. 7512.

Мягкость (S) обратна жесткости (ξ) в соответствии с формулой

$$S = \frac{1}{2\xi} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_V \quad (11.10)$$

(здесь μ — химический потенциал).

Предпочтительность связывания жестко-жестких или мягко-мягких ионов объясняется тем, что взаимодействие между орбиталями с близкими энергиями более эффективно, чем между орбиталями, сильно различающимися по энергии. В случае жестко-жестких взаимодействий основной вклад в связь вносят электростатические силы, а для мягко-мягких — иные электронные взаимодействия, причем комплексы, образующиеся в первом случае, относятся к ионным, а во втором — к ковалентным. На рис. 11.2 представлена классификация кислот и оснований Льюиса по величинам ионного потенциала Картледжа ($\Phi = z/r$).

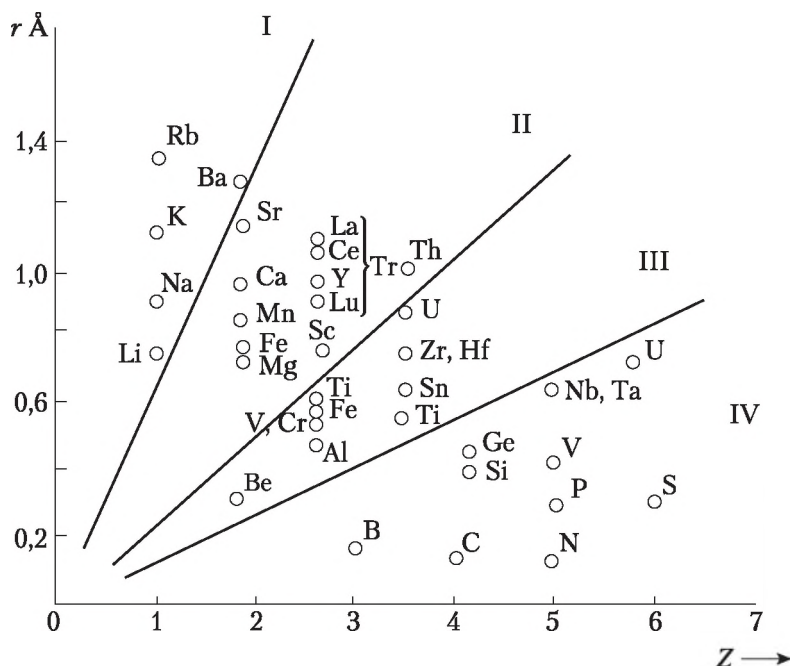


Рис. 11.2. Диаграмма ионных потенциалов Картледжа ($\Phi = z/r$):

I — щелочи; II — сильные основания;
III — амфотерные основания; IV — кислоты

Известны также корреляции между термодинамическими характеристиками соединений или ионов (существующих в растворах) с параметрами химической связи. Так, например, Жанг (1982) полагает, что между жесткостью льюисовских кислот и характери-

ками силы электростатического взаимодействия (C) имеется следующее соотношение:

$$C = z/r_k^2 - 7,7\chi_z + 8,0, \quad (11.11)$$

где z/r_k^2 — ионный потенциал Гольдшмидта; χ_z — сила ковалентного связывания.

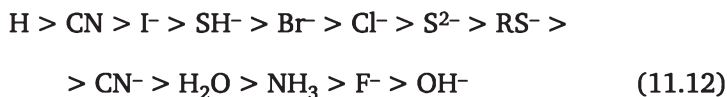
Основания (доноры электронов) также делятся на жесткие и мягкие. Поскольку для настоящего пособия наибольший интерес представляют лиганды, способные выступать в роли оснований, постулируем их типы вслед за Пирсоном.

Прежде всего, лиганды подразделяются на две большие группы. К первой относятся доноры, у которых отсутствуют свободные электронные пары, а имеющиеся пары участвуют в π -связывании (например, этилен, бензол и т. п.). Во вторую группу входят лиганды, содержащие свободные пары электронов.

Последняя группа может классифицироваться более детально на:

- лиганды, не имеющие вакантных орбиталей (H_2O , NH_3 , F , I , CH_3);
- лиганды, имеющие свободные орбитали или орбитали, на которые может осуществляться перенос электронов от металла с образованием π -связей (PR_3^- , I^- , CN^- , NO_2^-);
- лиганды, имеющие дополнительные π -электроны, которые могут переноситься на вакантные орбитали металла (H^- , NH_2^- , F^- , I^-).

Ряд изменения жесткости оснований, полученный по данным о константах и скоростях кислотно-основных равновесий, выглядит следующим образом:



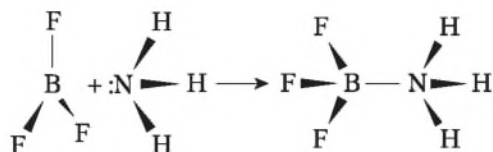
Итак, с одной стороны представления о ЖМКО удобны для качественной оценки относительной прочности координационных соединений, имеющих один и тот же центральный атом и различные лиганды, и, наоборот, координационных соединений, имеющих одинаковые лиганды, но различные центральные атомы. С другой стороны, использование концепции Льюиса в полном объеме¹ позволяет оценивать возможность протекания той или иной реакции и соответствующую реакционную способность.

Так, Шрайвер и Эткинс² записали три типичные реакции, которые легко описываются по Льюису. Во-первых, это реакция об-

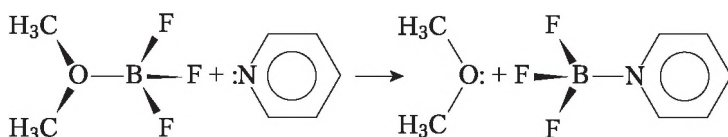
¹ Ayers P. W. // Faraday Discuss. 2007. V. 135, P. 161—190. Интересный взгляд на основания проблемы ЖМКО.

² Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия / пер. под ред. В. П. Зломанова. М.: Мир, 2004. Т. 1, 2.

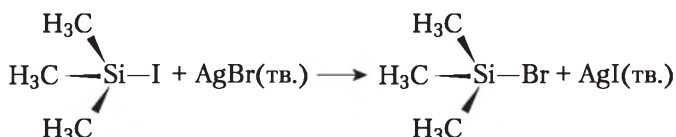
разования координационных соединений (в газовой фазе или нейтральном растворителе) из «бинарных» соединений, протекающая по следующей схеме: $A + :B \rightarrow A-B$ (A — кислота, B — основание), например взаимодействие трифторида бора и аммиака:



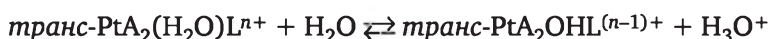
Во-вторых, это реакция замещения одного основания Льюиса на другое, осуществляющееся по общему уравнению: $B-A + :B' \rightarrow B: + A-B'$, как например:



Наконец, это реакция обмена, или реакция двойного замещения, представляющая собой обмен партнерами: $A-B + A'-B' \rightleftharpoons A-B' + A'-B$, когда происходит замещение основания: B основанием: B' , которому способствует взаимодействие: B с кислотой A' . Именно подобный процесс наблюдается при взаимодействии бромида серебра с иодидом тетраметилсилана:



В рамках концепции ЖМКО (с привлечением теории взаимного влияния) можно проводить, например, сравнение кислотности аква-комплексов типа *транс*- $PtA_2(H_2O)L^{n+}$ с различными L в процессе



и делать косвенные оценки прочности связи $Pt-O$.

Классификация акцепторов электронной пары (кислот Льюиса)

Жесткие	Мягкие
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+
Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+}	Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , CH_3Hg^+
Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , N^{3+} , Cl^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+}	$Co(CN)_5^{2-}$, Pt^{4+} , Te^{4+}

Жесткие	Мягкие
Cr^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , As^{3+}	Tl^{3+} , $\text{Tl}(\text{CH}_3)_3$, BH_3 , $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, GaCl_3 , GaI_3 , InCl_3
Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} , Pu^{4+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Hf^{4+}	RS^+ , RSe^+ , RTe^+
UO_2^{2+} , $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$, VO^{2+} , MoO^{3+}	I^+ , Br^+ , HO^+ , RO^+
$\text{Be}(\text{CH}_3)_2$, BF_3 , $\text{B}(\text{OR})_3$	I_2 , Br_2 , ICN и т. д.
$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, AlCl_3 , AlH_3	Тринитробензол и т. д.
RPO_2^+ , ROPO_2^+	Хлоранилин, хиноны и т. д.
RSO_2^+ , ROSO_2^+ , SO_3	Тетрацианэтилен и т. д.
I^{7+} , I^{5+} , Cl^{7+} , Cr^{6+}	O, Cl, Br, I, N
RCO^+ , CO_2 , NC^+	M^0 (атомы металла)
НХ (молекулы, связанные водородной связью)	Карбены
Амфотерные	
Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, SO_2 , NO^+ , Ru^{2+} , As^{3+} , R_3C^+ , C_6H_5^+ , GaH_3	

Так, чем сильнее кислотная функция указанного комплекса, тем слабее связь O—H и, следовательно, тем сильнее связь Pt—O . Разную «кислотность» *цис*-($\text{p}K_{a1} = 5,6$, $\text{p}K_{a2} = 7,3$) и *транс*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ ($\text{p}K_{a1} = 4,3$, $\text{p}K_{a2} = 7,4$) можно объяснить исходя из того, что транс-влияние NH_3 больше транс-влияния H_2O , что должно приводить к ослаблению связи Pt—O в *цис*-изомере (в нем эта связь находится в *транс*-положении по отношению к NH_3). Поэтому *цис*-изомер — кислота более слабая, если судить по первой константе диссоциации. Однако значения $\text{p}K_{a2}$ приблизительно одинаковы для обоих изомеров, так как транс-влияние групп NH_3 и OH^- примерно равно. Следовательно, в обеих формах $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{OH}^+$ прочность связи Pt—O почти не различается и, следовательно, прочности связей O—H в Pt—OH_2 также близки.

Концепция ЖМКО широко применяется для описания и предсказания возможности протекания достаточно сложных химических реакций, в том числе и в многофазных системах. Этот последний аспект «люйсовской кислотности» проиллюстрируем примером реакций фторирования с участием фторидов ксенона, в которых могут осуществляться своеобразные равновесия при повышенной температуре, непосредственно сказывающиеся на составе конечных продуктов фторирования.

11.4. Льюисовская кислотность в реакциях фторидов ксенона¹

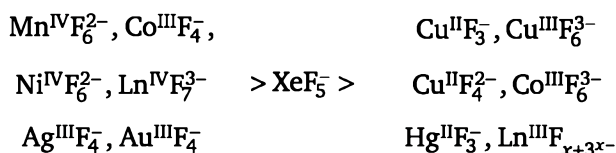
Процессы кислотно-основного типа обнаружены для XeF_4 в автоклавных условиях. Особенно характерны они при фторировании этими реагентами комплексных соединений с катионами щелочных металлов во внешней координационной сфере.

Действительно кислотная функция XeF_4 проявляется при его взаимодействии с MF ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), когда образуются анионные фторокомплексы $\text{Xe}(\text{IV})$ — состава $\text{MXe}^{\text{IV}}\text{F}_5$. Та же функция XeF_4 проявляется и при фторировании им различных фторокомплексов с щелочными катионами во внешней сфере. Так, взаимодействие XeF_4 с Cs_3CeF_6 при слабом нагревании сопровождается генерацией CsXeF_5 и разрушением исходного комплексного фторида $\text{Ce}(\text{III})$, т. е. реализуется «кислотное разложение» исходного комплекса.

При более сильном нагревании возникает конкуренция кислотных и окислительных свойств XeF_4 (при том, что фториды ксенона — весьма сильные окислители!) и, в зависимости от природы второго реагента, протекают как окислительное фторирование, так и «кислотное разложение». Состав продуктов взаимодействия XeF_4 и фторометаллатов с щелочными катионами, протекающего по кислотно-основному типу, зависит от прочности исходного комплекса. Термодинамически не очень прочный CsPrF_4 разлагается XeF_4 при более низкой температуре ($\sim 200^\circ\text{C}$), по сравнению с более стабильным Cs_3PrF_6 ($> 250^\circ\text{C}$). Весьма прочные Cs_3CeF_7 и CsCoF_4 совершенно нечувствительны к действию XeF_4 . От непрочных CsHgF_3 и Cs_3CoF_6 тетрафторид ксенона способен отщеплять CsF , давая в конечном итоге, соответственно, HgF_2 и CsCoF_3 .

Очевидно, что получение комплексных соединений, свободных от примесей MXeF_5 в реакциях с применением XeF_2 и XeF_4 , может осуществляться лишь тогда, когда эти комплексы более стабильны, чем MXeF_5 . В противном случае XeF_4 должен их разлагать.

Полученные результаты можно записать в виде следующего ряда относительной термодинамической стабильности комплексных анионов по отношению к замещению на ионы XeF_5^- в автоклавном синтезе



¹ Киселев Ю. М. // Координац. химия. 1997. Т. 23. № 2. С. 83.

Помимо представленного квазиравновесного описания химических реакций известна традиция конструирования так называемых механизмов, поскольку считается, что любой химический процесс, протекающий в той или иной среде, может включать в себя множество ступеней различной природы. Поэтому реакции подразделяют на стадии, пытаются охарактеризовать промежуточные продукты и оценить время их существования, описать переходные состояния для каждой ступени на базе стехиометрии, геометрии, сведений о сольватации, энергетике с последующим полным описанием процессов, как предшествующих каждому переходному состоянию, так и следующих за ним. Это касается как реакций в гомогенной среде, так и в иных системах. Для комплексных соединений при этом на основании представлений о механизмах описывают реакции замещения лигандов, окислительно-восстановительные и другие процессы.

Контрольные вопросы и задания

1. Каков состав комплекса Пфейффера, для которого в 1906 г. были обнаружены кислотные свойства?
2. Укажите основные положения теории кислот и оснований Бренстеда — Лоури, а также концепции сольвосистем; проиллюстрируйте их соответствующими примерами.
3. Приведите основные положения теории кислот и оснований Льюиса, а также теории жестких и мягких кислот и оснований Пирсона. Назовите три основных типа реакций, которые удовлетворительно описываются в рамках представлений Льюиса.
4. Насколько правомерно говорить о «льюисовской кислотности» при рассмотрении автоклавных процессов?

Упражнения

- 11.1. За счет каких структурных фрагментов комплексные соединения проявляют кислотную или основную функцию? Проиллюстрируйте ваше заключение на примере комплекса $[\text{Cr}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$.
- 11.2. Красно-фиолетовый комплекс состава $[\text{Cr}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ проявляет кислотно-основные свойства (П. Пфейффер). О какой функции комплекса — кислотной или основной — здесь можно говорить? Напишите уравнения реакций, иллюстрирующие этот вывод. Обратим ли этот процесс?
- 11.3. Какую среду, кислую или щелочную, создает при растворении в воде гидроксокомплекс состава $[\text{Cr}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{X}$? Напишите соответствующее уравнение.
- 11.4. (а) Какую среду, кислую или щелочную, создает при растворении в воде аквакомплекс состава $[\text{Cr}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$? Напишите соответствующее уравнение. (б) Кто открыл реакцию обратимого превращения аквакомплексов в гидроксосоединения? (в) Равновесие какого типа существует в растворах аквосолей?

11.5. При осторожном действии щелочи на $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_3$ образуются комплексы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{X}]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), которые содержат во внутренней сфере амидо-группу (NH_2) (амидореакция, Л. А. Чугаев, 1915). (а) Напишите уравнение реакции. Как можно объяснить протекание такого процесса? (б) Что происходит при растворении в воде продуктов этой реакции? (в) Возможна ли амидо-реакция для гексаммина $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_4$? Напишите соответствующее уравнение реакции.

11.6. Имеется ли аналогия между следующими процессами взаимодействия: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_3 + \text{MOH}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_3 + \text{MOH}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{X}_2 + \text{HX}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)\text{X}]\text{X}_2 + \text{HX}$ (амидо- и гидроксо-реакции)? В чем проявляется эта аналогия? Насколько общей является амидо-реакция?

11.7. Составьте уравнения протекания амидо-реакций (см. задание **11.6**) для комплексов $\text{Pt}(\text{IV})$, содержащих этилендиамин в качестве лиганда.

11.8. Амидокомплексы $\text{Pt}(\text{IV})$ — основания, по силе близкие к аммиаку, существенно превосходящие пиридин и тем более анилин. Амидодиаминны — более сильные основания, чем триамины, и еще более сильные по сравнению с тетраминами (Гринберг А. А. и соавторы, 1930—31 гг.). С чем это можно связать?

11.9. Аммиачные комплексы $\text{Pt}(\text{IV})$ состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{3+}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^{2+}$ — слабые кислоты, по силе близкие к борной кислоте. По кислотным свойствам они располагаются в следующий ряд: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+} > [\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{3+} > \text{транс-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^{2+} > [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]^0$. (Константы кислотной диссоциации — $K = [\text{H}^+]^2/\text{C}$: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4 \dots 1,7 \cdot 10^{-9}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \dots 1,1 \cdot 10^{-9}$; $\text{транс-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \dots 1,6 \cdot 10^{-10}$; А. Гринберг и соавт.). Объясните эту закономерность.

11.10. По Гринбергу, комплексы, содержащие во внутренней сфере молекулы типа RH , проявляют кислотную функцию, соединения с группировкой типа R ($\text{R} = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{CH}_3\text{NH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$ и т. п.) — основания, а соединения, содержащие одновременно и RH , и R , — амфолиты. Приведите хотя бы один пример амфолита для комплексов платины.

11.11. По мнению А. А. Гринберга, преобладание кислотно-основного над сольватационным равновесием характерно для инертных и прочных комплексов. К тому же в реакциях замещения значительную роль играет фактор кинетической лабильности/инертности комплексов. (а) Объясните близкую к нейтральной реакцию иона $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ при растворении соответствующего хлорида в воде. (б) Предложите условия, при которых амидо-реакция для производных $\text{Pt}(\text{II})$ может иметь место.

11.12. Кислотность комплексного иона с лигандами $\text{RH}(\text{A})$ по Гринбергу определяется видом функции $\text{A} = f(\text{H}, \text{E}, \alpha, \beta)$. Сравнивая комплексы с близкими значениями радиусов центральных ионов и ограничиваясь одинаковыми лигандами RH , Гринберг полагал, что кислотность комплексов увеличивается с ростом e и E . Сравните с этих позиций (а) ионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и (б) ионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{+}$.

11.13. Красно-фиолетовый комплекс хрома состава $[\text{CrPy}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ при действии аммиака даёт малорастворимое производное серо-зеленого цвета (Пфейфер, 1906). Реакция обратима: при обработке серо-зеленого комплекса соляной кислотой окраска исходного раствора возобновляется.

Напишите соответствующее уравнение реакции. Объясните причину изменения окраски раствора.

11.14. При действии щелочи на аммиачные комплексы платины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ образуются производные, содержащие группу NH_2 при центральном ионе Pt^{4+} (Л. А. Чугаев, 1915) (*амидореакция*). Напишите соответствующее уравнение реакции. Какие еще молекулы способны проявлять кислотные свойства в результате координации?

11.15. Комплекс четырехвалентной платины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ является слабой кислотой (за счет диссоциации внутрисферных молекул аммиака) с константой диссоциации ($K_{\text{дис}} = 5,3 \cdot 10^{-9}$, в то время как комплекс двухвалентной платины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, имеющий тот же заряд внутренней сферы, кислотных свойств не проявляет. Интерпретируйте эти факты.

11.16. Интерпретируйте результаты определений констант диссоциации следующих комплексов с точки зрения поляризационных представлений о трансвлиянии:

<i>цис</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$K_1 = 2,76 \cdot 10^{-6}$;
<i>транс</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$K_1 = 4,79 \cdot 10^{-5}$;
<i>цис</i> - $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$K_1 = 2,7 \cdot 10^{-6}$;
<i>транс</i> - $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$K_1 = 3,4 \cdot 10^{-5}$;
<i>цис</i> - $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$K_1 = 2,9 \cdot 10^{-6}$;
<i>транс</i> - $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$K_1 = 3,4 \cdot 10^{-5}$.

Указание. Молекулы аммиака и аминов обладают большим трансвлиянием, чем молекулы воды.

11.17. Интерпретируйте результаты определений первых констант диссоциации следующих комплексов кобальта(III):

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	$K_1 = 6,0 \cdot 10^{-6}$;
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$	$K_1 = 1,9 \cdot 10^{-5}$;
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	$K_1 = 4 \cdot 10^{-4}$;
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	$K_1 = 4 \cdot 10^{-4}$.

11.18. Метиламин CH_3NH_2 в свободном состоянии — более сильное основание, чем аммиак. Но катион протонированного метиламина, т. е. CH_3NH_3^+ , является более слабой кислотой, чем ион NH_4^+ . Еще более сильным основанием в свободном состоянии является этилендиамин {en или $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ }. Вместе с тем кислотные свойства комплексов платины(IV) усиливаются при переходе от аммиачных к метиламиновым, а затем к этилендиаминовым производным, как видно из следующей сводки:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$	$K = 6 \cdot 10^{-12}$;
$[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$	$K = 1,4 \cdot 10^{-11}$;
$[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^{2+}$	$K = 5 \cdot 10^{-11}$.

Объясните эти факты.

11.19. Константа диссоциации ($K_{\text{дис}}$) гексаммина $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ составляет $1,5 \cdot 10^{-7}$ (напомним, что аммиак в водных растворах является основанием средней силы и кислотных свойств практически не проявляет). При замене одной молекулы аммиака во внутренней сфере молекулой воды образуется комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{4+}$ с $K_{\text{дис}} \approx 10^{-4}$. Чем можно объяснить изменение константы на 3 порядка?

11.20. Для некоторых лигандов характерен механизм трансвлияния, включающий σ - и π -составляющие. Определение кислотных свойств, в принципе, позволяет определить, какая из составляющих трансвлияния преобладает для данного лиганда. На примере приведенных ниже констант диссоциации ($K_{\text{дис}}$) трех смешанных амино-акво-комплексов платины поясните характер проявления упомянутой конкуренции:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]^{2+}$	$K_{\text{дис}} = 3 \cdot 10^{-6}$;
<i>транс</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$	$K_{\text{дис}} = 3 \cdot 10^{-6}$;
<i>транс</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Ph}_3\text{Sb})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$	$K_{\text{дис}} = 1 \cdot 10^{-5}$.

Указание. Аммиак обладает слабым, а трифенилфосфин — большим трансвлиянием.

11.21. Константа кислотной диссоциации ($K_{\text{дис}}$) иона аквотриаммин-платины(II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ составляет $3 \cdot 10^{-6}$. Для комплекса *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}_2\text{O}]^{2+}$, где молекула аммиака, находящаяся в *транс*-положении к молекуле воды, замещена молекулой этилена, $K_{\text{дис}} = 3 \cdot 10^{-4}$. Иначе говоря, под влиянием молекулы этилена кислотная диссоциация координированной в *транс*-положении молекулы воды усиливается на два порядка. Объясните этот факт.

11.22. Исходя из теории трансвлияния поясните, какова относительная сила кислот в случае *цис*-диакводиаминов и *транс*-изомеров.

11.23. С использованием представлений о трансвлиянии предскажите продукт полного кислотного расщепления соляной кислотой комплекса $[(\text{NH}_3)_2\text{Ru}_2\text{Pt}]\text{Cl}_2$. Запишите соответствующие уравнения реакции.

Указание. Галогены обладают высоким, а амины — небольшим транс-влиянием.

11.24. С использованием представлений о трансвлиянии предскажите продукт полного кислотного расщепления соляной кислотой комплекса $(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{PtCl}_2$.

11.25. С использованием представлений о трансвлиянии предскажите продукт кислотного расщепления соляной кислотой комплекса $(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2\text{NH}_2)_2\text{PtCl}_2$. Запишите соответствующее уравнение реакции.

Указание. Галогены обладают высоким, а амины — небольшим транс-влиянием.

11.26. С использованием представлений о трансвлиянии предскажите продукт кислотного расщепления комплекса $[(C_2H_4)Ru(NH_3)ClPt]NO_3$. Запишите соответствующее уравнение реакции.

Тема 12

ПРОЦЕССЫ ЗАМЕЩЕНИЯ ЛИГАНДОВ¹

12.1. Общий обзор подходов

Для комплексов *d*- и *f*-переходных металлов типичными процессами, характеризующими «периферийные» реакции, можно считать реакции нуклеофильного замещения, механизмы которых заключаются в замене лиганда (12.1), обмене центральными ионами (12.2) или в так называемом двойном обмене (12.3):



где L' — лиганд.

Традиционно реакции замещения рассматриваются как донорно-акцепторные. Обычно также рассмотрение этих процессов в воде (ситуация с неводными растворителями обсуждается ниже специально). В этом случае реакция типа (12.2) трактуется как образование акваионов металла M' (в дальнейшем иные процессы оговариваются специально).

Принимается, что реакция (12.1) протекает по механизму *нуклеофильного замещения* (обозначается S_N), а процесс (12.2) — по механизму² *электрофильного замещения* (обозначается S_E). Нуклеофильный реагент предоставляет электроны партнеру, а электрофильный их приобретает; поэтому в химии координационных соединений ионы металлов — электрофилы, а лиганды — нуклеофилы:



¹ В настоящем пособии примеры реакций, если они специально не оговорены, взяты из пособий: Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций / пер. под ред. А. Н. Ермакова. М. : Мир, 1971; Тобу М. Механизмы неорганических реакций / пер. под ред. К. Н. Семененко. М. : Мир, 1975; Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия / пер. под ред. В. П. Зломанова. М. : Мир, 2004.

² Классификация Ингольда (см. : Ингольд С. К. Структура и механизм реакций в органической химии. М. : Мир, 1959).

где в уравнении (12.1) замещаемое основание X называют «уходящей» группой (иногда она является молекулой растворителя), а замещающее основание Y — «входящей» группой.

Еще Басоло и Пирсон отмечали неуниверсальность применения таких терминов, хотя, если ограничиться реагентами, способными акцептировать или донировать электронную плотность, термины становятся синонимами оснований и кислот в трактовке Льюиса, но в том смысле, что им придается исключительно кинетический (а не термодинамический — равновесный) смысл. В связи с такой трактовкой кислот и оснований возможна ситуация, когда лиганд может быть хорошим нуклеофильным агентом, т. е. способным быстро реагировать с партнером процесса, но давать менее устойчивое соединение сравнительно со стабильностью комплексов того же металла, но с другими более основными лигандами. *Нуклеофильность и электрофильность*, таким образом, — только кинетические характеристики.

Неоднократно пытались параметризовать качественные понятия «электрофильность» и «нуклеофильность». В ряде случаев это удалось выполнить.

Так, основность нуклеофила связывали с поляризуемостью (ее можно рассчитать из молярной рефракции), с редокс-потенциалами и электроотрицательностями. Дж. Эдвардс (еще в 1950-е гг.), в частности, показал, что во многих случаях при оценке свойств нуклеофилов можно опираться на следующие корреляции, справедливые для групп родственных соединений (прежде всего органических):

$$\lg(k/k_0) = \alpha P + \beta H; \quad (12.4)$$

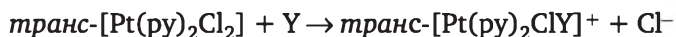
$$\lg(k/k_0) = \alpha E_n + \beta H, \quad (12.5)$$

где P — поляризуемость; H — основность по отношению к протону (здесь $H = 1,74 + pK_a$); E_n — редокс-потенциал (здесь $E_n = E^\circ + 2,60$ для процесса $2Y^- \rightleftharpoons Y_2 + 2e^-$); k_0 — константа равновесия воды; k — константа для нуклеофила; α и β — постоянные для каждой группы родственных соединений.

Для некоторых комплексных соединений платины введен параметр нуклеофильности n_{Pt} , согласно которому нуклеофильность входящей группы (Y или лиганда L') для квадратных комплексов платины характеризуют следующим образом:

$$n_{Pt} = \lg \frac{k_2(Y)}{k_2^\circ}, \quad (12.6)$$

где $k_2(Y)$ — константа скорости реакции второго порядка, например, следующего процесса:

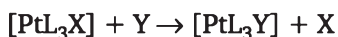


сравнительно с k_2^0 — константой скорости аналогичной стандартной реакции с метанолом в качестве нуклеофила. Чем выше значение n_{Pt} , тем более сильным нуклеофилом является Y. Важно, что нуклеофильность входящих групп по отношению к Pt коррелирует с основностью мягких оснований Льюиса: $Cl^- < I^-$, $O < S$ и $NH_3 < PR_3$, как в этом можно убедиться из данных табл. 12.1, где приведены некоторые значения n_{Pt} .

Изменение состава исходного комплекса определяет соответствующее изменение и скорости реакций замещения, что не может не сказываться на «чувствительности» реакции к природе «входящей» группы. Учет этой «чувствительности» в реакциях замещения комплексов вида $[PtL_3X]$ проводится на основании экспериментальных данных по скоростям соответствующих процессов, полученным из уравнения (12.6):

$$\lg k_2(Y) = n_{Pt}(Y) + C, \quad (12.7)$$

где $C = \lg k_2^0$. Замещение протекает по схеме



а относительные скорости реакций для разных L и X выражают через параметр S, характеризующий «чувствительность» скорости реакции к параметру нуклеофильности n_{Pt} , следующим образом:

$$\lg k_2(Y) = S n_{Pt}(Y) + C \quad (12.8)$$

Таблица 12.1

Значения n_{Pt} для ряда нуклеофилов

Нуклеофил	Донорный атом	n_{Pt}
CH_3OH	O	0
Cl^-	Cl	3,04
NH_3	N	3,06
C_6H_5SH	S	4,15
I^-	I	5,42
CN^-	C	7,00
$(C_6H_5)_3P$	P	8,79

Величину S называют фактором нуклеофильного различия. Понятно, что как параметры нуклеофильности, так и факторы нуклеофильного различия имеют смысл только для членов различных сходственных рядов комплексов разных металлов.

Возвращаясь к уравнениям (12.4, 12.5), отметим, что численные оценки параметров этих уравнений также показывают наличие

корреляций между этими параметрами и жесткостью/мягкостью соответствующих кислот по Льюису.

Так, для жестких кислот (металлы малого размера и с высоким состоянием окисления) значения β больше α , а в случае мягких кислот ситуация обращается. Жесткие кислоты чувствительны к величине H (высокие значения H типичны для жестких оснований), а мягкие кислоты — к величинам E_n и P (высокие значения E_n и P типичны для мягких оснований), что лишний раз подтверждает справедливость линейных соотношений между $\lg k$ и $\lg K_{\text{равн}}$ для родственных реакций. Этими наблюдениями широко пользуются при рассмотрении механизмов реакций. Причина наличия такого рода корреляций для растворных реакций может быть обусловлена, вероятно, лишь слабым проявлением неравновесности из-за заметного времени совместной диффузии реагентов во «входном» и «выходном» каналах реакций.

12.2. Лабильность и инертность комплексов

Скорости замещения лигандов могут сильно различаться. Комплексные соединения, для которых эти скорости велики (по Таубе в этом случае реакции протекают во время смешения реагентов: $\tau \sim 1$ мин, 25°C , $C_{\text{общ}} \sim 0,1$ моль/л), называются *лабильными*, а все прочие считаются *инертными*¹.

В учебниках эти два типа комплексов обычно иллюстрируют скоростью обмена (или, реже, периодом полупревращения — $\tau_{1/2}$) молекулами воды в аквакомплексах разных металлов (рис. 12.1).

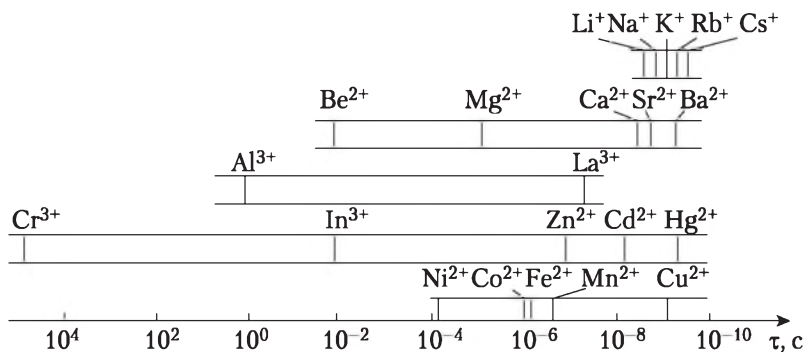


Рис. 12.1. Период полупревращения ($\tau_{1/2}$) процесса обмена молекулами воды в аквакомплексах разных металлов

¹ Критерий Таубе не является единственным. Так, И. Н. Маров и Н. А. Костромина (в пособии «ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений», М.: Наука, 1979) считают, что в шкале времен ЯМР лабильной является связь с $\tau < 10^{-2}$ с.


Например, аквакомплексы¹ ионов металлов 1, 2 и 12-й групп, ионы РЗЭ(III) и М(II) или М(III) некоторых 3d-металлов имеют времена $\tau_{1/2}$ порядка наносекунд. Напротив, для комплексов, например Rh(III) или Pt(IV) они весьма велики (иногда годы!). Например, молекулы воды в аквакомплексе никеля $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ обмениваются с растворителем за $\tau_{1/2} \sim 10^{-3}$ с; для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$ процесс обмена молекулами воды реализуется за несколько минут.

Временная шкала реакций (по Шрайверу и Эткинсу) приведена в табл. 12.2.

Таблица 12.2

Временная шкала типичных химических и физических процессов

Шкала	Процесс	Система
$\geq 10^2$ с	Лигандный обмен	$\{[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+} - \text{H}_2\text{O}\} (\sim 10^8 \text{ с})$
~ 1 мин	Лигандный обмен	$\{[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+} - \text{H}_2\text{O}\} (50 \text{ с})$
$\sim 10^{-3}$ с (мс)	Лигандный обмен	$\{[\text{Pt}(\text{OH}_2)_4]^{2+} - \text{H}_2\text{O}\} (0,4 \text{ мс})$
$\sim 10^{-6}$ с (мкс)	Перенос заряда	$\{(\text{H}_3\text{N})_5\text{Ru}^{\text{II}} - (\text{Pz}) - \text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\}$ (1/2 мкс) ^a
$\sim 10^{-9}$ с (нс)	Лигандный обмен	$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_5(\text{py})]^{2+} (1 \text{ нс})$
~ 10 пс	Ассоциация	$\{\text{Cr}(\text{CO})_5 + \text{ТГФ}\}$

^a Pz — пиразиновое кольцо: 

Систематическое изучение реакций замещения молекул H_2O в аквакомплексах M^{I} , M^{II} и M^{III} различными лигандами проведено М. Эйгеном (1960-е гг., релаксационная спектроскопия²). Он показал наличие трех групп реакций образования комплексных соединений, классифицирующихся по скорости замещения.

Первая группа включает щелочные и щелочноземельные катионы, а реакции образования комплексов характеризуются высокими скоростями для всех привычных лигандов ($k \sim 5 \cdot 10^7 - 10^{10} \text{ с}^{-1}$). Лимитирующей, как правило, является стадия присоединения лиганда (механизм $\text{S}_{\text{N}}2$). В реакциях с полидентатными лигандами: ЭДТК, НТК и аденозинтрифосфат, по мнению Эйгена, лимитирующей яв-

¹ Некоторые механизмы с участием аквакомплексов металлов описаны в обзоре Ван Элдика (Van Eldik R. // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 182. P. 373).

² В этом методе требуется, чтобы в равновесии находились заметные количества и исходных реагентов, и продуктов реакции. После резкого внешнего воздействия на систему (за счет, например, быстрого изменения температуры, давления и т. п.) в ней также резко смещается равновесие (процесс описывается константой скорости реакции первого порядка), которое после снятия возмущения возвращается в исходное состояние с характерным временем релаксации. Это время зависит от констант скорости и равновесия.

ляется стадия замещения нескольких молекул воды полидентатным лигандом.

Вторая группа охватывает большинство двухвалентных 3d-металлов, Mg^{2+} и РЗЭ (III), а реакции образования комплексов протекают с не очень высокими скоростями ($k \sim 10^3\text{—}5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$). Лимитирующая стадия — отщепление «уходящего» лиганда, причем константы скорости не зависят от природы «входящей» группы (механизм S_N1).

Наконец, третья группа состоит из ионов Be^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , для которых наблюдаются невысокие скорости образования комплексов (10^2 с^{-1} для Be^{2+} , Fe^{3+} и 10^0 с^{-1} для Al^{3+}). Лимитирующей стадией здесь является потеря протонов внутрисферными молекулами воды с образованием ОН-групп, которые и являются «уходящей» группой. Скорость при этом, очевидно, коррелирует с основностью «входящего» лиганда.

Природа эффекта лабильности, скорее всего, обусловлена ионностью — ковалентностью связей в комплексных соединениях. Так, для лабильных комплексов с центральными атомами с электронной оболочкой типа инертного газа (Cu^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , d^{10} -конфигурация), процессы замещения ограничены диффузией (протекают со скоростью, определяющейся скоростью ионной диффузии). Она же зависит от заряда иона и его размеров.

Если электронные оболочки центрального атома отличаются от оболочки инертного газа, когда имеет место заметная доля ковалентной составляющей связи $M\text{—}L$, скорость замещения определяется особенностями электронного строения центрального атома и лигандов, причем эффект ковалентности существенно замедляет процессы замещения и может проявляться эффект инертности.

Еще Г. Таубе¹ заметил, что для октаэдрических комплексов наблюдается взаимосвязь между лабильностью и электронной конфигурацией — комплексы атомов металла, имеющих электроны на трех π -орбиталях набора t_{2g} , замещаются особенно медленно (табл. 12.3). В качестве примеров можно указать соединения Cr^{3+} (конфигурация d^3), низкоспиновые комплексы Fe^{2+} и Co^{3+} (конфигурация d^6), а также низкоспиновые комплексы Fe^{3+} (конфигурация d^5).

При объяснении этой взаимосвязи Таубе полагал существенную роль разности энергий основного и переходного состояний в реакции замещения. Инертными комплексами оказываются такие, в которых три d -орбитали центрального иона заняты электронами. Для комплексов с КЧ 6 две d -орбитали совместно с s - и тремя p -орбиталями дают набор октаэдрических гибридных орбиталей

¹ Генри Таубе — лауреат Нобелевской премии 1983 г., нобелевская лекция опубликована в журнале Science, 1984. V. 226, P. 1028.

(sp^3d^2 -гибридизация). При этом отсутствуют вакансии на МО, необходимые для образования дополнительных связей с приближающимся лигандом, что препятствует формированию переходного состояния. При иных электронных конфигурациях препятствий (за счет заселенности МО) для образования активированного комплекса не ожидается, так как имеется не менее одной вакантной d -орбитали, способной принять электроны от приближающегося седьмого лиганда.

Таблица 12.3

Лабильность/инертность комплексов и свойства центрального атома

Электронная конфигурация центрального атома	Тип комплекса
Лабильные комплексы	
$d^0(e_g^0 t_{2g}^0)$	Sc(III), Y(III), PЗЭ(III), Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Ce(IV), Th(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), W(VI)
$d^1(e_g^0 t_{2g}^1)$	Ti(III), V(IV), Mo(V), W(V), Re(VI)
$d^2(e_g^0 t_{2g}^2)$	Ti(II), V(III), Nb(III), Ta(III), W(IV), Re(V), Ru(VI)
Инертные комплексы	
$d^3(e_g^0 t_{2g}^3)$	V(II), Cr(III), Mo(III), W(III), Mn(IV), Re(IV)
$d^4(e_g^1 t_{2g}^3 - HS), (e_g^0 t_{2g}^4 - LS)$	[Cr(CN) ₆] ²⁻ ; [Mn(CN) ₆] ³⁻ ; [Cr(bipy) ₃] ²⁺ ; Re(III), Ru(IV), Os(IV)
$d^5(e_g^2 t_{2g}^3 - HS), (e_g^0 t_{2g}^5 - LS)$	[Mn(CN) ₆] ⁴⁻ ; Re(II); [Fe(CN) ₆] ³⁻ ; [Fe(phen) ₃] ³⁺ ; [Fe(bipy) ₃] ³⁺ ; Ru(III); Os(III); Ir(IV)
$d^2d^2d^2(e_g^0 t_{2g}^6 - LS)$	[Mn(CN) ₆] ⁵⁻ ; [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ ; [Fe(phen) ₃] ²⁺ ; [Fe(bipy) ₃] ²⁺ ; Ru(II), Os(II), Co(III) (например, [CoF ₆] ³⁻); Rh(III), Ir(III), Pd(IV), Pt(IV)

HS — высокоспиновая, а *LS* — низкоспиновая электронная конфигурация.

Известно похожее объяснение лабильности, основанное на теории поля лигандов (Оргел Л. Е., 1952; Иоргенсен К. К., 1955), в котором КЧ интермедиата не ограничивается величиной 7. Различия в скоростях однотипных реакций приписываются величинам изменения ЭСКП ($\Delta_{\text{ЭСКП}}$) при любом изменении формы координационного полиэдра. (Н. Хаш предлагал называть величину $\Delta_{\text{ЭСКП}}$ энергией активации кристаллическим полем — ЭАКП, хотя $\Delta_{\text{ЭСКП}}$ к активации отношения не имеет).

Величина $\Delta_{\text{ЭСКП}}$ максимальна для атомов, имеющих электроны на трех орбиталях t_{2g} при не заполненных e_g -орбиталях (как *HS*, так и *LS*-типов). Это иллюстрируется данными табл. 12.4, где даны значения $\Delta_{\text{ЭСКП}}$ для двух случаев: перехода октаэдр → квадратная пирамида и октаэдр → пентагональная бипирамида. (Первый переход может

служить моделью для механизма S_N1). Отрицательные значения ЭАКП, по мнению Хаша, подтверждающемуся данными табл. 12.4, наблюдаются для конфигураций, для которых возможно проявление эффекта Яна — Теллера в исходной структуре. Пирсон полагает, что эти величины следует принять равными нулю, а соответствующие комплексы считать весьма реакционноспособными, т. е. лабильными.

Таблица 12.4

Изменение ЭСКП ($\Delta_{эскп}$, Dq) при переходах:

1. Октаэдр (O_h) \rightarrow квадратная пирамида (D_{4h}); D -механизм

d^n, n	LS				HS			
	O_h	D_{4h}	$\Delta_{эскп}$		O_h	D_{4h}	$\Delta_{эскп}$	
0	0	0	0	Л*	0	0	0	Л
1	4	4,57	-0,57	Л	4	4,57	-0,57	Л
2	8	9,14	-1,14	Л	8	9,14	-1,14	Л
3	12	10	2	И	12	10	2	И
4	16	14,57	1,43	И	6	9,14	-3,14	Л
5	20	19,14	0,86	И	0	0	0	Л
6	24	20	4	И	4	4,57	-0,57	Л
7	18	19,14	-1,14	Л	8	9,14	-1,14	Л
8	12	10	2	И	12	10	2	И
9	6	9,14	-3,14	Л	6	9,14	-3,14	Л
10	0	0	0	Л	0	0	0	Л

2. Октаэдр (O_h) \rightarrow пентагональная бипирамида (D_{5h}); A -механизм

d^n, n	LS				HS			
	O_h	D_{5h}	$\Delta_{эскп}$		O_h	D_{5h}	$\Delta_{эскп}$	
0	0	0	0	Л	0	0	0	Л
1	4	5,28	-1,28	Л	4	5,28	-1,28	Л
2	8	10,56	-2,56	Л	8	10,56	-2,56	Л
3	12	7,74	4,26	И	12	7,74	4,26	И
4	16	13,02	2,98	И	6	4,93	1,07	И
5	20	18,30	1,70	И	0	0	0	Л
6	24	15,48	8,52	И	4	5,28	-1,28	Л
7	18	12,66	5,34	И	8	10,56	-2,56	Л
8	12	7,74	4,26	И	12	7,74	4,26	И
9	6	4,93	1,07	И	6	4,93	1,07	И

* Здесь И — инертные, Л — лабильные.

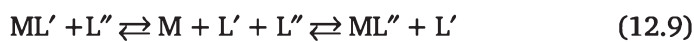
Инертность комплексов иногда связывают с нуклеофильностью уходящей группы. Считается, что «хороший» нуклеофил определяет инертность системы. Однако это не объясняет тот факт, что все без исключения комплексы Rh(III) оказываются инертными в реакциях замещения; это часто определяет затруднения при синтезе соответствующих соединений. Иначе говоря, влияние свойств центрального атома на лабильность/инертность (а это, в первую очередь, электронная конфигурация) является определяющим.

Таким образом, различия в скоростях (энергиях активации) ассоциируются с различиями в доступности орбиталей, используемых для образования связи с подходящим лигандом.

12.3. Классификация комплексов по механизмам замещения

Согласно Лэнгфорду и Грею¹, «стехиометрически» возможно различить три пути обмена лигандами.

Диссоциативный механизм, осуществляющийся по следующим уравнениям:



обозначают, соответственно, как S_N1^{12} или как S_E1 , либо как D . В любом случае он представляет собой последовательность процессов, сопровождающихся отщеплением уходящей группы (по схеме 12.9) или аквоиона (по схеме 12.10) с последующим промежуточным образованием соединения.

Например, кинетика большинства реакций замещения октаэдрических комплексов Co(III) описывается уравнениями первого порядка относительно концентрации комплексов и нулевого — относительно концентрации входящего лиганда. Входящая группа оказывается наиболее слабо связанной в переходном состоянии и не вносит значительного вклада в энергию активации. Такое переходное состояние ожидается в процессах диссоциативного типа.

Шрайвер и Эткинс приводят в качестве примера процесса, проходящего по D -механизму, реакцию нуклеофильного замещения

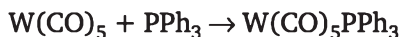
¹ Лэнгфорд К., Грей Г. Процессы замещения лигандов. М. : Мир, 1969. В этом пособии введены обозначения ассоциативных и диссоциативных реакций.

² Здесь и в сходных случаях цифра означает порядок реакции.

карбонильной группы в гексакарбонилвольфраме (d^6) на фосфин и предполагают, что на первой ступени происходит отщепление CO от комплекса



а уже затем координация фосфина:



В условиях синтеза промежуточный продукт быстро захватывает молекулу эфира-растворителя (например, тетрагидрофурана), образуя $[\text{W(CO)}_5(\text{ТГФ})]$, существование которого удалось доказать. Энергетический профиль этой реакции в обобщенной форме показан на рис. 12.2, а.

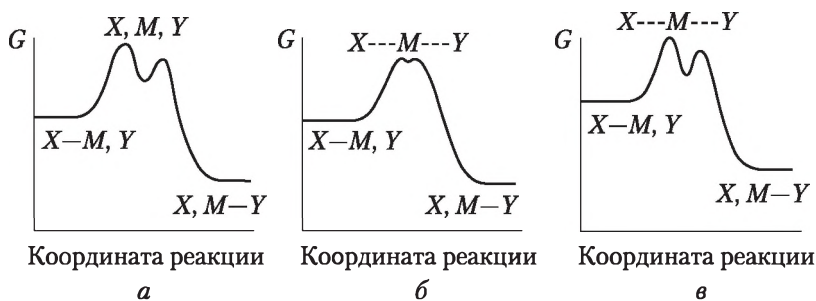


Рис. 12.2. Реакционные профили для различных механизмов реакций:

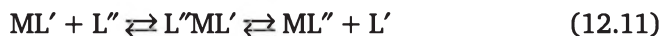
а — диссоциативный D, б — взаимный обмен I, в — ассоциативный A (по Шрайверу и Эткинсу)

Лимитирующая стадия в механизме является диссоциативно активированной (обозначается d), если скорость реакции лишь слабо зависит от природы входящей группы лиганда L". Классическим примером здесь является замещение молекул воды в гидроксокомплексе, например, никеля, молекулами азотсодержащего основания (аммиак, пиридин) по схеме



При этом замена NH_3 на пиридин изменяет скорость процесса лишь на несколько процентов. Такой слабый эффект свидетельствует, что скорость образования активированного комплекса (и, соответственно, интермедиата) определяется преимущественно скоростью разрыва связи с уходящей группой. Последнее обстоятельство является коренным признаком диссоциативной активации: главное, чтобы в лимитирующей стадии наблюдался разрыв связи с уходящей группой.

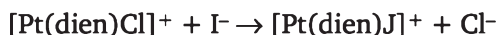
Ассоциативный механизм, описывающийся следующими уравнениями:



обозначают как S_N2 (12.11) или S_E2 (12.12), соответственно, или *A*. Его идеология предполагает возникновение, в качестве промежуточных, соединений типа $L''ML'$ или $M''LM'$, для которых очевидно большее КЧ, нежели в исходном комплексе.

Скорость определяет в данном случае стадия образования ассоциата (рис. 12.2, в), который часто удается выделить в индивидуальном виде, а реакция в этом случае называется *ассоциативно активируемой*.

Так, замещение хлорид-иона на другой лиганд (например, галоген — иодид или бромид) в квадратном d^8 -комплексе Pt(II) протекает по схеме:



При этом замена I^- на Br^- уменьшает константу скорости на несколько порядков (табл. 12.5), т. е. реакции квадратного комплекса Pt(II) весьма чувствительны к природе «входящей» группы; это может свидетельствовать об ассоциативно активируемом процессе, так как ассоциация предполагает образование более или менее прочной связи в промежуточном интермедиате. Тем более что одно из наиболее важных требований ассоциативного механизма — очень большие различия в реакционной способности разных «входящих» групп.

Таблица 12.5

Зависимость кинетических параметров комплексов Pt(II) от природы входящего лиганда (Y)

Y-	$k_2 \cdot 10^4$, моль ⁻¹ · с ⁻¹	Итог наблюдений
OH	0	увеличение k_2 для комплекса Pt(dien)Br ⁺ (уходящий лиганд Br ⁻)
Cl	8,8	
Py	33	
NO ₂	37	
NH ₃	77	
I	2300	
SCN	4300	
SC(NH ₂) ₂	8300	

Ассоциативный механизм зафиксирован для многих реакций квадратных d^8 -комплексов Pt(II), Pd(II) и Ir(I). Показательным при-

мером служит обмен цианид-ионами (с радиоактивной меткой ^{14}C) в комплексе $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (симметрии D_{4h}). Здесь наблюдается образование промежуточного пятикоординационного комплекса $[\text{Ni}(\text{CN})_4(^{14}\text{CN})]^{3-}$ (в последующем охарактеризованного рядом физических методов) с последующей релаксацией в исходный комплекс, в котором и остается радиоактивная метка.

«Обменный» механизм. Известен также механизм замещения (рис. 12.2, б) наблюдающийся, например, в реакциях обмена (обозначается как I):



При таком механизме реакция протекает одностадийно, а в качестве промежуточного образуется переходное состояние, в которое включаются оба лиганда и оба центральных атома: $\text{M}' - \text{L}', \text{L}'' - \text{M}''$. Этот механизм характерен для множества реакций комплексов d -переходных металлов. Для комплексов РЗЭ этот механизм осуществляется редко, так как образование указанных переходных состояний предполагает заметный вклад ковалентной составляющей связи, а для РЗЭ этот вклад обычно минимален. Реализации механизма (12.13) способствует также проведение реакции в неводных средах, когда создаются предпосылки для подавления диссоциации комплексов. Понятно, что необходимым условием протекания процесса по обменному механизму является координационная ненасыщенность центрального атома и наличие у лигандов донорных групп.

Различение механизмов S_N1 и S_N2 . Басоло и Пирсон отмечают определенную условность отнесения процесса к S_N1 или S_N2 типу, так как в чистом виде они практически не встречаются. Реализуются некие смешанные механизмы, в которых степень участия реагента Y (или M') может быть не очень велика. Примером этого может служить процесс, в котором растворитель участвует в образовании интермедиата. Однако, при этом расстояние между Y и M может быть так велико, что влияние Y на энергетику системы практически не ощущается. В этом случае установить различие между механизмами S_N1 или S_N2 оказывается невозможным.

Конкретизация механизма возможна по наблюдениям за изменениями скоростей реакций замещения в условиях фиксации всех экспериментальных параметров, кроме единственного выбранного. Варьирование, по возможности, в максимально широких пределах этого параметра, обычно характеризующего части комплекса (заряд центрального иона, лиганд, их размеры и др.), позволяет вывести заключение о механизме. Так как скорость реакции, протекающей по механизму S_N1 , определяется процессом разрыва связи $\text{M}-\text{L}$, а по механизму S_N2 — как разрывом, так и образованием новой связи, то изменение ионных радиусов (например, по Шенно-

ну — Прюитту) или термохимических радиусов (по Капустинскому) и собственно заряда комплекса, а также внедряющегося лиганда, по-разному влияют на оба указанных типа реакций.

Согласно Басоло и Пирсону, увеличение заряда центрального атома (при прочих равных условиях) приводит к затруднению разрыва связи $M - \text{«уходящий» } L$. Скорость замещения должна уменьшаться при механизме S_N1 , поскольку затрудняется разделение зарядов в лимитирующей стадии. При механизме S_N2 ослабление тенденции к разрыву связи металл — «уходящий» L должно компенсироваться усилением тенденции к образованию связи металл — «входящий» L .

Рост размера центрального атома должен увеличивать скорость независимо от механизма реакции замещения. Это обусловлено понижением вероятности существования механизма S_N1 (за счет роста ионности связи $M - \text{«уходящий» } L$) и ростом вероятности присоединения «входящего» лиганда в лимитирующую стадию, что существенно для механизма S_N2 .

Возрастание отрицательного заряда и размера «входящего» лиганда не должно оказывать влияния на скорость реакции при механизме S_N1 , но, соответственно, увеличивает и уменьшает скорость при механизме S_N2 .

С ростом отрицательного заряда «уходящего» лиганда скорость реакции замещения независимо от ее механизма должна понижаться, так как при этом ожидается упрочение связи металл — «уходящий» лиганд, а формирование новой связи должно затрудняться из-за уменьшения эффективного заряда центрального атома.

Рост размера «уходящего» лиганда облегчает разрыв связи, что должно увеличивать скорость процесса диссоциации. Однако при механизме S_N2 должна одновременно понижаться вероятность вхождения «входящего» лиганда в сферу комплекса, что может в какой-то мере компенсировать первый эффект, и результирующее влияние на скорость реакции будет невелико.

Замена отрицательно заряженных внутрисферных лигандов, не участвующих в реакции замещения, на лиганд, имеющий больший заряд того же знака, должна облегчить разрыв связи отрицательно заряженной группы или диполя с комплексом и, как следствие, ускорить процесс диссоциации (механизм S_N1). Однако это может затруднить внедрение отрицательно заряженной входящей группы во внутреннюю сферу комплекса, что может частично компенсировать первый эффект при механизме S_N2 .

Наконец, рост размеров внутрисферных лигандов, не участвующих в реакции замещения, при прочих равных условиях должен увеличивать скорость реакции S_N1 -типа и тормозить скорость реакции S_N2 , так как в первом случае протекание медленной стадии связано с уменьшением КЧ комплекса, а во втором — с увеличением.

Этот подход ограничен, так как целиком базируется на электростатической модели связи и не учитывает, например, наличие π -взаимодействий. Он также ненадежен в случае реакций преимущественно ковалентных соединений.

Указанные критерии можно использовать для вывода заключения о механизме замещения. Так, известно, что гидратация комплекса кобальта, протекающая по следующей схеме:



удовлетворяет первому порядку реакции

$$v = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}]$$

где v — скорость реакции.

При переходе от $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ к $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$ константа скорости возрастает, что свидетельствует о высокой вероятности механизма S_N1 . Этот вывод согласуется с тем фактом, что для большинства реакций замещения в комплексах Co(III) скорость слабо зависит от природы входящей группы.

12.4. Замещение в квадратных комплексах

Кинетика замещения квадратных комплексов d -переходных элементов изучена неплохо (некоторые примеры уже обсуждались), хотя и достаточно выборочно: значительное внимание уделялось, в частности, исследованию комплексов платиновых металлов.

Для замещения в квадратных комплексах Pt(II) часто наблюдается псевдопервый порядок реакции по уравнению

$$v = (k_1 + k_2[\text{Y}])[\text{PtL}_4]$$

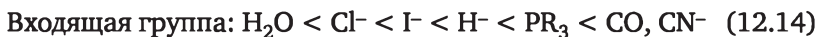
Установлено, что k_1 отвечает ассоциативной реакции с участием растворителя. Так, для $[\text{Pt}(\text{dien})\text{Cl}]^+$ замещение ионов Cl^- пиридином в метаноле как растворителе происходит в две стадии, причем первая из них является лимитирующей:



Доказательствами двухступенчатого механизма служат, во-первых, фиксация корреляции скорости реакций с параметром нуклеофильности молекул растворителя, а, во-вторых, наблюдение быстрого замещения растворителя в сольватированном комплексе сравнительно со стадией замещения лиганда (здесь это Cl^-) на растворитель.

Замещение в таких комплексах почти всегда имеет ассоциативную *лимитирующую стадию*.

Скорости реакций ассоциативного замещения в квадратных комплексах Pt(II), Pd(II) и Ir(I) для различных нуклеофилов располагаются в следующей последовательности

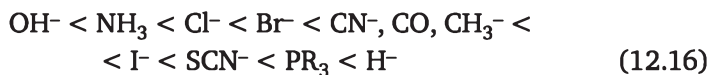


«Хорошая» входящая группа (хороший нуклеофил) является «плохой» (нелабильной) уходящей группой, поэтому в зависимости скорости от природы уходящей группы наблюдается обратная последовательность:



Кинетический эффект ВВ. Для квадратных комплексов Pt(I) соотношение между СТВ и динамическим трансвлиянием (ДТВ) сильно зависит от механизмов реакций замещения лигандов. Поскольку, как отмечалось, для указанных комплексов характерны ассоциативные механизмы, считается, что вызывающие статический эффект ВВ лиганды не дают ДТВ.

Для квадратных комплексов платины установлено влияние на скорость замещения не только «входящей» или «уходящей» групп, но и зависимость скорости от других, остающихся, лигандов комплекса, находящихся в *транс*-положении к «уходящей» группе. Если остающиеся лиганды являются сильными σ -донорами или π -акцепторами, то они значительно ускоряют замещение. Для σ -доноров наблюдаемый ряд ДТВ имеет вид



Для π -акцепторов



Эти последовательности приблизительно соответствуют порядку увеличения перекрывания (σ или π) орбиталей лиганда с 5d-орбиталями Pt, и чем больше перекрывание, тем сильнее ДТВ. Указанный факт лишний раз свидетельствует, что при формулировании выводов о трансвлиянии необходимо внимательно относиться не только к действующим акторам процесса.

Строение активированного комплекса можно предположить по корреляции силы ДТВ с нуклеофильностью «входящей» группы и лабильностью «уходящей» группы.

Так, если два *цис*-лиганда слабо влияют на скорость *транс*-замещения, а «входящий» и «уходящий» *транс*-лиганды сходным об-

разом сказываются на скорости реакции, то для четырехлигандного исходного комплекса можно предположить существование тригонально-бипирамидального активированного комплекса. В нем существуют два аксиальных положения (заняты двумя *цис*-лигандами) и три экваториальные позиции, в одну из которых и оказывается встроенным лиганд Y. Лиганды π -акцепторного типа могут способствовать нуклеофильной атаке на центральный атом частичным смещением *d*-электронной плотности от него.

Обычно замещение в квадратных комплексах сохраняет исходную геометрию, т. е. *цис*-комплекс дает *цис*-продукт, а *транс*-комплекс — *транс*-продукт. Этот факт считается подтверждением тригонально-бипирамидального строения активированного комплекса.

Стерические затруднения у реакционного центра могут замедлять ассоциативные реакции за счет блокировки атаки нуклеофилов объемными группировками. Шрайвер и Эткинс дают следующий пример влияния этих затруднений. Так, судя по соответствующим константам, скорость гидролиза (по иону Cl^-) комплексов *цис*- $[\text{PtL}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}]$ при 25 °C зависит от числа метильных группировок, находящихся вблизи с донорным атомом N:

<i>L</i>	пиридин	2-метилпиридин	2,6-диметилпиридин
<i>k</i> , с ⁻¹	8×10^{-2}	$2,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-6}$

Иначе говоря, объемные CH_3 -группы значительно уменьшают скорость, что свидетельствует о препятствиях к атаке молекулами H_2O позиций, занимаемых ионом Cl^- .

12.5. Замещение в октаэдрических комплексах

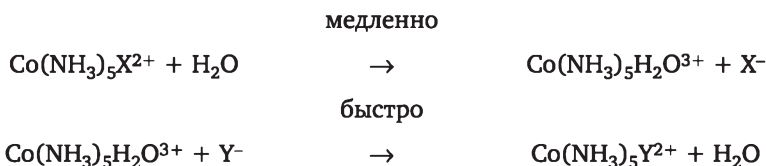
Для октаэдрических систем можно думать, что реакции замещения должны протекать (по крайней мере в большинстве случаев) по диссоциативному механизму. Так, в октаэдрах для систем с одинаковыми (или близкими по свойствам) лигандами должно существовать заметное лиганд-лигандное отталкивание. Однако внедрение дополнительного лиганда (как это необходимо для механизма $\text{S}_{\text{N}}2$) в сбалансированную электронную систему октаэдрического иона должно вызывать определенные затруднения.

Механизмы замещения. Эти опасения оправдываются: в значительном числе экспериментальных работ показано, что реакции октаэдрических комплексов, например кобальта (Басоло и Пирсон), протекают по диссоциативному (*D*) или часто обменному механизмам. В согласии с классификацией Грея — Ленгфорда¹ обменные

¹ Эта классификация, как и многие другие, в первую очередь касается комплексов с моодентатными лигандами. Для комплексов с полидентатными лигандами наблюдаются более сложные механизмы.

механизмы бывают двух типов: I_a и I_d . Здесь I_a соответствует взаимному обмену с ассоциативной лимитирующей стадией, а I_d — взаимному обмену с диссоциативной лимитирующей стадией. Разница между ними определяется лимитирующей стадией: образованием новой связи $Y \cdots M$ или разрывом старой связи $M \cdots X$.

Действительно, изучение (Басоло, Пирсон) реакций замещения комплексов типа $Co(NH_3)_5X^{2+}$ (где $X^- = Cl, Br, NO_3$), показало, что эти реакции протекают двухступенчато. На первой стадии одна из аммонийных группировок замещается молекулой воды, а затем на второй стадии процесса молекула воды замещается «входящей» группой Y , т. е. «уходящими» здесь являются молекулы воды. Первая стадия (кислотный гидролиз) является весьма медленной, она и определяет скорость процесса в целом, т. е. наблюдается I_d механизм. Реакцию можно описать следующими уравнениями:



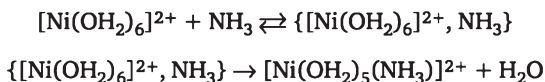
Для реакций замещения в октаэдрических комплексах $Co(III)$ обнаружено, что ни в одном случае не происходит прямого замещения одного лиганда другим. Так образом, можно констатировать, что наиболее вероятным здесь является обменный механизм диссоциационного типа.

Известны и другие I_d механизмы.

Таковой имеет место, например, для реакции образования аммиаката $[Ni(OH_2)_5(NH_3)]^{2+}$ по следующему уравнению материального баланса:



Процесс, как оказалось, протекает двухстадийно по следующим уравнениям:



где $\{[Ni(OH_2)_6]^{2+}, NH_3\}$ — активированный комплекс. В данном случае скорость описывается уравнением

$$v = (kK_{\text{равн}}[Ni^{2+}]_{\text{общ}}[NH_3]) / (1 + K_{\text{равн}}[NH_3]).$$

Для общего случая последнее уравнение выглядит следующим образом:

$$v = (kK_{\text{равн}}[C]_{\text{общ}}[Y]) / (1 + K_{\text{равн}}[Y]).$$

Этот механизм предложен Эйгеном и Уилкинсом. Согласно таковому, на первой, довольно быстрой стадии формируется активированный ком-

плекс. Он образуется за счет ассоциации комплекса ML_6 с протиффундированной к нему «входящей» группой Y, так что в итоге устанавливается равновесие



где $\{ML_6, Y\}$ — активированный комплекс. Поскольку в водных средах скорость образования активированного комплекса за счет диффузии весьма велика (порядка 1 нс), то для реакций, протекающих на несколько порядков медленнее, постулируется наличие равновесия с соответствующей константой $K_{\text{равн}}$.

На второй, лимитирующей стадии, переходное состояние преобразуется в продукты:



с константой скорости k .

При низких концентрациях «входящей» группы, когда произведением $K_{\text{равн}}[Y]$ можно пренебречь, закон скорости приобретает форму:

$$v = k_{\text{набл}}[C]_{\text{общ}}[Y]k_{\text{набл}} = kK_{\text{равн}}$$

и константа скорости находится из соотношения $k = k_{\text{набл}}/K_{\text{равн}}$.

В табл. 12.6 даны результаты для реакций $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ с различными нуклеофилами. Очень небольшие изменения в величине k указывают на механизм I_d с малой зависимостью от нуклеофильности «входящей» группы.

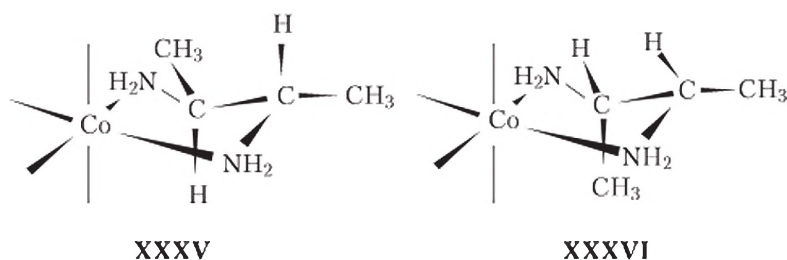
Многие исследования замещения в октаэдрических комплексах подтверждают точку зрения, что лимитирующая стадия является диссоциативной (I_d).

Таблица 12.6

Образование комплексов из иона $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$

«Входящая» группа Y	$k_{\text{набл}}$, л / (моль · с)	$K_{\text{равн}}$, л / моль	$k_{\text{набл}}/K_{\text{равн}}$, с ⁻¹
$CH_3CO_2^-$	$1 \cdot 10^5$	3	$3 \cdot 10^4$
F^-	$8 \cdot 10^3$	1	$8 \cdot 10^3$
HF	$3 \cdot 10^3$	0,15	$2 \cdot 10^4$
$H_2O^a)$			$3 \cdot 10^3$
NH_3	$5 \cdot 10^3$	0,15	$3 \cdot 10^4$
$[NH_2(CH_2)_2NH_3]^+$	$4 \cdot 10^2$	0,02	$2 \cdot 10^3$
SCN^-	$6 \cdot 10^3$	1	$6 \cdot 10^3$

Если размеры лигандов, окружающих центральный атом, увеличиваются, то скорость ассоциативных процессов должна уменьшаться, и, наоборот, диссоциативные процессы значительно ускоряться.



Стерические эффекты в реакциях серии комплексов *транс*- $\text{CoL}_2\text{Cl}_2^+$ (L — бидентатный лиганд) изучались Пирсоном. Рассмотрено влияние общего заряда на скорость процесса замещения лигандов. Если в переходном состоянии разрывается большое число связей и «уходящая» группа заряжена отрицательно, то возрастание общего положительного заряда на комплексе должно увеличивать энергию активации и, естественно, уменьшать скорость процесса. Эти результаты легко объяснимы в предположении диссоциативного механизма.

В табл. 12.7 показано влияние заряда комплекса в некоторых реакциях кислотного гидролиза. Видно, что при изменении заряда комплекса величины k для гидратации изменяются на несколько порядков, причем скорость замещения уменьшается с ростом заряда. Этот факт согласуется с представлениями о диссоциативных реакциях типа I_d .

Таблица 12.7

Влияние заряда комплекса на скорость обмена лигандами

Комплекс	Уходящая группа	Константа скорости, с^{-1}
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$	Cl^-	$6,7 \cdot 10^{-6}$
<i>транс</i> - $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Cl}^{2+}$	Cl^-	$2,2 \cdot 10^{-6}$
<i>цис</i> - $\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}^{2+}$	Cl^-	$1,4 \cdot 10^{-6}$
<i>транс</i> - $\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}^{2+}$	Cl^-	$4,0 \cdot 10^{-7}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$	Br^-	$6,3 \cdot 10^{-6}$
<i>транс</i> - $\text{Co}(\text{NH}_3)\text{en}_2\text{Br}^{2+}$	Br^-	$1,2 \cdot 10^{-6}$
<i>транс</i> - $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2^+$	Cl^-	$1,8 \cdot 10^{-3}$
<i>цис</i> - $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+$	Cl^-	$2,5 \cdot 10^{-4}$
<i>транс</i> - $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+$	Cl^-	$3,2 \cdot 10^{-5}$
<i>транс</i> - $\text{Co}(\text{en})_2\text{NO}_2\text{Cl}^+$	Cl^-	$2,5 \cdot 10^{-4}$
<i>цис</i> - $\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}^+$	Cl^-	$1,1 \cdot 10^{-4}$
<i>транс</i> - $\text{Co}(\text{en})_2(\text{Br}_2)^+$	Br^-	$1,4 \cdot 10^{-4}$
<i>транс</i> - $\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{Br}^+$	Br^-	$4,0 \cdot 10^{-3}$

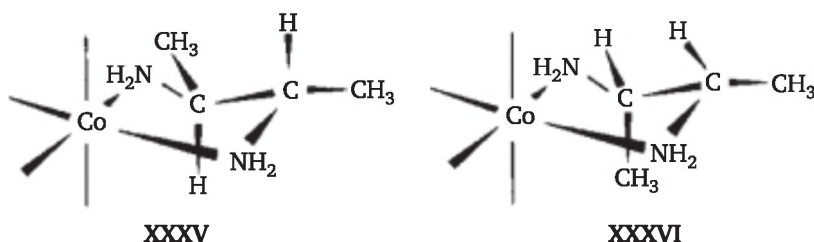
Для ассоциативного механизма замещения (по Ингольду — это S_N2) лимитирующая стадия должна быть бимолекулярной. Для диссоциативного механизма лимитирующая стадия — мономолекулярна (S_N1). Однако в эту схему не укладываются те случаи, когда присоединение или отщепление «уходящей» группы является важной чертой процесса, но при этом отсутствуют сведения об изменении КЧ центрального атома в переходном состоянии и существовании интермедиата.

Стерические эффекты в реакциях с диссоциативной лимитирующей стадией иллюстрируются Шрайвером и Эткинсом на примере гидролиза первого лиганда Cl^- в двух комплексах типа $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]^+$:



где L — это бидентатный 2,3-бутандиамин.

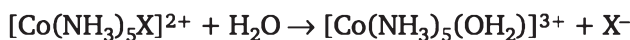
L может быть хиральным (XXXV) или ахиральным (XXXVI).



В случае более реакционноспособной хиральной формы комплекс гидролизуется в 30 раз медленнее, чем в альтернативном случае. Различия в геометрии и реакционной способности форм (XXXV) и (XXXVI) связаны с разным расположением в них группировки $\langle \text{CH}_3 \rangle$: в (XXXV) метильные группы разделены атомом водорода, а в (XXXVI) этот атом отсутствует.

Объемные метильные группировки создают структурное напряжение, что облегчает диссоциацию и благоприятствует I_d процессу, проходящему с понижением КЧ.

Природа «уходящей» группы оказывает серьезное влияние на такие реакции, поскольку их скорость определяется разрывом связи $\text{M}\cdots\text{X}$. При замене X ($\text{X} = \text{F}^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-$) в процессе



существует линейная зависимость между $\lg k$ и $\lg K_{\text{равн}}$ по уравнению

$$\lg k = \lg K_{\text{равн}} + c.$$

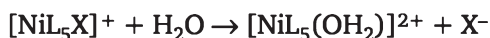
Поскольку оба логарифма пропорциональны свободным энергиям ($\lg k \propto \Delta F^\ddagger$, а $\lg K \propto \Delta_r F^\circ$), можно записать

$$\Delta F^\ddagger = \Delta_r F^\circ + b,$$

где b — константа. Наличие такой зависимости свободных энергий (с единичным наклоном) свидетельствует, что варьирование X влияет одинаковым образом, как на ΔF^\ddagger процесса образования активированного комплекса, так и на $\Delta_r F^\circ$ собственно реакции удаления X^- . Таким образом сильное влияние уходящих групп предполагает I_d механизм реакций.

На скорости реакций замещения в октаэдрических системах влияют не только «входящие» и «уходящие» группировки (или лиганды), но и другие лиганды координационного полиэдра. При этом в таких системах действует КТЭ.

Динамическое трансвлиание. Прежде всего необходимо отметить, что из-за более сложного строения октаэдрических комплексов и реакций замещения в них примеров использования ДТВ для синтеза последних очень мало. Существует даже мнение (Шрайвер и Эткинс), что в рассматриваемых комплексах ДТВ слабо сказывается на скоростях реакций замещения. Это мнение иллюстрируется примерами реакции гидролиза типа



где скорость реакции намного выше с $L = NH_3$, чем с H_2O . Эту разницу объясняют тем, что NH_3 , как более сильный σ -донор, чем H_2O , увеличивает электронную плотность на атоме металла и облегчает разрыв связи $M-X$ с образованием X^- . В активированном комплексе «хороший» донор стабилизирует меньшее КЧ, причем влияние *цис*- и *транс*-лигандов пропорционально прочности их связи с центральным атомом и здесь не обязательно привлекать гипотезу о трансвлиании.

Однако, по мнению Коэ и Гленрайта, ситуация выглядит сложнее. На большом числе примеров ими было показано, что для октаэдрических комплексов характерно, как статическое, так и динамическое трансвлиание. При этом соотношение между СТВ и ДТВ зависит от механизмов замещения лигандов, а поскольку такие процессы в октаэдрических комплексах проходят преимущественно по диссоциативному механизму, часто существуют близкие корреляции между обоими. Так, для иона N^{3-} наблюдаются очень большие СТВ и ДТВ, тогда как для SO_3^{2-} фиксируется умеренное СТВ и сильное ДТВ. Эти лиганды проявляют СТВ, прежде всего, за счет сильного электронного донирования, причем дестабилизация основного состояния за счет СТВ сопровождается стабилизацией электрондефицитных переходных состояний с КЧ 6. Напротив, для π -акцепторных лигандов типа CO или RNC , вообще говоря, проявляющих умеренное СТВ, фиксируется явная дестабилизация связей металл-лиганд в *транс*-положении из-за дестабилизации основных состояний. Это связывают с дестабилизацией переходных состояний такими лиган-

дами, т. е. π -акцепторные лиганды действуют так, чтобы исчерпать электронную плотность центрального атома в электрон-дефицитном переходном состоянии.

Хотя СТВ дестабилизирует комплекс в основном состоянии, оно усиливает реакционную способность к замене лиганда только тогда, когда не влияет на энергию переходного состояния. В этом случае (для некоторых лигандов) СТВ и ДТВ действуют симбатно.

Те же авторы отмечают, что «текущий уровень направленного синтеза октаэдрических комплексов переходных металлов с замещением лигандов в нужное место весьма примитивен, а применение концепции ДТВ оказывается одним из средств исправления этой ситуации».

* * * * *

В заключение этой темы заметим, что реакции замещения могут приобретать отчетливый ассоциативный характер, когда центральный атом достаточно велик ($4d$ -, $5d$ -элементы) или при малой заселенности d -орбиталей (для комплексов начала переходных рядов). Большое пространство для атаки или низкая π -электронная плотность способствуют нуклеофильной атаке и обеспечивают ассоциацию.

Контрольные вопросы и задания

1. Опишите три основных типа механизмов, встречающихся в реакциях замещения лигандов, а также определите термин «нуклеофильность» и попытайтесь показать связь последнего с основностью оснований Льюиса.

2. Дайте определение лабильности и инертности комплексов; выскажите соображения о природе этого явления.

3. Опишите диссоциативный механизм замещения лигандов. Приведите примеры.

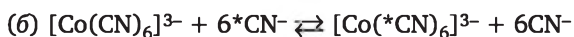
4. Опишите ассоциативный механизм замещения лигандов. Приведите примеры.

5. Опишите обменный механизм замещения лигандов. Приведите примеры.

6. Как можно различить механизмы S_N1 и S_N2 ?

Упражнения

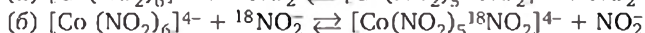
12.1. Следующие обменные реакции, относящиеся к типу S_N2 :



- (3) (а) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6\text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{D}_2\text{O})_6]^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$
 (б) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 6^*\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(^*\text{CN})_6]^{4-} + 6\text{CN}^-$
 (4) (а) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 6\text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{D}_2\text{O})_6]^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$
 (б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 6^*\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(^*\text{NH}_3)_6]^{3+} + 6\text{CN}^-$

протекают за разное время: период полупревращения ($\tau_{1/2}$) для процессов типа (а) составляет ~ 1 мин, а для реакций типа (б) $\tau_{1/2} \approx 5000\text{—}12\,000$ мин. Объясните эти различия в скорости с позиций теории поля лигандов.

12.2. Скорость обмена лигандами для реакций



различается: для процесса (а) скорость примерно в 1000 раз меньше, чем для реакции (б). Объясните этот факт, если известно, что комплекс $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ диамагнитен, а магнитный момент $\text{K}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ равен $\sim 1,8 \mu_B$.

12.3. Измерены скорости реакций гидратации следующих комплексов $\text{Co}(\text{III})$: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ $k_1 = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, $k_1 = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Процесс отвечает первому порядку. Как можно объяснить наблюдаемые различия в скоростях?

12.4. Измерены скорости реакций щелочного гидролиза следующих комплексов $\text{Co}(\text{II})$: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ $k_2 = 8,5 \cdot 10^{-1} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, $k_2 = 1,8 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Процесс отвечает второму порядку. Как можно объяснить наблюдаемые различия в скоростях? Можно ли по этим данным делать вывод о механизме S_N2 ?

12.5. Как выделить в кристаллическом виде комплекс с анионом $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$?

12.6. Как можно получить $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{ox})_3]$ из кинетически инертного $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$?

12.7. Можно ли получить инертный $[\text{Cr}(\text{en})^3]\text{Cl}_3$ из инертного $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$?

12.8. Приведите пример замещения лигандов типа CO , H_2O , NH_3 в металлокомплексах.

12.9. Какой из следующих ионов $3d$ -переходных металлов образует кинетически инертный аква-комплекс: Cr^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} ?

12.10. Почему строение комплекса состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]$ зависит от порядка введения лигандов?

Тема 13

МЕХАНИЗМЫ

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Как считается, окислительно-восстановительные реакции, или редокс-реакции между донором электрона и его акцептором в жидкой фазе (в частности в водном растворе) в механизме содержат перенос либо электрона, либо — атома (иона), либо того и другого одновременно. Поскольку в таких процессах участвуют как минимум два агента (окислитель и восстановитель), реакции, как правило, бимолекулярны.

13.1. Классификация окислительно-восстановительных реакций

Возможна различная классификация рассматриваемых реакций. Ф. Басоло, Р. Пирсон и Г. Таубе разделяют реакции по:

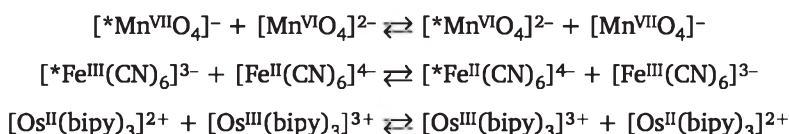
- (а) типу механизма;
- (б) стехиометрии («комплементарные» и «некомплементарные»);
- (в) числу участвующих электронов,
- (г) участникам переноса (электрон — группа атомов).

При этом все перечисленное не исключает друг друга, так как одноэлектронный процесс может быть связан как с переносом электрона, так и атома или свободного радикала, может быть и внешнесферным, и внутрисферным.

Чаще всего рассматриваются классификации типа (а), где считается, что редокс-превращения протекают во *внешней* или *внутренней координационных сферах*. Внешнесферный механизм реализуется исключительно за счет контакта реагентов при их столкновении. Во внутрисферных реакциях предполагается, что окислитель и восстановитель в момент переноса электрона связаны достаточно прочно и возможно существование мостика (лиганда, принадлежащего двум реагентам одновременно), служащего каналом для передачи электрона, либо атома (иона). Это диктует наличие ряда последовательных стадий, причем скорость реакции не обязательно определяется скоростью переноса электрона.

13.2. Внешнесферный механизм

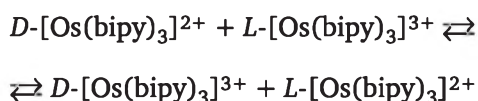
Простейшим примером внешнесферной реакции является такая, в которой не происходит суммарного химического изменения, как, например, в реакции между двумя комплексами, содержащими одинаковые центральный атом и имеющими идентичный состав координационной сферы, но сами центральные атомы различаются по состояниям окисления:



Для таких реакций $\Delta_r F \sim 0$, если не учитывать побочные эффекты (в табл. 13.1 первые строчки характеризуют именно этот случай).

Весьма наглядный способ изучения такого рода реакций состоит во введении радиоактивной метки (в приведенных уравнениях такая метка обозначена знаком *) с последующим разделением продуктов и определением распределения между ними радиоактивности. Так, KMnO_4 , меченый ^{54}Mn , добавляли к смеси KMnO_4 и K_2MnO_4 и затем ион MnO_4^- быстро (и селективно) осаждали в виде $(\text{Ph}_4\text{As})^+\text{MnO}_4^-$, а MnO_4^{2-} — в виде BaMnO_4 и определяли распределение изотопа.

Тоуб привел еще один показательный пример, иллюстрирующий методы исследования рассматриваемых реакций. Так, оптически активные *трис*-хелатные комплексы осмия в разном состоянии окисления смешивали и через некоторое время проводили разделение оптических изомерных продуктов. Образующиеся в реакции



D- и *L*-формы комплексов по мере протекания процесса дают рацемат. Перенос электрона приводит к изменению суммарного оптического вращения и для равных концентраций исходных реагентов скорость рацемизации оказывается критерием скорости переноса электрона.

Для установления механизма внешнесферных процессов с переносом электрона использовали реакции, в которых скорости редокс-процессов намного больше скорости лигандного замещения, возможного в реакционной системе. Учет последнего, однако, необходим для корректного анализа механизмов редокс-реакций. Если редокс-процесс проходит быстрее, чем лигандное замещение, то реакция четко протекает по внешнесферному механизму. По это-

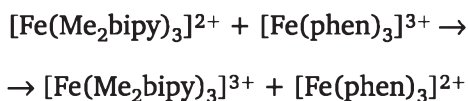
му критерию можно выявить и внутрисферный механизм, когда в реакции участвуют инертные комплексы и продукты.

Таблица 13.1

Константы скорости некоторых процессов (электронная конфигурация $t_{2g}^6 + t_{2g}^5$; растворитель — вода, температура 25 °С)

Реагенты	k , л/моль · с
$\text{Fe(phen)}_3^{2+} + \text{Fe(phen)}_3^{3+}$	10^5
$\text{Os(bipy)}_3^{2+} + \text{Os(bipy)}_3^{3+}$	$5 \cdot 10^4$
$\text{Fe(CN)}_6^{4-} + \text{Fe(CN)}_6^{3-}$	$7,4 \cdot 10^2$
$\text{IrCl}_6^{3-} + \text{IrCl}_6^{2-}$	10^3
$\text{Co(phen)}_3^{2+} + \text{Co(phen)}_3^{3+}$	1,1
$\text{Fe(CN)}_6^{4-} + \text{Fe(phen)}_3^{3+}$	10^8
$\text{Fe(CN)}_6^{4-} + \text{IrCl}_6^{2-}$	$3,8 \cdot 10^5$
$\text{Ru(phen)}_3^{2+} + \text{RuCl}_6^{2-}$	$2,5 \cdot 10^9$

По внешнесферному механизму идут редокс-процессы с высокими константами скорости. Так, например, в реакции



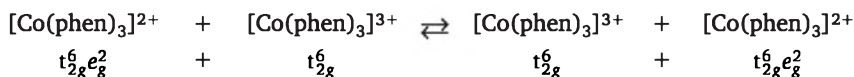
(где Me_2bipy —4,4'-диметил-2,2'-дипиридил, phen —1,10-фенантролин) при 25 °С константа скорости второго порядка составляет $>10^8$ (л/моль · с). При смешении 10^{-4} моль/л растворов реагентов реакция протекает более чем на 99 % за ~13 мс. Процесс идет по внешнесферному механизму, так как скорость редокс-превращения существенно выше скорости обмена лигандами.

То же относится, например, и к восстановлению $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ ионом $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($k_2 \sim 10^8$ л/моль · с), также протекающему по внешнесферному механизму, причем оба реагента относятся к инертным комплексам.

Выше уже упоминался принцип Франка — Кондона. В п. 9.3 он сформулирован как требование равенства энергий исходного и конечного состояний (соответственно, характеризующихся волновыми функциями ϕ_i и ϕ_f) в переходном состоянии. Таким образом, для адиабатического случая перенос электронов должен проходить за период времени, много меньший ($\sim 10^{-15}$ с), чем тот, в течение которого ядра могут изменить свое положение ($>10^{-13}$ с) (заметьте, что указанные различия не являются принципиальными, так как составляют всего два порядка и в определенных условиях могут нивелироваться). Из этого следует, во-первых, что при перескоке

электрона не может изменяться угловой момент, а в ряде случаев и спин.

Например, в процессе



с константой скорости 1,1 (л/моль·с) при 25 °С перескок электрона должен происходить с e_g -орбитали одного атома кобальта на орбиталь той же симметрии другого реагента. Изменение спиновой мультиплетности (при отсутствии спин-орбитального взаимодействия) замедляет процесс, что можно проиллюстрировать реакцией:



которая характеризуется очень малой константой ($k = 10^{-9}$ (л/моль × с)).

Во-вторых, перед актом переноса электрона необходимо «самоподстраивание» реагентов так, чтобы их энергии в переходном состоянии были одинаковыми.

Тоуб иллюстрирует это положение примером, изображенным на рис. 13.1, где показана зависимость потенциальной энергии от длины связи Fe—O для следующей реакции (подобные процессы иногда называют реакциями «перезарядки»):

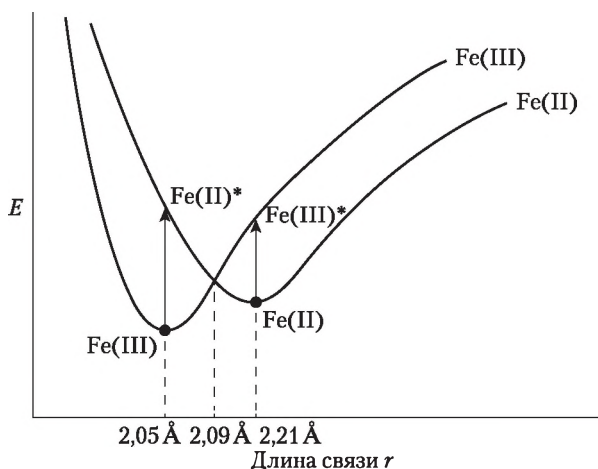


Рис. 13.1. Зависимость потенциальной энергии от длины связи Fe—O в реакции «перезарядки»:

левая часть графика соответствует координатам ядер $\text{Fe}^*(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$; в правой части ядерные координаты соответствуют $\text{Fe}^*(\text{III})$ и $\text{Fe}(\text{II})$ с учетом «реорганизации» растворителя

Связь Fe—O в основном состоянии аква-комплекса Fe(II) длиннее (2,21 Å), чем для аква-комплекса Fe(III) (2,05 Å); при переносе электрона от $\text{Fe}'(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ к $\text{Fe}''(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ должно происходить «сжатие» иона Fe(II) и «разбухание» иона Fe(III), т. е. они должны для этого переходить в возбужденное состояние, причем должны выделять энергию в окружающую среду, что нереально. Поэтому для осуществления процесса переноса электрона должно произойти «выравнивание» энергий за счет сжатия, растягивания или изгиба связей Fe—O, что сказывается на энергии активации.

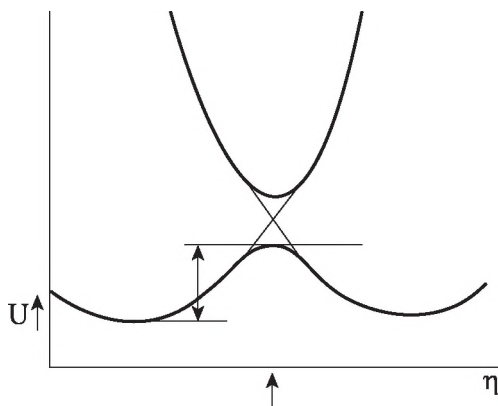


Рис. 13.2. Зависимость энергии U от обобщенной координаты реакции η (адиабатическое приближение) для реакции «перезарядки»:

стрелкой, направленной вверх, показано переходное состояние, а обоюдонаправленной стрелкой — величина энергии активации для реакции «перезарядки»

Действительно, выравнивание требует затраты энергии на внутрисферную перестройку $\Delta^\ddagger F_{\text{IS}}$. Кроме того, поскольку указанная реакция проводится в водной среде, здесь должны учитываться затраты и на «реорганизацию» растворителя (возникает за счет столкновения аквоионов и перестройки сольватных оболочек), и на «внешнесферную реорганизацию» $\Delta^\ddagger F_{\text{OS}}$. Наконец, между двумя реагентами существует электростатическое взаимодействие с энергией $\Delta^\ddagger F_{\text{ES}}$. Итак, полная энергия активации (в форме свободной энергии Гельмгольца) имеет следующий вид:

$$\Delta F^\ddagger = \Delta F_{\text{IS}}^\ddagger + \Delta F_{\text{OS}}^\ddagger + \Delta F_{\text{ES}}^\ddagger. \quad (13.1)$$

Судя по рис. 13.1, активированный комплекс расположен на пересечении этих двух кривых. Однако по правилу непересечения (см. тему 9) для состояний одинаковой симметрии пересечение термов невозможно. Следствием этого является искажение структуры реагентов в основном состоянии, они проходят путь по МЭГЛ, давая

соответствующие продукты (и исходные, и конечные состояния при этом находятся в основном электронном состоянии), что должно преобразовать картину взаимодействия реагентов.

Внешнесферные реакции весьма зависимы от примесей посторонних веществ, так как скорость зависит от эффективности сближения реагентов. Так скорость восстановления MnO_4^- до MnO_4^{2-} обусловлена наличием в растворе катионов (так называемых катализ катионами металлов). По своему действию щелочные катионы располагаются в следующий ряд: $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. При 0°C в $0,16\text{ M}$ растворе MOH скорость реакции при $\text{M} = \text{Cs}$ ($k = 2,47 \cdot 10^3 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$) в три раза выше, чем при $\text{M} = \text{Na}$ ($k = 7,3 \cdot 10^2 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$).

Все сказанное относилось к случаю $\Delta_r F \sim 0$. Если же $\Delta_r F \neq 0$, ограничения по Франку — Кондону частично снимаются. За счет этого экзотермические реакции, как правило, ускоряются, а эндотермические — замедляются. В трех нижних строках табл. 13.1 приведены величины k_2 для редокс-реакций, для которых происходит приращение $\Delta_r F$. Скорости переноса электрона во внешней сфере, сопровождающиеся общим изменением стандартной свободной энергии, тесно связаны с величиной этого изменения.

13.3. Теория Маркуса — Хаша

По Маркусу принимается, что ионы реагентов и продуктов реакции окружены сольватной оболочкой, которая имеет форму сферы, не изменяемой при столкновениях (модель твердых проводящих сфер, рис. 13.3). Радиус сферы a задается следующим уравнением

$$a = R_i + d^*, \quad (13.2)$$

где R_i — кристаллографический ионный радиус; d^* — разность радиусов сольватной оболочки и иона.

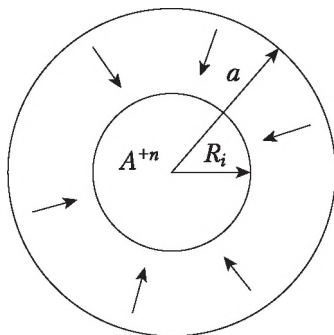


Рис. 13.3. Модель жесткой проводящей сферы (радиус сферы равен сумме радиуса иона и диаметра молекулы воды)

Для константы скорости неадиабатического процесса получено уравнение

$$k = A \cdot \exp(-E^\ddagger/k_B T), \quad (13.3)$$

где E^\ddagger — энергия активации, определяемая по соотношению

$$E^\ddagger = E_S(R_m)/4 + m \cdot n \cdot e^2/\epsilon_0 \cdot R_m. \quad (13.4)$$

Здесь A — предэкспоненциальный множитель; E_S — работа, совершаемая при изменении поляризации растворителя, окружающего ионы, зависящая от радиуса; R_m — расстояние, на котором происходит перескок электрона (это примерно 7 \AA , что приблизительно составляет $2a$); ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость растворителя; m и n — заряды взаимодействующих ионов.

В выражении (13.4) первый член по смыслу определяет величину реорганизационного барьера, связанного с возникновением благоприятных флуктуационных диполей растворителя, а второй — кулоновские силы отталкивания жестких сфер, причем оба слагаемых имеют одинаковый порядок величин.

Расчет энергии активации E^\ddagger для процесса



($n = 3$, $m = 4$) дает следующее уравнение:

$$E^\ddagger \sim [m \cdot n \cdot \epsilon_{ef} + 0,11(1/a - 1/R)],$$

где ϵ_{ef} — эффективная диэлектрическая проницаемость в точке перехода электрона R_m (для воды составляет примерно 45—60). При $m \cdot n = 12$ и изменении ϵ_{ef} от 80 до 60 ΔE^\ddagger увеличивается примерно на 70 процентов, т. е. изменяется быстрее, чем по закону $1/a$.

Иначе говоря, величина ΔE^\ddagger в рамках сделанных приближений зависит только от радиуса гидратированного иона и произведений зарядов реагента и продукта реакции.

13.4. Перекрестное соотношение Маркуса¹

Маркус, исходя из теории переходного состояния вывел уравнение для расчета констант скоростей внешнесферных реакций $\{k_{et} \sim \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$, где $\Delta G^\ddagger = 1/4\lambda(1 + \Delta G^\circ/\lambda)^2$, где λ — энергия реорганизации}, Он определил константу скорости k_{12} следующего процесса:



¹ Подробнее см. у Пеннингтона: Pennington D. A. // Coordination chemistry / ed. A. E. Martell, ACS Monograph 174. Vol. 2. American Chemical Society, Washington, DC. 1978.

с использованием константы равновесия K_{12} и k_i — констант скоростей следующих «симметричных» реакций:



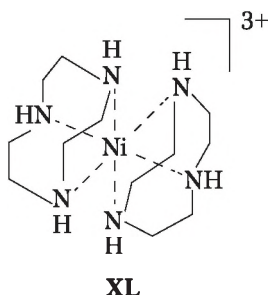
В полученном уравнении

$$k_{12} = (k_1 k_2 K_{12} f)^{1/2}; \quad (13.8)$$

f обычно близко к 1 и задается следующим выражением:

$$\log f = (\log K_{12})^2 / 4 \log(k_1 k_2 / Z^2), \quad (13.9)$$

где Z — число соударений на единицу объема и в единицу времени.



Во многих случаях «перекрестное» соотношение Маркуса оказывается полезным для оценки типа механизма (см., например, рис. 13.4, на котором показана корреляция между константами скорости, рассчитанными по теории Маркуса и измеренными для процессов внешнесферного переноса электрона).

Изложенные в этом разделе представления довольно схематичны и не учитывают многие особенности протекающих в действительности процессов. Поэтому на опыте часто наблюдаются отклонения от параметров, оцениваемых по Маркусу, которые в существенной мере обусловлены более сложным характером взаимодействия ионов в растворе, нежели это принимается в теории. Обращаем внимание на то, что в теории

- полагают возможным пренебречь диффузионными процессами (последние реализуются за времена порядка 10^{-9} с, тогда как перескок электрона — сам по себе быстрый процесс с характерным временем порядка 10^{-15} с);
- говорится об ионах в растворе с использованием аналогии с кристаллами; а сами ионы считаются закрепленными в положении равновесия;
- считается, что собственные колебания молекул жидкости описываются в гармоническом приближении (модель гармонического осциллятора);

- наконец, предполагается, что электронные переходы осуществляются по «одномерным» термам.

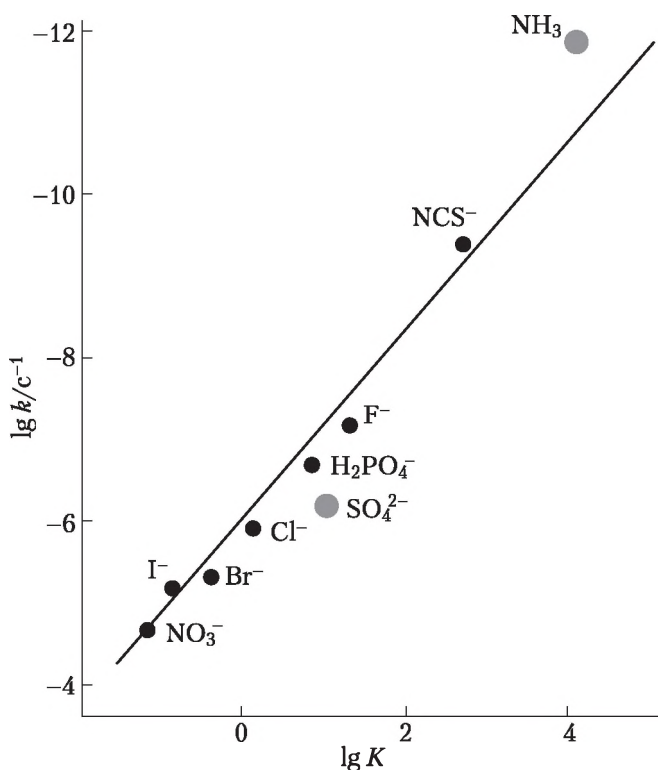
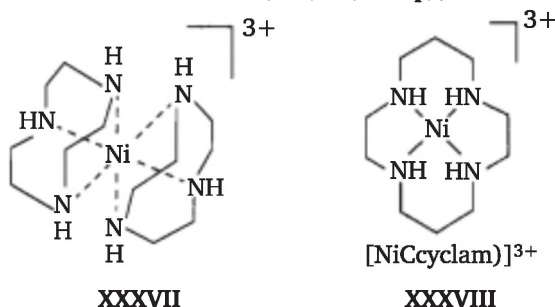


Рис. 13.4. Корреляция между логарифмами констант скорости окисления ионами Ce^{4+} катионов $[\text{Fe}(\text{X-phen})_3]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Me}_4, \text{Me}_2, \text{Me}, \text{H}, \text{Ph}, \text{Cl}, \text{SO}_3, \text{NO}_2$) (разбавленная H_2SO_4) и логарифмами констант равновесия

Учитывая возможность определенных ограничений изложенной теории, интерпретацию экспериментальных результатов часто проводят, исходя из общих представлений. Так, значительные расхождения между расчетными (по Маркусу) и найденными значениями k часто увязывают либо с особенностями внешнесферного процесса (например, с наличием барьера за счет так называемого спин-кроссовера, т. е. перехода $HS \rightleftharpoons LS$, либо с изменением симметрии), либо даже с возможностью реализации внутрисферного механизма. Шрайвер и Эткинс приводят пример такого отклонения: в амминных комплексах кобальта происходит очень медленный перенос электрона от Co(II) к Co(III) . Полагают, что замедление здесь связано с изменением в реакции спинового состояния центрального атома, так как комплексы Co(II) (HS, d^7) — высоко-, а комплексы Co(III) (LS, d^6) — низкоспиновые. К тому же эти изменения могут провоцировать тетрагональное искажение.

Особенности активированного комплекса, образующегося при внешнесферном маршруте, можно проиллюстрировать на примере реакций комплекса Ni(III) (XXXVII) и циклама (XXXVIII) с выступающим в роли восстановителя ионом $\text{VO}(\text{OH})^+$ (Бенерджи П. и соавт., 1998).



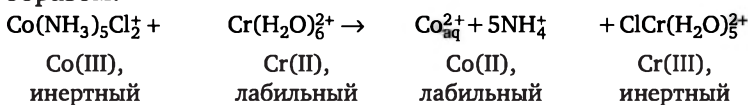
Расчет по Маркусу дает оценку обменных констант порядка $10\text{—}10^3 \text{ л моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для $\text{VO}(\text{OH})^{+/2+}$, что больше, чем таковые для аналогичных реакций с полипиридинами металлов. В последних имеет место электронный обмен в редокс-парах за счет лигандного $\pi^*\text{—}\pi^*$ взаимодействия, следующего из *стек*-перекрывания π^* лепестков пиридинов. Для низкоспиновых d^7 -комплексов никеля(III) с насыщенными азотными макроциклами электронный обмен происходит за счет перекрывания металлоцентрированных d_{σ}^* -орбиталей, что обеспечивает меньшие стерические затруднения и большую лиганд-лигандную совместимость при сближении иона металла для электронного переноса при d - d -перекрывании. Поведение иона $\text{VO}(\text{OH})^+$ демонстрирует усиление реакционной способности по отношению к макроциклическим комплексам никеля(III), что может отражать формирование уникально ориентированного переходного состояния, способствующего переносу электрона.

Итак, в описанном механизме реакции во внешней сфере окислитель и восстановитель, сталкиваясь в растворе, в переходном состоянии не создают устойчивой связи между собой, которая могла бы помочь выравниванию их энергий. Понятно, что если бы создавалась более стабильная связь, она смогла бы обеспечить не только корреляцию энергии, но и путь перескока электрона. Этот случай обычно наблюдается для внутрисферного механизма.

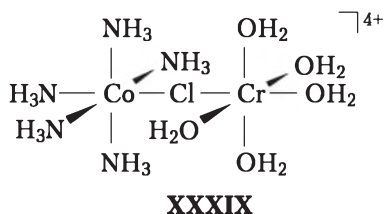
13.5. Внутрисферный механизм

Внутрисферный механизм с образованием (на время перескока электрона) довольно стабильного лигандного мостика продемонстрировал Таубе на примере редокс-системы, в которой восстановленная форма (как и сам восстановитель) лабильна к процессу замещения лигандов, а окисленные — инертны. Лиганд образует мостик от окислителя к окисленной форме восстановителя.

Эту, теперь уже классическую, реакцию можно записать следующим образом:

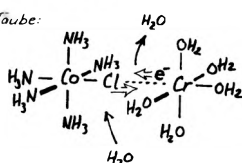
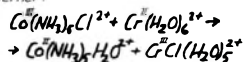
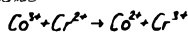


Разделение продуктов реакции показало, что весь Cr(III) присутствует только в виде $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$. Таубе предложил и путь доказательства внутрисферного механизма. Он полагал, что с использованием радиоактивного иона Cl^- можно показать, что ион $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$ образуется из исходного $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$, а не из свободного иона Cl^- , содержащегося в растворе. Поскольку исходный комплекс Co(III) устойчив и не мог быть донором этого иона до восстановления, а хром в окисленной форме не может присоединить тот же ион из исходного раствора (из-за инертности), понятно, что перемещение хлорид-аниона произошло в редокс-процессе. Поэтому ион Cl^- в интермедиате должен быть мостиковым¹ между атомами Co и Cr. Впоследствии удалось успешно реализовать предложение Таубе² (соединение XXXIX) с применением изотопа ^{36}Cl , что косвенно свидетельствует о переходе иона Cl^- непосредственно из одной координационной сферы в другую.



¹ Хорошими мостиковыми лигандами, помимо Cl^- , являются ионы, содержащие более одной пары электронов, что способствует координации с двумя центральными атомами, например: $\text{S}=\text{C}=\text{N}^-$ $\text{:N}=\text{N:}$ $\text{:N}=\text{N}=\text{N}^-$ $\text{:C}\equiv\text{N}^-$

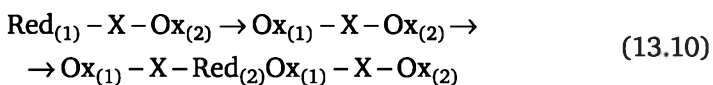
² Интересно, что Ингвар Линдквист, представляя Г. Таубе членам Шведской Академии наук при вручении ему Нобелевской премии, показал именно эту реакцию образования интермедиата для демонстрации преемственности поколений нобелевских лауреатов Аррениус — Вернер — Таубе. Факсимиле:



Механизм типичной внутрисферной реакции можно представить в виде следующих последовательных стадий:

- (1) $\text{Red}_{(1)} + \text{X}-\text{Ox}_{(2)} \rightarrow \text{Red}_{(1)}-\text{X}-\text{Ox}_{(2)}$ (образование мостика)
- (1') или $\text{Red}_{(1)}-\text{X} + \text{Ox}_{(2)} \rightarrow \text{Red}_{(1)}-\text{X}-\text{Ox}_{(2)}$ (нетипична)
- (2) $\text{Red}_{(1)}-\text{X}-\text{Ox}_{(2)} \rightarrow \text{Ox}_{(1)}-\text{X}-\text{Red}_{(2)}$ (перенос электрона)
- (3) $\text{Ox}_{(1)}-\text{X}-\text{Red}_{(2)} \rightarrow \text{Ox}_{(1)}-\text{X} + \text{Red}_{(2)}$
или $\rightarrow \text{Ox}_{(1)} + \text{X}-\text{Red}_{(2)}$ (разрушение мостика)
или $\rightarrow \text{Ox}_{(1)} + \text{X} + \text{Red}_{(2)}$

Стадии (1) и (3) вполне обычны для реакций замещения лигандов, однако ступень (2) связана с изменением состояния окисления. Известны также реакции, в которых перенос электрона происходит в два этапа, при этом лиганд служит связующим звеном.



Любая из этих стадий (сама по себе или в комбинации с другими) может оказаться лимитирующей. В определении таковой и заключается искусство экспериментатора. Рассмотрим теперь возможные варианты процессов, определяющих скорость реакций в целом.

13.5.1. Скорость лимитируется стадией образования мостика

Если для соединения не происходит процесса замещения (т. е. скорость последних меньше скорости переноса электронов), и если не реализуется внешнесферный механизм, то скорость редокс-реакции определяет скорость проникновения мостикового лиганда в координационную сферу относительно менее устойчивого компонента. В этом случае закон скорости отвечает реакции второго порядка, правда, если ассоциация для предравновесного состояния не существенна. Расчет константы скорости должен подтверждать тот факт, что образование мостиков лимитирует реакцию, если эта константа не зависит от природы более стабильных компонентов и от изменения $\Delta_r F$ реакции в целом.

Как пример, М. Тоуб¹ рассмотрел реакции с участием восстановителя $\text{V}_{\text{aq}}^{2+}$ (d^3 -конфигурация, константа скорости обмена водой в аква-комплексе $\sim 100 \text{ с}^{-1}$ для 25°C) и $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{2+}$ в качестве окислителя (d^6 -конфигурация, константа скорости такого же обмена $\sim 10 \text{ с}^{-1}$). В табл. 13.2 приведены данные для двух групп реакций. Константы скорости реакций первой группы слабо зависят от при-

¹ Тоуб М. Механизмы неорганических реакций / пер. с англ. под ред. К. Н. Семеновко. М. : Мир, 1975.

роды окислителя и, в общем, сопоставимы с константами скорости обмена молекул воды в аква-комплексах V^{2+} .

Таблица 13.2

**Константы скорости реакций окисления
(растворитель — вода, 25 °C)**

Окислитель	k_2 , л/моль · с	ΔH^* , ккал/моль	ΔS^* , кал/град · моль
Cu_{aq}^{2+}	26,6	11,4	-13,8
$Co(NH_3)_5Cl^{2+}$	7,6	7,4	-30
$Co(NH_3)_5Br^{2+}$	25	9,1	-22
$Co(NH_3)_5N_3^+$	13	11,7	-14
$Co(NH_3)_5C_2O_4H^{2+}$	12,5	12,2	-13
$\eta_{\text{сис}}-[Co(en)_2(NH_3)N_3]^{2+}$	10,3	12,6	-12
$\eta_{\text{сис}}-[Co(en)_2(H_2O)N_3]^{2+}$	16,6	12,1	-12
$Co(CN)_5N_3^-$	110		
Fe_{aq}^{3+}	$1,8 \cdot 10^4$		
$FeCl_{aq}^{2+}$	$4,6 \cdot 10^5$		
$Ru(H_2O)_5Cl^{2+}$	$1,9 \cdot 10^3$		
$Ru(NH_3)_5O_2CCH_3^+$	$1,3 \cdot 10^3$		
$Ru(NH_3)_5Cl^{2+}$	$3,0 \cdot 10^3$	3,0	-30
$Ru(NH_3)_5Br^{2+}$	$5,1 \cdot 10^3$	2,8	-34
$Ru(NH_3)_5(py)^{3+}$	$1,2 \cdot 10^5$		

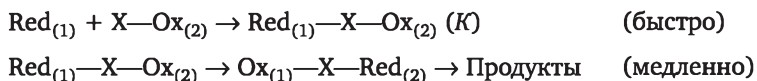
Скорости этих реакций лимитируются образованием мостиковой связи между окислителем и восстановителем. Это, ориентируясь на активационные параметры, вероятно, относится и к реакциям с участием $Co(NH_3)_5Cl^{2+}$ и $Co(NH_3)_5Br^{2+}$, хотя указанные в таблице константы скорости характерны для механизма внутрисферного замещения. Много большие константы скорости для второй группы реакций вполне обычны для реакций внешнесферного замещения.

13.5.2. Скорость лимитируется стадией переноса электрона в мостиковом интермедиате

Существенной особенностью здесь является то, что скорость реакции сильно зависит от природы окислителя, восстановителя и мостика. Тоуб проиллюстрировал эти положения на примерах, в которых надежно показан внутрисферный механизм (табл. 13.3).

Анализируя данные этой таблицы, можно убедиться, что скорость реакции зависит от природы мостика, от сродства к электрону восстановителя и замыкающего мостик лиганда, а также от способности мостиковой связи переносить электроны.

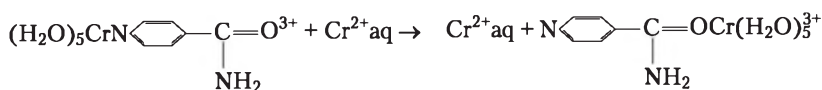
Механизм процесса уже на первой, быстрой стадии включает образование мостика (формирование активированного комплекса происходит легко), так как быстро достигается «предравновесное» состояние (оно характеризуется константой K), за которым следует относительно медленная перегруппировка:



Если мостиковая форма малоустойчива, реакции протекают по второму порядку скорости. Отклонения от такового возможно при большом вкладе в энергию активации мостиковых форм (напомним про аддитивность вкладов разного рода и разной значимости в энергию активации). Здесь определенную роль играет электронная проводимость мостика (например, сопряжение связей) и способность его к акцептированию электрона. Понятно, что при наличии сопряжения лиганды могут взаимодействовать на расстоянии, когда взаимное отталкивание между лигандами невелико. Это может способствовать высокой реакционной способности.

13.5.3. Перенос электрона к мостиковой связи

Описан двухстадийный процесс переноса электрона, в котором в промежуточном состоянии (на первой ступени) электрон «располагается» преимущественно на мостике. Этот вариант механизма предполагается для мостикового лиганда, способного к восстановлению, при условии, что окислитель соответственно не препятствует указанному «размещению», т. е. соблюдается некий баланс сил. Тоуб полагает, что изоникотинамид в качестве мостикового лиганда для данного механизма является весьма показательным примером и иллюстрирует эту мысль следующей реакцией:



$k = 1,8$ (л/моль · с) при 25 °С (в ней скорость реакции не зависит от изменения свободной энергии).

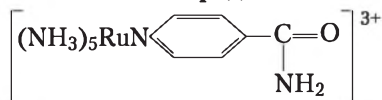
Таблица 13.3

Константы скоростей реакции образования некоторых комплексов (25 °С)

Окислитель	Восстановитель	Мостик, X	k_2 , л/моль·с
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}$	$\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{2+}$	CH_3COO	$1,8 \cdot 10^{-1}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{n+}$	$\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{2+}$	NCS	$1,9 \cdot 10$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{n+}$	$\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{2+}$	CN	$3,6 \cdot 10$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{n+}$	$\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{2+}$	N_3	$3 \cdot 10^5$

Окислитель	Восстановитель	Мостик, X	k_2 , л/моль·с
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{n+}$	$\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{2+}$	Br	$1,4 \cdot 10^6$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{n+}$	$\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{2+}$	I	$3,4 \cdot 10^6$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{n+}$	$\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{2+}$	PO_4	$4,8 \cdot 10^9$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}$	$\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{2+}$	F	$2,5 \cdot 10^5$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$	$\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{2+}$	Cl	$6,0 \cdot 10^5$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)^{3+}$	$\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{2+}$	H_2O	$1 \cdot 10^{-1}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{n+}$	$\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$	PO_4	$5,2 \cdot 10^2$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{n+}$	$\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$	NCS	$1,1 \cdot 10^6$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{n+}$	$\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$	N_3	$1,6 \cdot 10^6$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{n+}$	$\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$	Cl	$5 \cdot 10^7$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{n+}$	$\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$	Br	$2 \cdot 10^9$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{n+}$	$\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{2+}$	Br	$7,3 \cdot 10^{-4}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{n+}$	$\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{2+}$	Cl	$1,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{n+}$	$\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{2+}$	NCS	$3 \cdot 10^{-3}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{n+}$	$\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{2+}$	F	$6,6 \cdot 10^{-3}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{n+}$	$\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{2+}$	N_3	$8,7 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cr}(\text{OH}_2)_5\text{F}^{2+}$	$\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{2+}$	F^-	$7,4 \cdot 10^{-3}$

Необходимость соблюдения указанного выше баланса сил можно заключить сопоставлением предыдущего процесса с, вроде бы, аналогичной реакцией с применением другого окислителя, близкого по геометрии и почти с таким же редокс-потенциалом:



XL

На удивление, скорость реакции соединения рутения с $\text{Cr}_{\text{aq}}^{2+}$ оказывается существенно выше. Возрастание скорости для рутениевого мостика объясняют следующим образом. В ионах $\text{Cr}(\text{III})$ (HS , t_{2g}^3) дополнительный электрон может разместиться на e_g -орбиталях, которые имеют σ -симметрию и практически не взаимодействуют с π -системой донорного лиганда, являющегося источником этого электрона. Для рутения ситуация иная, так как в ионах $\text{Ru}(\text{III})$ (LS , t_{2g}^5) электрон должен попасть на t_{2g} -орбитали π -симметрии, которая может взаимодействовать с π -системой мостикового лиганда напрямую.

13.5.4. Эффекты взаимного влияния

Эффекты взаимного влияния сказываются не только на процессах замещения лигандов, но и на внутрисферных редокс-превращениях, как правило, для соединений, инертных в реакциях замещения в форме влияния природы и положения немостиковых лигандов на скорости процессов. Типичными являются превращения с участием следующих окислителей: Co(III) , Cr(III) , Ru(III) .

В реакциях комплексов Co(III) брутто-состава $[\text{Co(en)}_2\text{ACl}]^{n+}$ с Fe^{2+} на промежуточных стадиях образуются ионы FeCl^{2+} . Если группа А находится в *цис*-положении к атому Cl, наблюдается *цис-влияние*, ослабевающее в следующем ряду: $\text{NH}_3 < \text{NCS} < \text{H}_2\text{O} < \text{Cl}$, причем константы скорости увеличиваются от $1,8 \cdot 10^{-5}$ до $1,6 \cdot 10^{-3}$ (л/моль·с) при 25 °С. При нахождении группы А в *транс*-положении по отношению к мостику, влияние ее гораздо более заметно; причем ДТВ ослабевает в ряду $\text{NH}_3 < \text{NCS} < \text{Cl} < \text{N}_3 < \text{H}_2\text{O}$, а константы скорости при этом возрастают от $6,6 \cdot 10^{-5}$ до $2,4 \cdot 10^{-1}$ (л/моль·с) также при 25 °С.

Считается, что ВВ здесь обусловлено способностью лиганда к образованию σ -связи. Ионы Co(III) восстанавливаются, принимая электрон на e_g -орбиталь типа d_{z^2} . Оргел полагает, что поэтому электрон должен взаимодействовать преимущественно с мостиковым лигандом и с *транс*-лигандом по отношению к нему. В соответствии с принципом Франка — Кондона, прежде чем получить электрон, молекула окислителя должна «настроить» свои связи в соответствии со связями восстановителя. При этом в первую очередь должна удлиниться связь М-мостик и связи *транс*-лиганда. Поэтому прочно связанный лиганд, находящийся в *транс*-положении к мостику, по сравнению со слабо связанным, должен уменьшать реакционную способность окислителя.

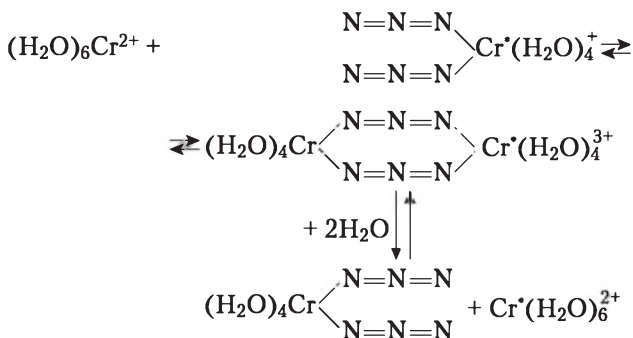
Для редокс-систем, для которых существенен π -, а не σ -характер немостиковых лигандов (когда в качестве акцептора выступает t_{2g} -орбиталь, имеющая π -симметрию), эффекты ВВ в случае внешнесферных механизмов практически не проявляются. Так, в реакции V^{2+} с комплексами Ru(III) аммиак или молекулы воды (последние значительно менее прочно связаны) в качестве лиганда слабо различимы по активности. Сравнивая константы скорости, например, $\text{Ru(H}_2\text{O)}_5\text{Cl}^{2+}$ ($1,9 \cdot 10^3$ л/моль·с) с $\text{Ru(NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ ($3,0 \cdot 10^3$ л/моль·с) и $\text{Ru(NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ с *транс*- $[\text{Ru(NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O Cl})]^{2+}$ ($1,4 \cdot 10^3$ л/моль·с), можно заключить, что различаются они не принципиально (и, может быть даже равны между собой, если учесть реальные погрешности определений).

13.5.5. Кратная мостиковая связь

Перенос мостиковой связи и перемещение лиганда возможно даже в том случае, когда мостиковые связи — кратные, т. е. зани-

мают в координационном полиэдре более одного места. Тоуб иллюстрирует это следующими примерами.

1. В реакции $\text{Cr}_{\text{aq}}^{2+}$ и *цис*- $[\text{Cr}(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ скорость переноса электрона (измерена с помощью обмена ^{51}Cr между двумя формами) значительно больше скорости выделения азидной группы. В реакции аналогичного дихлорокомплекса наблюдается обратная картина. Это позволяет полагать, что должна переноситься двойная мостиковая связь по схеме



2. Перенос двух лигандов возможен в некоторых дикарбоксилатных комплексах, например *цис*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{HCOO})_2]^+$ и *цис*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{COO})_2]^+$.

3. Не исключено, что при восстановлении CoEDTA^- ионами Cr^{2+} происходит перенос трех карбоксилатных групп, занимающих шесть координационных мест.

13.6. Различение внутри- и внешнесферных механизмов

Подводя некоторые итоги, отметим, что внешнесферные механизмы реализуются без нарушения координационной сферы реагентов, тогда как внутрисферные механизмы сопровождаются образованием и перемещением мостиковых лигандов от одного реагента к другому (часто от окислителя к восстановителю). Поэтому считается, что, подбирая ионы с регулируемой способностью к замещению¹, можно варьировать механизмы процессов, а применение подобных ионов можно использовать даже для различения природы реакций.

Тоуб отметил один такой пример, когда внутрисферный характер был установлен по наличию мостиковых связей для реакции восстановления комплексами $\text{Eu}_{\text{aq}}^{2+}$ и $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$, а также были идентифици-

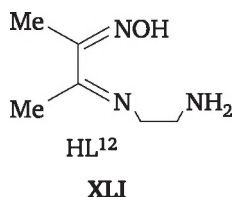
¹ Правда, критерии подобного регулирования весьма размыты и большей частью приходится опираться на опыт исследователей-предшественников и их химическую интуицию.

рованы промежуточные интермедиаты состава $\text{Fe}^{\text{III}}\text{X}_{\text{aq}}^{2+}$. В качестве другого примера можно принять реакцию восстановления ионами Fe^{2+} в кислых перхлоратных средах комплекса $\text{Ni}(\text{III})$ с цикламом (XXXVIII)¹, имеющим аксиальные лабильные позиции. В этом случае константа скорости растёт с ростом концентрации ионов SO_4^{2-} , видимо, в связи с образованием сульфатных мостиков, хотя альтернативный вариант с образованием анионных мостиков также может ускорять реакцию.

Несмотря на то, что одним из критериев реализации внутрисферного пути реакции является формирование мостиков в промежуточном переходном состоянии, в редокс-реакции все же может осуществляться и внешнесферный механизм. Так, например, хотя считается, что $\text{Cr}_{\text{aq}}^{2+}$ способен быстро присоединять мостиковый лиганд и окисляться внутрисферно, он может действовать и как внешнесферный восстановитель. Причем эта его способность проявляется не только в тех случаях, когда нельзя говорить о промежуточном интермедиате (но только об активированном состоянии), как, например, в реакции с ионом $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, но и когда такой интермедиат присутствует, как, например, в реакции с IrCl_6^{2-} , где даже можно говорить о прочности интермедиата.

Иначе говоря, само по себе образование мостика является необходимым, но недостаточным признаком внутрисферного механизма. Достаточным здесь является, вероятно, наличие описанного выше двухстадийного переноса электрона через этот мостик, когда электрону удастся «комфортно разместиться» на этом мостике. В этом можно убедиться лишь при широком варьировании условий и при совершенной технике эксперимента.

В качестве примера здесь можно привести реакцию комплекса Ni^{IV} с L^{12} (XLI) состава $[\text{Ni}^{\text{IV}}\text{L}_2^{12}]^{2+}$ с тиогликолевой кислотой (Бенерджи П. и соавторы, 1998), изученную в области pH 3,0–5,0 (техника остановленной струи).



В этой реакции предлагается внутрисферный механизм, включающий образование частицы-ассоциата, содержащего атомы серы из тиола и металлические центры окислителя. Найденный сдвиг значений $\text{p}K_2$ тиогликолевой кислоты, образование дисульфида как единственного про-

¹ Bhattacharya S., Saha B., Dutta A., Banerjee P. // Coord. Chem. Rev. 1993. V. 170. P. 47.

дукта окисления тиогликолевой кислоты, так же как и скорости смешения, найденные при более высоких концентрациях тиола, поддерживают высказанные соображения.

Заметим, что по Тоубу мостики могут существовать в процессах переноса одновалентного атома от окислителя к восстановителю (что эквивалентно переносу одного электрона в противоположном направлении) или даже — двухвалентного атома. Такого рода процессы можно описать в форме нуклеофильного или электрофильного замещения восстановителем или окислителем соответственно.

13.7. Специальные окислительно-восстановительные реакции

В предыдущих разделах рассматривались реакции, в которых замещение и окисление-восстановление являются разными ступенями многостадийных процессов. Если же эти две стадии тесно связаны между собой, то возникает определенная специфика, по которой и называют реакции, как реакции «окислительного присоединения» или «восстановительного элиминирования». Мы не рассматриваем их из-за нехватки места и отсылаем читателя к пособию М. Тоуба (см. с. 346).

В заключение темы отметим важную особенность так называемых механистических исследований (интересный обзор таких исследований опубликовал Р. ван Элдик¹), т. е. исследований механизмов реакций — явный недостаток прямых доказательств. Так, например, Шрайвер и Эткинс полагают, что в реакции $V^{2+}(aq)$ с соединениями $Co(III)$ лимитирующей стадией является замещение молекулы H_2O в координационной сфере V^{2+} . Тоуб трактует тот же механизм по-другому: он считает, что лимитирующей стадией является образование мостиковой связи между окислителем и восстановителем. Эти противоречия показательны и характеризуют доказательность кинетических исследований, опирающихся исключительно на косвенные данные.

Контрольные вопросы и задания

1. Классифицируйте механизмы окислительно-восстановительных реакций.
2. Опишите внешнесферный редокс-процессов. Пользуясь понятиями о поверхностях потенциальной энергии, проиллюстрируйте этот механизм для адиабатических и неадиабатических (подбарьерных) процессов.

¹ Van Eldik R. // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 182. P. 373.

3. Опишите теорию Маркуса — Хаша. Как можно с использованием перекрестного соотношения Маркуса оценить тип редокс-механизма?

4. Опишите внутрисферный механизм редокс-процессов, типичную стадийность процесса при наличии такого механизма.

5. Как можно различить внутри- и внешнесферные механизмы? Назовите необходимое и достаточное условия реализации внутрисферного механизма.

6. Какие реакции называют комплементарными и некомплементарными? В каких случаях говорят об одно- или двухэквивалентных реакциях?

7. Как можно объяснить тот факт, что некомплементарные реакции между одноэквивалентным восстановителем и двухэквивалентным окислителем — по сравнению с комплементарными — часто оказываются замедленными?

8. Опишите реакции окислительного присоединения. Приведите примеры таких реакций.

9. Опишите реакции восстановительного элиминирования. Приведите примеры таких реакций.

Упражнения

13.1. Реакция перезарядки для ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ протекает по второму порядку с константой скорости $k = 10^{-5} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ (25 °C). Длины связей $\text{Co}^{\text{II}}\text{—N}$ и $\text{Co}^{\text{III}}\text{—N}$ составляют 2,5 и 2,05 Å соответственно. На основе этих сведений сделайте заключение о типе процесса.

13.2. Реакция перезарядки $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^-$ протекает быстро. Какой механизм процесса здесь можно ожидать?

13.3. Для процесса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [* \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [* \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ оцените наиболее вероятный маршрут переноса электрона.

13.4. Опишите механизм внедрения водорода в квадратный комплекс иридия состава $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2\text{X}]$, если считать, что на первой стадии процесса молекула X—Y присоединяется к реакционному центру.

13.5. Известна реакция окислительного присоединения реагента X—Y к комплексу $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ с образованием соединений $\text{Co}(\text{III})$. Запишите вероятное уравнение реакции и предположите механизм процесса.

13.6. В случае реакций окислительного присоединения чаще всего наблюдается зависимость скорости от природы XY и исходного комплекса. Наиболее типичен комплекс $[\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, скорость окислительного присоединения к которому описывается выражением

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{Ir}(\text{I})][\text{XY}]}{k_{-1} [\text{PPh}_3] + k_2 [\text{XY}]}$$

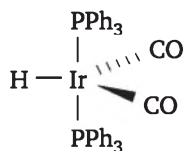
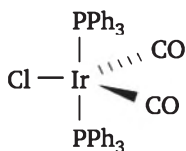
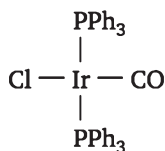
Предскажите механизм этого процесса.

13.7. Укажите правильный ответ в отношении теории Маркуса — Хаша. Она применима:

- а) к любой реакции переноса электрона;
- б) внешнесферному переносу электрона в редокс реакциях;
- в) внутрисферному переносу электрона в редокс реакциях;

г) во всех биологических редокс реакциях.

13.8. Соединение Na_2IrCl_6 реагирует с трифенилфосфином в диэтиленгликоле в атмосфере CO, давая *транс*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, известный как комплекс Васка. Введение избытка CO приводит к образованию пяти-координационного комплекса, обработка которого NaBH_4 в этаноле дает $[\text{IrH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$. Нарисуйте и назовите следующие три комплекса.



Тема 14

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

На скорости химических процессов с участием координационных соединений, безусловно, существенное влияние оказывает среда, в которой эти процессы происходят. В первую очередь обычно обращают внимание на реакции в растворах.

Для реакций, протекающих в гомогенных средах, весьма важным является растворитель, свойства которого зачастую определяют направление процесса и его продукты. Некоторые соображения по этому поводу в тексте уже встречались. Здесь мы остановимся на двух вопросах, связанных с влиянием растворителя: на донорных свойствах и их влиянии на образование комплексных соединений в процессах замещения лигандов и на влиянии растворителя на перенос электронов в окислительно-восстановительных процессах.

14.1. Классификация растворителей¹

Растворители часто подразделяют на ионизирующие, неионизирующие и «инертные». Первые по своей природе — полярны, растворяют многие ионные и ковалентные соединения и склонны сольватировать растворенное вещество или ионы. Вторые — проявляют, в общем, противоположные свойства. «Инертные» растворители охарактеризовать труднее, поскольку хотя бы какое-то взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества неизбежно.

Во многих случаях даже подобная классификация растворителей оказывается неприемлемой. Это касается, прежде всего, протонсодержащих соединений, для которых характерны эффекты аутоионизации и образования водородных связей. Кроме того, известны растворители, для которых характерны эффекты ассоциации за счет формирования, например, оксидных или галогенных мостиков. Поэтому же провести резкую границу между растворителями очень

¹ Gutmann V. Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. Springer, Vienna-New York, 1966. Перевод этой монографии на русский язык выполнен издательством «Мир» в 1973 г.

сложно, если возможно: в зависимости от конкретных условий один и тот же растворитель может выступать в той или иной роли, а реакции взаимодействия, протекающие в растворах, многообразны и так взаимосвязаны, что в большинстве случаев их разделение и исследование в чистом виде просто невозможно.

Большинство реакций, протекающих в растворах, определено, связано с реакциями комплексообразования, причем даже само по себе растворение обычно считается комплексообразованием. При этом растворные системы чаще всего рассматривают как донорные или акцепторные, как и собственно растворители. Первые способны реагировать с акцепторами электронной пары, а вторые предпочитают взаимодействовать с донорами электронной пары.

14.2. Координационные свойства растворителей

Из-за наличия у растворителей донорных свойств даже при образовании комплексов в растворах имеет место конкуренция между молекулами лигандов и растворителя, а образование комплексов можно рассматривать как замещение координированных молекул растворителя конкурирующими нейтральными (L) либо заряженными (X) лигандами, например, в соответствии с уравнениями



Реализация процессов замещения или обмена обусловлена относительной донорной активностью молекул растворителя D и лигандов (L или X) и акцепторной способностью иона (молекулы) A. С увеличением донорных свойств растворителя даже его сольватирующая способность становится сильнее. Таким образом, в донорно-акцепторных реакциях решающее значение имеет «донорная сила растворителя».

14.3. Донорная сила растворителя

«Донорную силу», как характерное свойство молекул, определяют относительно некоторого стандартного акцептора, по отношению к которому и находят (экспериментальным или расчетным путем) соответствующие значения $\Delta_r H$ и $\Delta_r G$ ¹.

¹ Стандартный акцептор должен реагировать с молекулами доноров по хорошо известной схеме, при этом преимущественно должно образовываться соединение состава 1:1, а, кроме того, реакция должна доходить практически до конца.

Гутман¹ предложил в качестве стандартных акцепторов использовать SbCl_5 или SnCl_4 , по отношению к которым и определяется «донорная сила» лиганда. По калориметрическим данным о взаимодействии (растворитель — дихлорэтан) донорных жидкостей с SbCl_5 по уравнению



получены значения $-\Delta H_{\text{D SbCl}_5}$, используемые как критерии для оценки «мощности» взаимодействия между D и SbCl_5 , а числовые значения $-\Delta H_{\text{D SbCl}_5}$ принимаются в качестве так называемых *донорных чисел* (DN) (табл. 14.1). Донорные числа характеризуют энергию взаимодействия донора с акцептором и могут быть представлены в качестве аддитивной суммы инкрементов, учитывающих диполь-дипольное, диполь-ионное взаимодействия, а также в известной мере структуру растворителей.

Таблица 14.1

Донорные числа (DN_{SbCl_5}) и диэлектрическая проницаемость (ϵ_s) некоторых растворителей

Растворитель	DN_{SbCl_5}	ϵ_s	Растворитель	DN_{SbCl_5}	ϵ_s
Дихлорэтан		10,1	Этиленкарбонат	16,4	89,1
Хлористый сульфурил	0,1	10,0	Метилацетат	16,5	6,7
Хлористый тионил	0,4	9,2	Ацетон	17,0	20,7
Хлористый ацетил	0,7	15,8	Этилацетат	17,1	6,0
Хлористый бензоил	2,3	23,0	Вода	18,0	81,0
Нитрометан	2,7	35,9	Диэтиловый эфир	19,2	4,3
Нитробензол	4,4	34,8	Тетрагидрофуран	20,0	7,6
Уксусный ангидрид	10,5	29,7	Триметилфосфат	23,0	20,6
Бензонитрил	11,9	25,2	Трибутилфосфат	23,7	6,8
Ацетонитрил	14,1	38,0	Диметилформамид	26,6	36,1
Пропандиол-1,2-карбонат	15,1	69,0	Диметилсульфоксид	29,8	45,0
Пропионитрил	16,1	27,8	Пиридин	33,1	12,3

Сведения о донорной силе растворителя можно получить не только калориметрическим методом.

Показательными здесь являются спектрофотометрические данные о поведении абсорбционных спектров *бис*-(ацетилацетонато)

¹ Известно несколько критериев, характеризующих донорную силу растворителей. Среди них критерии Гутмана оказываются наиболее популярными (подробнее см., например, монографию: К. Бургер. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в растворах. М. : Мир, 1983).

оксованадия(IV) в различных средах. Сам комплекс имеет вакантное координационное место ($KЧ_V = 5$) в аксиальном *транс*-положении по отношению к связи $V=O$, на которое и может претендовать тот или иной растворитель. Характеристичными здесь являются полосы поглощения при $\sim 13\,000\text{ см}^{-1}$ (полоса I) и $\sim 16\,000\text{ см}^{-1}$ (полоса II). При координации растворителя (донора) эти полосы сдвигаются и по сдвигу оценивают степень взаимодействия растворителя (донора) D с ионами ванадила. Принимая DN для пропандиол-1,2-карбоната и диметилсульфоксида за стандартное, можно убедиться, что сдвиг $D_{II,I} \propto DN_{SbCl_5}$ растворителя, причем пропорциональность сохраняется до тех пор, пока в растворителе отсутствуют водородные связи (табл. 14.2). Найденные таким способом DN_{SbCl_5} вполне приемлемы для донорных растворителей, в которых отсутствуют водородные связи. При их наличии взаимодействие донор-акцептор усиливается и значения DN_{SbCl_5} теряют общность. Так, вода очень сильно координируется группой $V=O$, причем координация осуществляется не только с атомом ванадия, но и посредством водородных связей с атомом кислорода группы $V=O$.

Таблица 14.2

Соотношение между значениями DN растворителя и $D_{II,I}$

Растворитель	$D_{II,I}$	DN_{SbCl_5}	Растворитель	$D_{II,I}$	DN_{SbCl_5}
Бензол	1,58		Триметилфосфат	4,02	23,0
Нитробензол	1,95	2,7	Диоксан	4,02	
Нитрометан	2,26	4,4	<i>n</i> -Бутиловый спирт	4,10	
Ацетонитрил	2,60	14,1	Этиловый спирт	4,26	
Тетрагидрофуран	3,14	20,0	Метиловый спирт	4,60	
Диметилформамид	3,94	26,6	Аммиак	4,62	
Диметилсульфоксид	4,18	29,8	Формамид	5,15	
Пиридин	4,40	33,1	Вода	5,49	18,0

На величину «донорного числа» влияет соотношение размеров донор-акцептор и фактор формы молекул доноров. Если координируется только одна молекула донора и в координационном полиэдре — акцепторе имеется подходящий размер вакансии, которую эта частица может занять, стерические факторы существенно не влияют на DN . Однако если в координационном полиэдре на молекулы растворителя заменяется несколько позиций или если координационная сфера для входящих частиц мала, положение кардинально меняется. Стерические факторы играют особенно большую роль, когда небольшие по размеру центральные атомы координируют вокруг себя несколько объемистых лигандов.

Эти положения можно проиллюстрировать на примере того же иона ванадила $[\text{VO}]^{2+}$, координирующего пять донорных частиц с образованием $[\text{VOD}_5]^{2+}$. Комплексы с диметилсульфоксидом и ацетонитрилом — лишь слабо искаженные псевдооктаэдры. Соединения же с более объемными лигандами пропандиол-1,2-карбонатом и триметилфосфатом характеризуются более низкой симметрией и значительным вкладом π -компоненты в связь $\text{V}=\text{O}$. По-видимому, эти эффекты обусловлены исключительно стерическими факторами, так как молекулы диметилсульфоксида и ацетонитрила занимают меньший объем сравнительно с пропандиол-1,2-карбонатом и триметилфосфатом.

14.4. Образование комплексов в растворах

Общая схема процессов образования комплексных соединений и процессов замещения по Гутману, возможных в растворах, приведена ниже (рис. 14.1). Реакции замещения могут осуществляться (а) при добавлении донора более сильного, чем растворитель; (б) за счет смещения равновесия (из-за различия в летучести, растворимости или в присутствии избытка замещающего реагента).

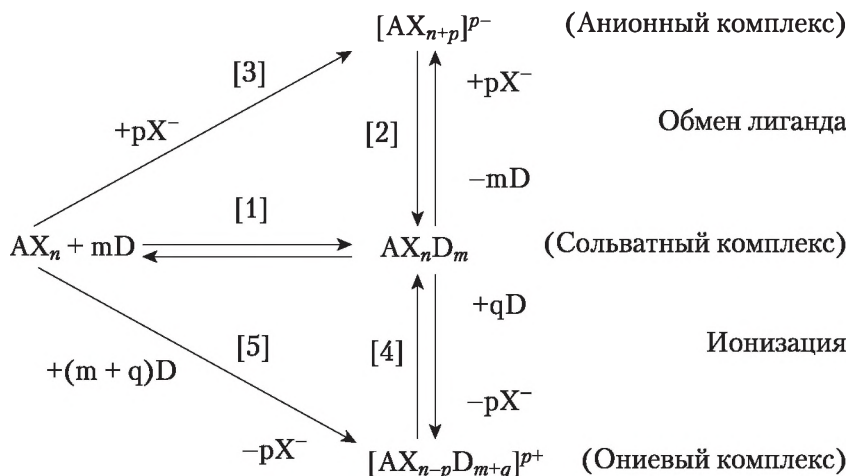


Рис. 14.1. Общая схема процессов образования комплексных соединений и процессов замещения в растворах (по Гутману)

При растворении акцепторного соединения AX_n в донорном растворителе D по направлению [1] происходит образование сольватного комплекса AX_nD_m , который может затем реагировать с конкурирующим лигандом. Реакцию можно упростить, представляя ее протекание направлением [3] и опуская процессы, проходящие по направлениям [1] и [2].

Если X^- — более сильный донор, чем растворитель D, то происходит образование анионных комплексов по направлению [2]. Это условие лучше всего выполняется при использовании акцепторного растворителя, так как при этом растворитель не может координироваться подобно лигандам L или X^- .

Если растворитель D — более сильный донор, чем конкурирующий лиганд, должно (частично или полностью) происходить замещение лигандов X^- в акцепторе или сольвате на молекулы растворителя D с образованием сольватированных катионов или «ониевых» ионов по направлению [4]. Такую реакцию иногда называют стадией ионизации соединения в растворителе. В воде такие реакции называются гидролизом:

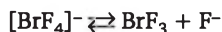
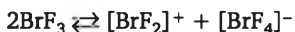
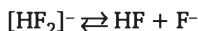


Из рис. 14.1 видно, что реализация процессов [1] + [2] приводит к образованию комплексного аниона, а [1] + [4] — к ионизации, сопровождающейся диссоциацией, степень которой зависит от диэлектрической проницаемости раствора. Еще одна возможность заключается в том, что процесс [1] проходит самопроизвольно в результате реакций [2] и [4], причем анионы X^- образуются по [4], а расходуются в процессе [2] (реакция аутокомплексобразования).

Несольватирующие растворители типа CCl_4 служат удобной средой при синтезе многих комплексных соединений по направлению [2] при условии, что растворимость реагентов в них достаточно высока. Приведем несколько примеров.

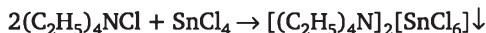
Для получения анионных комплексов с успехом используют акцепторные растворители, в которых наблюдается высокая растворимость реагентов. Так, жидкий диоксид серы применяют для получения $K^+[SbCl_6]^-$, $[CH_3CO]^+[SbCl_6]^-$, $[C_6H_5CO]^+[SbCl_6]^-$, $[C_6H_5CO]^+[AlCl_4]^-$, $[NO]^+[SbCl_6]^-$, $[NO_2]^+[SbCl_6]^-$ и др.

В жидких HF или BrF_3 из-за аутоионизации присутствуют ионы фтора в высокой концентрации:



в связи с чем эти растворители служат подходящей средой для получения различных фторокомплексов.

Хлориды тионила и сульфурита характеризуются очень низкими донорными числами и хорошо растворяют ковалентные хлорсодержащие акцепторы, а также соли тетраалкиламмония, почему в таких растворах легко образуются хлоридные комплексы:



В то же время, низкие значения DN хлоридов тионила и сульфурила обеспечивают низкую растворимость в них ионных соединений переходных металлов: в таких растворах не образуются хлоридные комплексы щелочных и щелочноземельных, а также большинства переходных металлов.

14.5. Описание редокс-реакций в растворителе

Молекулы растворителя способны замещать лиганды X^- в акцепторной молекуле AX_n , если растворитель обладает более сильными донорными свойствами, чем лиганд растворенного соединения.

Очевидно, что высокая диэлектрическая проницаемость среды должна способствовать процессу диссоциации, следующему за ионизацией. Для протекания процесса диссоциации растворитель должен быть более сильным донором, чем лиганд X^- , иметь молекулы небольшого размера и подходящее значение диэлектрической проницаемости. Замещение лиганда X^- в сольватном комплексе молекулами растворителя протекает тем легче, чем сильнее акцепторные свойства соединения по отношению к лиганду X^- .

Поскольку в воде эти требования выполняются для очень многих соединений, она служит хорошим ионизирующим растворителем, а замещение лиганда молекулами воды происходит настолько быстро, что промежуточные интермедиаты часто не образуются (точнее, не фиксируются).

При количественном *термодинамическом* рассмотрении взаимодействия между растворителем и растворенным веществом одним из простейших является подход с использованием так называемой *BBB-модели*¹. В ней проводится макроскопическое описание системы в рамках исключительно электростатических взаимодействий. Растворитель рассматривается как диэлектрик, находящийся в поле сферических, электрически заряженных ионов. Если несжимаемый ион радиуса R с зарядом q перемещается из вакуума в растворитель с диэлектрической проницаемостью ϵ_s , то изменение свободной энергии Гиббса равно: $\Delta G = (q^2/2R)(1 - 1/\epsilon_s)$, а для одного моля: $\Delta G = -(N_A z^2 e^2 / 2R)(1 - 1/\epsilon_s)$, где e — заряд электрона; z — заряд иона; N_A — число Авогадро. Соответствующее изменение энтальпии равно

$$\Delta H = -(N_A z^2 e^2 / 2R) [1 - 1/\epsilon_s - (T/\epsilon_s^2)(\partial \epsilon_s / \partial T)]. \quad (14.4)$$

В такой модели диполь находится в центре сферической полости радиусом a . Полость окружена сферической оболочкой, имею-

¹ Это название предложено Фрэнком и является аббревиатурой выражения Brass Balls in a Buthtub (медные шары в ванне).

щей толщину b — a и диэлектрическую проницаемость ϵ_1 ; оболочка в свою очередь помещена в непрерывный диэлектрик с диэлектрической проницаемостью ϵ_0 . Если заменить оба заряда диполя этой модели на единичный заряд, то получится непрерывная модель раствора электролита. Согласно такой модели, часть свободной энергии сольватации, обусловленная электростатическими взаимодействиями, равна

$$\Delta G_e^\circ = - (z^2/2) \{ (1/\epsilon_1)(1/b - 1/a) - 1/\epsilon_0 b + 1/a \}. \quad (14.5)$$

Тогда часть энтропии сольватации, обусловленная электростатическим взаимодействием, составляет

$$\begin{aligned} \Delta S_e^\circ = & - (z^2/2) \{ (1/\epsilon_1^2) (\partial \epsilon_1 / \partial T)_l (1/b - 1/a) - \\ & - (1/\epsilon_0^2) (\partial \epsilon_0 / \partial T)_p (1/b) \}. \end{aligned} \quad (14.6)$$

По Левичу, среда в простейшем случае считается однородным изотропным диэлектриком, а помещенные в нее заряженные частицы (ионы) создают электрическое поле с индукцией $\vec{D}(\vec{r})$. Полагают, что большинство изменений в системе среда-ионы (в том числе и за счет химической реакции) протекает за счет тепловых флуктуаций. Обычно принимают гипотезу «линейности» среды, т. е. существование в ней лишь относительно небольших флуктуаций с малым изменением амплитуды вектора поляризации \vec{P} (в каждой волне частота колебаний ω , и волновой вектор \vec{k} , определяющий направление). Он описывает неравномерно распределенный заряд внутри полярной молекулы среды.

В созданном ионами электрическом поле возникает средняя поляризация $\vec{P}(\vec{r}, t)$, аналогичная вынужденным колебаниям механического маятника. Если внешнее поле имеет вид бегущей волны

$$\vec{D} = \vec{D}_0 \sin(\vec{k} \times \vec{r} - \omega t), \quad (14.7)$$

где \vec{D} — амплитуда поля, то для $\vec{P}(\vec{r}, t)$ можно записать:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \alpha(\vec{k}, \omega) \cdot \vec{D}_0 \cdot \sin[\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t - \varphi(\vec{k}, \omega)], \quad (14.8)$$

где $\alpha(\vec{k}, \omega)$ определяет снижение амплитуды, а $\varphi(\vec{k}, \omega)$ — отставание по фазе от внешнего поля \vec{D} , причем значения $\alpha(\vec{k}, \omega)$ задают меру полярности (экранирующую способность) среды: чем выше $\alpha(\vec{k}, \omega)$, тем больше ослабляется внешнее электрическое поле и тем больше экранирование.

Между близко расположенными молекулами существует электростатическое и упругое взаимодействие, равнодействующая которых приводит в конце концов к формированию микроструктуры, т. е. ближнего порядка. Поэтому при изменении поляризации в точке r

меняется и средняя поляризация в оппозиционной точке r' . Если l — характерный размер этой микроструктуры, а внешнее поле имеет длину волны $\lambda = 2\pi/k$, то при $\lambda < l$ (т. е. когда внешняя сила способна менять направление в пределах ближнего порядка) эффект экранирования (или \bar{P}) очень мал. Если же $\lambda > l$, то внешнее поле вызывает определенную ориентацию групп молекул. В обоих случаях принимается, что внешняя сила не может разрушить эту микроструктуру.

Модуль величины зависимости диэлектрической проницаемости от направления и частоты $\epsilon = \epsilon(k, \omega)$ показывает, во сколько раз амплитуда суммарного среднего электрического поля \bar{E} снижается экранирующим действием среды по сравнению с амплитудой приложенного поля $\bar{D}(\vec{r})$ от $\vec{k} = 2\pi/l$. В малых областях размером порядка l величина ϵ заметно меньше, чем для больших объемов, т. е. ϵ при $\omega = 0$ вблизи ионов понижается по сравнению со значениями ϵ^1 в объеме. Так, для воды макроскопическое значение ϵ составляет порядка 80, а вблизи от заряженных ионов оно падает до 2—3.

В полярной жидкости существуют по меньшей мере три характерные группы собственных колебаний поляризации ($\vec{k} = 0, \lambda = 2\pi/k \rightarrow \infty$), рассматриваемые в качестве причины возникновения флуктуаций. Первая группа обусловлена деформацией электронных оболочек молекулы (электронная поляризация: $\omega_e \sim 10^{16} \text{ с}^{-1}$). Вторая (ИК поляризация, ω_i) — связана с внутримолекулярными колебаниями частиц ($\omega_i \sim 10^{14} \text{ с}^{-1}$). Третья группа частот лежит в дальней ИК области и обусловлена ориентационными смещениями молекул жидкости (так называемое заторможенное вращение: $\omega_d \sim 10^{10}—10^{13} \text{ с}^{-1}$).

14.6. Взаимодействие ионов с растворителем

В системе растворитель-реагент идет взаимодействие ионов с диэлектрическим континуумом, т. е. дальнедействующее электростатическое взаимодействие ионов с частицами среды, расположенными вне ближней координационной сферы реагента. Идет также взаимодействие иона с молекулами растворителя внутри сольватной оболочки. Последнее включает ион-дипольное взаимодействие, размерные эффекты и эффект образования химической связи реагента с молекулами растворителя.

Мощность электростатического взаимодействия обусловлена зарядом иона или распределением заряда в реагенте, а в случае простых сферических ионов — его размерами. Электрическое поле,

¹ В этом случае говорят о статической диэлектрической проницаемости $\epsilon_s(\vec{k})$.

создаваемое относительно большими однозарядными ионами, в общем, невелико. Следствием этого является возникновение средней поляризации, пропорциональной величине поля. Электрическое поле вблизи малых и, в особенности, многозарядных ионов существенно больше, что может приводить к образованию «жесткой» ориентации частиц среды в ближней сфере иона¹. При этом возможно разрушение микроструктуры растворителя и формирование в нем новой упорядоченности.

Иначе говоря, введение заряженной частицы в среду может изменить собственные свойства жидкости, причем на них влияют в первую очередь размеры иона. К примеру, известна тенденция возрастания способности к разрушению структуры жидкости по ряду $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$. Она обусловлена возрастанием несоответствия между размерами ионов и геометрией микроструктуры растворителя. Для ионов типа NH_4^+ и BF_4^- , легко вписывающихся в структуру воды, этот эффект проявляется меньше всего.

Разрушение микроструктуры означает ослабление корреляции между молекулами жидкости, что приводит к росту поляризуемости жидкости и величины ϵ при больших k по сравнению с ϵ чистой жидкости.

Чтобы произошла реакция, реагенты должны сойтись на расстояние, при котором бы их сольватные оболочки перекрылись или по крайней мере соприкоснулись, образуя ионные пары. Возможны разные типы ионных пар и разный характер взаимодействия составляющих их частиц с растворителем. Ионная пара поляризует среду, создавая вокруг себя некоторую среднюю поляризацию, пропорциональную электрическому полю ионной пары, отвечающему распределению заряда внутри этой пары. В приближении линейной среды взаимодействие реагентов с растворителем описывают энергией V_j взаимодействия электрического поля \vec{D} ионной пары с поляризацией среды $\vec{P}(\vec{r})$. Потенциальная энергия растворителя в этом случае представляет собой сумму потенциальных энергий эффективных осцилляторов, колеблющихся около положений равновесия, смещенных относительно таковых для чистого растворителя. Энергии сольватации ионных пар зависят от суммы энергий сольватации реагентов, каждая из которых может быть представлена соотношением

$$E^i = -(1/8\pi) \cdot [1/(2\pi)^3] \int dk \cdot (1 - [1/\epsilon_s(\vec{k})]) \cdot |\vec{D}(\vec{k})|^2, \quad (14.9)$$

где $\epsilon_s(\vec{k})$ — статическая диэлектрическая проницаемость. Это выражение описывает электростатическую энергию сольватации иона с учетом пространственной дисперсии диэлектрической проница-

¹ Это так называемый эффект диэлектрического насыщения.

емости. Если полагать, что ϵ_s не зависит от \vec{k} , то из (14.9) следует известная формула Борна для энергии сольватации

$$E^i = -(1/8\pi)(1 - 1/\epsilon_s) \int [\vec{D}(\vec{r})]^2 d\vec{r}. \quad (14.10)$$

14.7. Перенос электрона

Поверхность потенциальной энергии растворителя в присутствии ионов представляют в форме параболоидов вращения (рис. 14.2), а ППЭ превращения U_{if} — в виде пересекающихся параболоидов согласно соотношению

$$U_{if}^1 = U_{if}^z + U_s^{if} + I_{if}, \quad (14.11)$$

где индекс i относится к исходной, а f — к финальной системе, первый член отвечает ППЭ реагентов и продуктов реакции, второй — ППЭ растворителя в присутствии реагентов, а третий показывает значения энергии в минимумах поверхностей потенциальной энергии.

Если приводящая к переходу сила взаимодействия ионов не очень велика, для запуска реакции приемлема флуктуация растворителя. Соответствующие ППЭ и путь реакции показаны на рис. 14.2, причем — исходный (i) и конечный (f) параболоиды различаются положением точек минимума, энергиями и частотами; сами параболоиды описываются уравнением

$$U_j = \frac{1}{2} \sum_{\sigma=1}^N \hbar \omega^j (q^j - q_{0j}^j) + I_j, \quad (14.12)$$

где N — число колебательных степеней свободы, участвующих в реакции; q — безразмерная координата (координата реакции); σ — фактор туннелирования.

Если колебания по степеням свободы происходят с низкими частотами и при этом

$$\hbar \omega^i, \hbar \omega^f \ll k_B T, \quad (14.13)$$

то считается, что система, в которой осуществляется переход электрона, непрерывно движется по ППЭ: на рис. 14.2 для этого случая стрелками обозначен путь реакции от U_i при q_{i0} до U^* при q^* и от U^* до U_f при q_{f0} (q_{j0} — соответствующие равновесные состояния, а звездочкой $*$ обозначен активационный барьер). Такая система считается классической, так как в ней кроме соблюдения условия 14.13 отсутствует еще и так называемое «просачивание» электрона под

¹ Адекватны электронным термам основного состояния.

активационным барьером ($\sigma = 0$). Разность энергий от минимума начальной поверхности U_i до седловой точки q^* считается энергией активации классической системы.

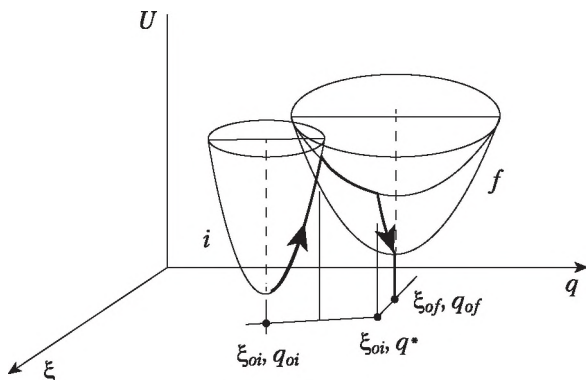


Рис. 14.2. Поверхности потенциальной энергии начального и конечного состояния как функции двух степеней свободы (q и ξ), классической и смешанной подсистем: стрелкой показан путь перехода в нормальной области

Если в системе присутствуют колебания, не удовлетворяющие условию (14.13), то считается, что они отвечают так называемым квантовым степеням свободы, а «квантовая подсистема» не зависит от «классической». При наличии квантовой подсистемы система может совершать туннельный переход. Энергия активации определяется седловой точкой q^* поверхности, описывающей потенциальную энергию «классической подсистемы». В т. н. *нормальной области* системы, когда сосуществуют и классические, и квантовые степени свободы, выполняется соотношение

$$-E_r^f < \Delta J < E_r^i, \quad (14.14)$$

где J — электронный терм; $\Delta J = J_i - J_f$; E_r — энергия реорганизации системы, представляющая собой работу, совершаемую при движении системы по ППЭ с изменением координаты от q_i до q_f и равную энергетической разности

$$E_r = \frac{1}{2} \sum_j \hbar \omega_j (q_{0i} - q_{0f})^2. \quad (14.15)$$

Для сильно экзотермических процессов ($\Delta J \ll 0$) справедливо неравенство

$$-E_r^{f, \text{полн}} < \Delta J < -E_r^f, \quad (14.16)$$

где $-E_r^{f, \text{полн}}$ — полная энергия реорганизации системы в конечном состоянии, а переход электронов осуществляется путем туннелирования.

При переносе тяжелых частиц — t — в реакциях присоединения, диссоциации и т. п. возможно изменение характера движения по каким-либо степеням свободы с классического на квантовый и наоборот. Поэтому классическая и «квантовая» подсистемы в начальном и конечном состояниях различны, а энергия активации обусловлена только энергиями реорганизации классических степеней свободы, как видно из уравнения

$$E_a = \frac{1}{2} \sum \hbar \omega^i (q^{*i} - q_{0i}^i)^2 + \frac{1}{2} \sum \hbar \omega_i^i (q_i^{*i} - q_{t0i}^i)^2. \quad (14.17)$$

В растворе перенос электрона (впрочем, как и более тяжелых частиц) происходит как бы из одной сольватной клетки в другую, причем движение этих клеток коррелировано с частицами реагентов¹.

Переход с переносом электрона, в принципе, возможен при любом расстоянии R между реагентами, но его вероятность $W_{if}(R)$ резко убывает при росте R . Поэтому рассматриваемые переходы происходят в области пространства δV (сфере реакции) около некоего расстояния R_0 при оптимальной для данного процесса взаимной ориентации реагентов. Обычно принимается, что реагенты должны многократно соприкоснуться, прежде чем произойдет взаимодействие, так как вероятность единичного «активного» соприкосновения мала. Поэтому в таких, достаточно медленных реакциях устанавливается некоторое квазиравновесное распределение частиц и справедливо условие

$$\bar{W}_{if}(R) \cdot \tau_r \ll 1,^2 \quad (14.18)$$

где τ_r — среднее время нахождения реагентов в сфере реакции, причем уравнение выполняется только при наличии множественности столкновений.

Константа скорости k , определяемая, для простоты, соотношением³

$$dC_A/dt = -kC_A \cdot C_B, \quad (14.19)$$

представляет собой просто $\bar{W}_{if}(R)$ — вероятность электронного перехода от одного реагента к другому в единицу времени, усредненную с помощью функции $f(R)$ ⁴, и записывается как

$$k = \int f(R) \bar{W}_{if}(R) dR. \quad (14.20)$$

¹ Каждый ион проводит в «заключении» примерно 10^{-9} с (время «оседлой» жизни).

² При τ_r порядка 10^{-9} с и выполнении условия (14.18) вероятность единичного «активного» столкновения $\bar{W}_{if}(R)$ составляет менее 10^{-10} .

³ В концентрационной форме.

⁴ Корреляционная функция $f(R_0)$ имеет следующий вид:

$$f(R_0) \sim \exp[-\{E_{aq}^i(R_0) - E_{aq}^i(\infty)\}/k_B T] \cdot \exp(-z_1 z_2 e^2 / R_0 k_B T),$$

где $E_{aq}^i(R_0)$ и $E_{aq}^i(\infty)$ описываются уравнением Борна 14.9 и 14.10.

Учитывая, что на больших расстояниях $\overline{W}_{if}(R) = 0$, а $f(R)$ убывает на малых расстояниях, выражение (14.20) переписывается в следующем виде:

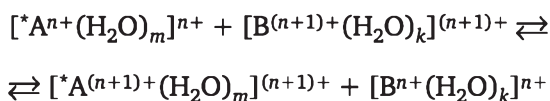
$$k \sim f(R_0) \cdot \overline{W}_{if}(R_0) \delta V. \quad (14.21)$$

В рядах однотипных процессов $A \rightarrow B$ величина $f(R)$ изменяется слабо, и ее можно принять постоянной. Она сильно зависит от геометрии реагентов и от их зарядов, но слабо — от энергетики процесса, чего нельзя сказать о вероятности $\overline{W}_{if}(R_0)$, которую энергетика и определяет. Иначе говоря, химическая природа реагента заложена в величине $\overline{W}_{if}(R_0)$.

Для реакций с переносом электрона характерны два типа процессов: реакции с изменением заряда ионов без нарушения их геометрии (происходит как бы «перезарядка» ионов: $A^z + B^z \rightleftharpoons A^{z-1} + B^{z+1}$) и реакции с изменением координационного полиэдра комплекса.

14.8. Реакции «перезарядки»

В реакциях перезарядки, например, типа



(где ион A не обязательно отличается от иона B), изменяется только электронное состояние ионов, а взаимодействие реагентов со средой описывается уравнением

$$V^{zs} = - \int \vec{P}(\vec{r}) \overline{D}_Z(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (14.22)$$

где V^{zs} — энергия взаимодействия внешнего поля с полярными молекулами среды; $d\vec{r}$ — элемент объема. Иначе говоря, начальное и конечное состояния различаются ориентацией диполей молекул растворителя по отношению к реагирующим ионам, т. е. величиной равновесной поляризации

$$\vec{P}_{0i}(\vec{r}) \neq \vec{P}_{0f}(\vec{r}). \quad (14.23)$$

В начальном и конечном состояниях энергетические состояния электронов реагентов не совпадают, а энергетический барьер система преодолевает благодаря тепловой флуктуации, во время которой (при образовании активированного комплекса) происходит выравнивание энергетики так, что в точке $q^*E_A = E_B$. При этом вблизи q^* происходит перескок электрона с A на B , флуктуация рас-

сасывается и система переходит в конечное равновесное состояние. Можно показать, что энергия реорганизации для этого случая составляет

$$E_r = \frac{1}{8} h \sum_{\vec{k}} \{1/\epsilon_0 - 1/\epsilon_s(\vec{k})\} \cdot |D_k^i - D_k^f|^2, \quad (14.24)$$

а перераспределение заряда на расстоянии R_0 (член $|D_k^i - D_k^f|$) и диэлектрические свойства растворителя сказываются, прежде всего, на энергии реорганизации. Величина же энергии активации определяется в основном энергией реорганизации и работой, затрачиваемой на сближение реагентов до расстояния R_0 . Эта работа имеет вид

$$E_i^{aq}(R_0) - E_i^{aq}(\infty) + z_1 z_2 e^2 / R_0 \approx z_1 z_2 e^2 / R_0 \cdot \epsilon_s, \quad (14.25)$$

т. е. фактически является энергией кулоновского взаимодействия ионов в растворителе, имеющем диэлектрическую проницаемость ϵ_s .

Из 14.25 видно, что энергия реорганизации системы включает два множителя, которые зависят *только* от растворителя и *только* от свойств реагирующих ионов. Здесь важно то, что в ряду однотипных окислительно-восстановительных процессов, реализующихся в одном и том же растворителе, отношение E_a для реакций переноса электрона за вычетом энергии кулоновского взаимодействия (рассчитывается по 14.25) должны быть одинаковыми, т. е. должно соблюдаться условие

$$E_{A/A}/E_{B/B} = (E_{A/A} - z_1 z_2 e^2 / \epsilon_s R_0) / (E_{B/B} - z_1 z_2 e^2 / \epsilon_s R_0) = \gamma. \quad (14.26)$$

В рамках модели Маркуса при $R_0 = 2a$ получаем: $E_r = 3Ce^2/4a$. Параметр C этого уравнения можно оценить после построения графика зависимости $\{[E_a - z_1 z_2 e^2 / R_0 \cdot \epsilon_s] / e^2 = \Phi[1/a]\}$, который должен быть постоянным при расчете E_a других однотипных процессов электронного переноса в данном растворителе.

Можно показать также, что при $A \neq B$ условие (14.26) записывается в следующем виде:

$$[E_a - 1/2\Delta J] / [E'_a - 1/2\Delta J'] \sim \gamma'. \quad (14.27)$$

Таким образом, уравнения 14.26 и 14.27 являются полезными критериями¹ однотипности соответствующих редокс-процессов.

¹ Величины k и E_a для данного типа реакций зависят не столько от величин ϵ_0 , ϵ_s , сколько от $\epsilon(\vec{k}, \omega)$, т. е. от спектра диэлектрических потерь, а в последний наибольший вклад вносит зависимость $\epsilon = \epsilon(\vec{k})$ за счет существования ближнего порядка в растворе. Поэтому рассмотренные корреляции между k или E_a и значениями ϵ_0 или ϵ_s могут в некоторых случаях не выполняться.

14.9. Реакции с изменением координационной сферы комплекса

В рассматриваемых реакциях меняются не только состояния удаленных от ионов комплекса молекул растворителя, но и состояние частиц внутри координационной сферы центрального атома комплекса. В процессах такого типа *система преодолевает активационный барьер за счет флуктуаций среды и за счет осцилляции связей центрального иона лиганд-комплекса*. Вероятность перехода в этом случае зависит от полной энергии реорганизации E' , которая является аддитивной суммой энергии реорганизации собственно растворителя и комплекса $\langle E_r + E_r^{\text{комп}} \rangle$.

$$W_{if} = 1/h |V_{if}|^2 [4\pi/E'k_B T]^{1/2} \exp\{-[E' + \Delta J]^2/4E'k_B T\}. \quad (14.28)$$

Очевидно, что энергия E' больше E_r для рассмотренного выше случая и при изменении структуры комплекса в ходе процесса возрастает энергия активации.

Вероятность электронного перехода (скорость реакции) обусловлена энергиями (а) возбуждения (E_n) и (б) перекрывания орбиталей (ψ_j) реагентов и продуктов реакции согласно уравнению

$$W_{if} \approx \sum_n \exp\{-E_n/k_B T \cdot |\langle \psi_f | \psi_i \rangle|^2\}. \quad (14.29)$$

Энергии возбуждения прямо коррелируют с величинами интегралов перекрывания, а вероятность возбуждения состояний экспоненциально падает с ростом E_n . В любом случае основной вклад в вероятность вносит уровень E^* , а его положение E^* на ППЭ, отвечающей переходу электрона, задает характер перехода. Если E^* лежит выше точки $U(q^*)$, то говорят о *классическом* переходе. В альтернативном случае его считают *квантовым*. Все это определяет характер и внешние проявления переноса электрона.

Если преобладает фактор перекрывания, то имеет место *квантовый переход* (при нем изменяются *квантовые степени свободы*) с перескоком электрона от А к В с одновременным подбарьерным переходом, сопровождающимся изменением длины связи А—С внутри комплекса. Если же доминирует перекрывание, то переход протекает надбарьерно и в реакции происходит *изменение классических степеней свободы*, при котором образуется активированный комплекс с увеличенной длиной связи А—С в комплексе; в нем происходит перескок электрона от А к В с последующим дальнейшим ростом расстояния А—С до равновесного для новой конфигурации.

В обоих случаях диполи среды подстраиваются под начальную, промежуточную и конечные состояния комплексов, причем поворот диполей можно описать соответствующими векторами поляри-

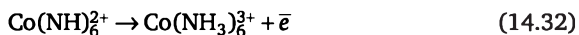
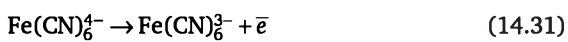
зации. Поскольку в обоих случаях одним из действующих факторов, запускающих реакцию, является флуктуация в растворителе, поляризация среды оказывает прямое влияние на результат. Во всяком случае в классическом переходе, происходящем в области пересечения термов $U_i(R)$ и $U_f(R)$, именно за счет флуктуации растворителя система перемещается в переходное состояние с уже описанным изменением межъядерных расстояний в комплексе.

Многие изменения внутренней координационной сферы комплекса в ходе реакции могут приводить к уменьшению скорости реакции по сравнению с процессами без такого изменения. Условие, при соблюдении которого изменения в координационной сфере в ходе реакции существенно не влияют на энергию активации, записывается в следующей форме:

$$h\omega_l > k_B T. \quad (14.30)$$

При этом в выражении для вероятности превращения появляется лишь малый нетемпературный множитель неактивационной природы, что почти не сказывается на скорости.

Иллюстрацией к изложенному является, например, тот факт, что в процессах



энергия активации превращения аммиакатов оказывается больше таковой для цианидных комплексов. Хотя энергия кулоновского отталкивания в аммиачных комплексах и меньше, чем в цианидных, но длины связей центральный атом — лиганд в ближней координационной сфере для ферро/феррицианидов примерно одинаковы, а для аммиакатов резко различаются. Этот фактор при прочих равных условиях (имеются в виду, в том числе, симметрия координационного полиэдра, которая в обеих реакциях не изменяется) вызывает понижение скорости процесса 14.32 по сравнению с 14.31 (E_a 14.32 > E_a 14.31).

Таким образом, скорость обмена электронами определяется различными причинами. Их можно классифицировать с помощью факторов, во-первых, определяющих процессы флуктуации растворителя, а при наличии в нем многоатомных ионов — и флуктуаций связей в этом ионе, и, во-вторых, обуславливающих свойства активационного барьера. Очевидно, что для протекания реакции с участием сложных ионов необходимым условием является наличие резонанса между внутри ионными флуктуациями и осцилляциями среды, т. е. корреляция между движением диполей вещества и растворителя.

Всего можно насчитать шесть групп факторов, влияющих на скорость химических реакций. Это:

1) факторы, зависящие от растворителя (в т. ч. способность растворителя к поляризации, наличие определенных частот колебаний связей, способность растворителя задавать определенную микроструктуру, размеры клеток и т. п.);

2) факторы, связанные с химической природой реагентов (в т. ч. наличие диполей в ионах, определяющие сольватационные эффекты, радиусы пространственных корреляций, способность к изменению микроструктуры, к переориентации диполей, зарядовые состояния, размеры ионов и т. п.);

3) факторы, зависящие от соответствия геометрии ионов/реагентов и растворителя (в т. ч. размеры ионов и их заряды);

4) факторы, связанные с кулоновским взаимодействием реагентов, ионов в растворе (в т. ч. размеры ионов, зарядовые состояния, энергии реорганизации, радиусы корреляции, эффекты сольватации, напряженность электрического поля и т. п.);

5) факторы, связанные с типом перехода — адиабатическим и неадиабатическим и, наконец, туннелированием;

6) факторы, зависящие от параметров состояния (температура, давление, концентрации).

Все перечисленное определяет величины констант скорости (или вероятность перехода), а следовательно, и значения предэкспонент и энергии активации. Дальнейшая конкретизация факторов невозможна из-за того, что действуют они одновременно и взаимосвязаны. В еще большей мере сказанное относится к реакциям с участием поверхности раздела фаз, в первую очередь к процессам с участием твердых тел.

14.10. О механизмах гетерогенных реакций

Реакционная способность твердых тел в существенной степени обязана относительной неподвижности ионов или молекул в решетках твердого реагента или твердых продуктов. Химическое превращение происходит в ограниченной зоне твердого тела с повышенной реакционной способностью (ее называют *реакционной границей раздела фаз* — РГРФ), а при участии в реакции нескольких реагентов твердые продукты могут образовывать слой, затрудняющий дальнейшее протекание реакции.

РГРФ можно представить себе как физическую поверхность раздела реагент — продукт, причем РГРФ обычно считается зона ограниченной толщины, равной нескольким постоянным решетки по обе стороны от поверхности контакта реагентов, причем ее можно рассматривать как сложный дефект кристалла, частично охватывающий реагенты.

Характерной чертой химических превращений, протекающих в твердых телах, также является гетерогенность, вызывающая необходимость рассмотрения числа и локального пространственного распределения частиц, участвующих в химическом превращении, а не их общего числа.

Реакционная способность твердого вещества обычно обусловлена двумя факторами — объемным и, главным образом, поверхностным. Объемный фактор значим только тогда, когда в объеме твердого реагента при определенных условиях (например, при повышении температуры) возникают ощутимые потоки точечных дефектов, вызывающие перестройку структуры (например, за счет катастрофического превышения амплитуд колебаний атомов или ионов, расположенных в узлах решетки) и ослабление сил, удерживающих решетку от деформации. В этом случае вероятность протекания реакции максимальна в областях локального искажения. В то же время, на поверхности кристалла существуют некомпенсированные силы, отличающие поверхность от объема, и то же повышение температуры может способствовать появлению доминирующего эффекта аномальной реакционной способности. Этому в громадной мере способствуют неровности поверхности — острия, ребра и прочие поверхностные дефекты, на которых обычно локализуются точки «реакционной» активности твердого тела.

Как правило, реакция начинается на поверхности с последующим образованием зоны преимущественного протекания реакции, которая по мере развития процесса продвигается в объем исходного материала. Считается, что реакция протекает исключительно на РГРФ реагент — продукт, где наиболее благоприятны условия для протекания химического превращения. Кинетические характеристики суммарного процесса определяются скоростью продвижения РГРФ и изменением ее эффективной площади в зависимости от времени.

В связи с продвижением РГРФ важным является понятие о зародышеобразовании как процессе формирования и продвижения этой границы. Первичный или докритический зародыш, образовавшийся в локальной области кристалла одного из реагентов, чаще всего на поверхности или на дефектах и состоящий лишь из нескольких атомов, неустойчив из-за чрезмерно большого отношения величины его поверхности к объему. Он может вырасти лишь при наличии к нему транспорта вещества, а законы его роста подобны таковым для роста кристаллов при кристаллизации из жидкой фазы, что предполагает первоначальное образование большого числа таких зародышей, которые затем либо растут, либо гибнут при наличии или затруднении массопереноса, соответственно. Продвижение РГРФ и развитие процесса зародышеобразования определяет скорость гетерогенной реакции.

Считается, что (1) скорость гетерогенной реакции пропорциональна величине эффективной площади РГРФ; (2) в изотропном

реагенте скорость продвижения РГРФ в изотермических условиях постоянна; (3) в большинстве гетерогенных реакций температурная зависимость константы скорости описывается уравнением Аррениуса; (4) если в реакции образуется слой продукта, препятствующий прямому контакту между реагентами, то суммарная скорость процесса контролируется диффузией реагентов через указанный слой и (5) скорость реакции твердого тела с газом или жидкостью зависит от концентрации последних.

Следствием принятого определения зародышеобразования является влияние распределения по размерам частиц реагентов и их формы на скорость продвижения РГРФ или на скорость процесса в целом. Это почти очевидно, так как существует различие в геометрии формирования и последующего продвижения РГРФ для частиц различных размеров.

Отметим еще важные особенности гетерогенных процессов.

Во-первых, не всегда можно доказать, что в непосредственной близости от РГРФ вообще отсутствуют эффекты плавления из-за высокой подвижности составных частей реагентов на их поверхности по сравнению с объемом и с невозможностью проведения границы между повышенной свободой движения на поверхности и появлением тонкого (двумерного) слоя жидкости.

Во-вторых, в гетерогенных процессах обычным является *неравномерность распределения температуры внутри реагентов, т. е.* всегда присутствует температурный градиент, величина которого обусловлена тепло- и температуропроводностью твердых тел. Особенно велик этот градиент в экзотермических реакциях, когда разность между температурой реактора и локальной температурой внутри образца может достигать большой величины. Этот градиент проявляется тем сильнее, чем выше температура, чем больше масса реагентов и чем больше скорость нагревания реагентов (если процесс проводится в неизотермических условиях). Следствием этого является существование в разных частях объема твердого реагента разного числа и типа дефектов и, следовательно, различной реакционной способности.

В-третьих, параметры уравнения Аррениуса — *частотный фактор А, константы скорости и энергии активации*, определяемые для гетерогенных систем, оказываются лишь эффективными и не имеют особого физического смысла. Поэтому даже сравнение указанных параметров, определенных для одного и того же процесса, но в разных экспериментальных условиях (имеются в виду различия в геометрии реакторов, гранулометрического распределения частиц по размерам и проч.), признается некорректным¹.

¹ Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М. : Мир, 1972 ; Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. М. : Мир, 1976.

Сказанное выше позволяет полагать, что для гетерогенных реакций сам термин «механизм химической реакции» имеет совершенно другой смысл по сравнению с таковым для реакций в гомогенных средах. Действительно, о механизме реакции обычно судят по кинетическим параметрам: порядку реакции, константам скорости и энергиям активации. В гетерогенном случае эти величины зависят как от геометрии реактора, в котором проводится исследование соответствующей кинетики, так и от множества других факторов, связанных с собственно химическим превращением лишь косвенно — с процессами продвижения РГРФ, с тепло- и массопереносом и их градиентами, распределением частиц по размерам¹, формой этих частиц, с коэффициентами диффузии, а также с дефектами разной природы. Все эти факторы действуют одновременно и по отдельности учесть их влияние на скорость практически невозможно. Поэтому для гетерогенных процессов под механизмом необходимо понимать совокупность указанных факторов, не выделяя особо так называемую «химическую стадию», тем более, что ее очень часто даже локализовать представляется затруднительным. Иными словами, под механизмом гетерогенной реакции следует понимать описание процессов зародышеобразования для конкретного уравнения массового баланса.

14.10.1. Классификация гетерогенных химических реакций²

Гетерогенные химические реакции классифицируют по типу взаимодействия: твердое тело — газ, твердое тело — жидкость, твердое тело — твердое тело, разложение твердого тела. Механизмы же этих взаимодействий обусловлены процессами образования зародышей новой фазы.

Действительно, в реакции *твердое тело — газ* скорость обычно контролируется продвижением РГРФ или диффузией, наличием тормозящего реакцию промежуточного слоя, а также геометрией зародышей. В реакции *твердое тело — жидкость*, дополнительно к перечисленным, может действовать фактор диффузии в жидкости, когда тормозящий слой (например, плотная пленка на поверхности твердой частицы) не образуется.

В реакции *между твердыми телами* (в этом случае говорят о *твердофазных реакциях*) реакцию тормозит обычно неподвижность реагентов и образование твердых продуктов в области РГРФ.

¹ Ярким примером влияния размеров на состав продуктов является тот факт, что при термоллизе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_3$ мелкого порошка (размером 0,1—1 мкм) и кристаллов (диаметром в 0,5 см) образуются разные продукты: $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2$ — в первом и CoN — во втором случаях [Joyner T. B. // J. Phys. Chem. 1963. V. 43. P. 1495]. Разветвление пути реакции может быть связано, правда, с разницей в методиках получения этих данных.

² Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983.

При разложении твердых тел обычен диффузионный и геометрический контроль, а также могут оказывать влияние посторонние эффекты — агломерация, плавление, сублимация, рекристаллизация, изомеризация и т. п. Отметим, что перечисленные посторонние эффекты могут вмешиваться и в протекание реакций других типов.

Скорость гетерогенных процессов (М. Браун и др.) могут контролировать:

- химическая реакция на продвигающейся РГРФ (следует за стадией зародышеобразования);
- химическая реакция на неподвижной границе раздела фаз (следует за диффузией соответствующих элементов к этой границе);
- диффузия реагентов (в гомогенной фазе или через затрудняющий слой продукта) к РГРФ, где химическая стадия достаточно быстро реализуется.

Роль диффузии обычно возрастает с увеличением скорости реакции в следующей последовательности: газ, жидкость и твердое тело, а также иногда с увеличением степени превращения α , размера частиц и т. д. Контролирующие факторы в ходе реакции могут изменяться.

Реакции типа твердое тело — газ и твердое тело — жидкость. Скорость взаимодействия газа с твердым телом определяется, главным образом, доступом газообразного партнера к поверхности твердого реагента и поведением на этой поверхности продукта реакции. Если продукт образует плотный слой, препятствующий доступу реагента, то наблюдается характерное замедление реакции, а скорость контролируется диффузией через растущий слой¹. При взаимодействии с жидким реагентом (раствором) массоперенос реагента в гомогенной фазе к РГРФ или отвод от нее продуктов реакции часто является лимитирующей стадией.

*Твердофазные реакции*². В этом случае обычно обсуждается образование слоев продукта при относительной неподвижности, по крайней мере, одного из реагентов. Процессы проходят при повышенной температуре, и процесс зародышеобразования завершается образованием продукта, покрывающего поверхность реагента. Дальнейшее протекание реакции контролируется диффузией.

В твердофазных реакциях определяющую роль играют дефекты решетки³. Их можно классифицировать на дефекты (1) электрон-

¹ Теория таких реакций разработана на примере процессов окисления металлов. В этом случае важную роль играют дефекты кристаллической решетки.

² Фундаментальное учебное пособие по твердофазным реакциям: Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. М. : Химия, 1978.

³ Подробно вопрос о дефектах обсуждается в превосходной, хотя и старой, монографии: Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов / пер. с англ. под ред. О. М. Полторака. М. : Мир, 1969.

ные; (2) локализованные вблизи малого числа узлов решетки и на (3) протяженные. К первым обычно относят:

- колебания атомов вблизи собственных позиций (фононы);
- комбинации электрона и положительно заряженной дырки (экситоны);
- электроны и положительно заряженные дырки.

Ко второму типу дефектов относят:

- точечные дефекты (Френкеля, Шоттки, вакантные узлы решетки, антиструктурные дефекты);
- эффекты нестехиометрии (при наличии избытка одной из структурных составляющих);
- примеси.

К протяженным дефектам относят:

- дислокации (краевые, винтовые, скольжения);
- поверхности;
- ребра, углы ступеньки и т. д.

Более сложные дефекты обычно сводятся к различным комбинациям простейших типов.

Основными считаются следующие группы реакций:

- разложение твердого тела, катализируемое твердым телом;
- образование бинарных соединений ($A + B \rightarrow AB$);
- образование соединений с выделением газообразных продуктов: $A + C \rightarrow AD + E_g$;
- другие реакции, в том числе реакции координационных соединений.

В реакциях твердых тел, характеризующихся кристаллической решеткой со строго определенным и периодически повторяющимся расположением атомов, считается, что механизм, по крайней мере, высокотемпературных реакций, включает в себя в качестве основных стадий образование и движение по этому кристаллу структурных дефектов разного типа. Этот процесс запускается тепловыми колебаниями атомов, средняя амплитуда колебаний которых даже при высокой температуре мала. Однако, несмотря на это, из-за флуктуации энергии в кристалле всегда существуют атомы, амплитуды колебаний которых настолько велики, что они способны покинуть регулярные позиции в узлах решетки и переместиться в междоузлия (*разупорядочение по Френкелю*) или на поверхность кристалла (*разупорядочение по Шоттки*). Считается, что за счет такого перемещения возникают дефекты (вакансии и внедренные атомы), причем образование таких *точечных дефектов* при $T > 0,0$ К предотвратить невозможно теоретически. В стехиометрических немолекулярных соединениях сосуществуют дефекты нескольких типов, тогда как в нестехиометрических возможно преобладание одного типа атомных дефектов над другими. В целом атомное разупорядочение чаще

всего приводит к электронному разупорядочению с образованием свободных или локализованных электронов и дырок.

Разложение твердых тел. По Болдыреву, эти процессы классифицируются на две группы по типу процессов, протекающих в начальной стадии реакции, когда происходит разрыв связи без переноса электрона (1) и с переносом такового (2). В первом случае обращается внимание на обратимость процесса, а во втором — на место, где происходит перенос электрона — внутри анионной или катионной подрешетки, а также на возможность образования промежуточных радикалов.

14.10.2. Специфика координационных соединений

Сказанное, безусловно, справедливо и в отношении к координационным соединениям.

Применение принципов гетерогенной кинетики к изучению реакций таких соединений уже достаточно давно обсуждалось в обзоре Е. Болдыревой¹. Из этой работы, в частности, следует, что для координационных соединений важное значение имеет область локализации изучаемого превращения в кристалле и на РГРФ. Кроме того, необходимо с осторожностью подходить к привычному понятию «переходного состояния», так как в твердом теле корректнее говорить о кооперативном взаимодействии ионов (атомных фрагментов) и различных дефектов структуры, которые, безусловно, влияют на реакционную способность и на вид «переходного состояния».

Реакционную способность координационных соединений можно рассматривать по разным критериям, хотя во всех случаях следует принимать во внимание, в общем, невысокие температуры, характерные для процессов взаимодействия (чаще всего ниже 100 °С) и разложения кристаллических комплексных соединений (обычно ниже, либо намного ниже 400—500 °С). Это, в частности, диктует наличие относительно небольшого числа дефектов разного типа². Классификацию можно провести, во-первых, по типу структуры (каркасная, слоистая и островная). Во-вторых, по прочности кристаллической решетки и типу связи между фрагментами структуры.

С точки зрения реакционной способности, полагая, что она связана с концентрацией дефектов, важным фактором является энергия решетки или наличие кулоновской компоненты в связи металл — лиганд: чем выше кулоновская энергия, определяемая по циклу Борна — Габера, тем ниже концентрация дефектов (или носителей электричества). Отметим, однако, что для координационных и ком-

¹ Болдырева Е. В. // Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим. 1982. Вып. 5 (12). С. 18—26.

² Концентрация дефектов Шоттки в неполярных кристаллах типа германия или кремния составляет порядка 10^{-6} — 10^{-7} ат. долей при $T \sim 350^\circ$. Сведения для координационных соединений отсутствуют.

плексных соединений эти концентрации не оценивались. Поэтому более практичной является классификация по типу структуры.

Например, в KMnO_4 — типичном ионном кристалле, построенном по островному типу — существуют довольно сильные электростатические силы, действующие между ионами K^+ и MnO_4^- . Они обусловлены относительно небольшими размерами аниона и высоким формальным зарядом марганца. Энергия решетки в этом случае весьма значительна, что обусловлено большой величиной суммы семи потенциалов ионизации, входящих в цикл Борна — Габера.

Для большинства комплексных соединений, особенно с большими органическими лигандами, характерно островное строение. В них наблюдаются практически изолированные фрагменты структуры — в спектроскопическом смысле, т. е. в этом случае структуры колебательных спектров твердых тел и изолированных фрагментов в растворе — совпадают. При этом в области того или иного фундаментального колебания в колебательном спектре (например, спектре комбинационного рассеяния) могут появляться сателлиты, отражающие влияние твердой фазы из-за понижения локальной сайт-симметрии по сравнению с растворами¹. Подобное явление характерно, например, для комплексных гексахлороцератов состава M_2CeCl_6 , гексахлороплатинатов M_2PtCl_6 и гексахлороуранатов M_2UCl_6 ².

В типичном β -дикетонате на примере комплекса лантана $\text{La}(\text{OH}_2)_4\text{AH}$, структура которого показана на рис. 6.4, центральный атом связан не только с атомами кислорода и азота, но и с молекулами воды, причем основной каркас является достаточно жестким формированием.

Сказанное предполагает наличие определенной специфики координационных соединений с точки зрения реакционной способности, так как относительная изолированность крупных фрагментов структуры предполагает большую вариабельность поведения таких фрагментов, как в реакциях термоллиза, так и в других превращениях. Превращения в каркасных (впрочем, как и в слоистых) соединениях, в первую очередь, можно связать с наличием и типом дефектов структуры, а также с эффектами нестехиометрии. В соединениях островного типа, а, тем более, при наличии в них объемных лигандов, дефекты играют лишь подчиненную роль из-за большего свободного объема в структуре. Это можно связать с меньшей

¹ См., например, пособие: Юрченко Э. Н., Кустова Г. Н., Бацанов С. С. Колебательные спектры неорганических соединений. Наука, СО АН, 1981.

² Brandt A., Kiselev Yu. M., Martynenko L. I. // Z. anorg. allgem. chem. 1981. В. 474. S. 233; Брандт А., Киселев Ю. М., Мартыненко Л. И. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. С. 2803.

характерностью разупорядочения (по Френкелю или Шоттки) из-за наличия более прочных связей внутри комплекса сравнительно с таковыми между комплексными фрагментами. Поэтому при рассмотрении реакционной способности рассматриваемых соединений их можно разделить на два типа.

К первому отнесем преимущественно ионные кристаллы (хлориды металлов, перманганаты, хроматы, нитраты, сульфаты и т. п.), а также соединения, которые можно рассматривать с точки зрения плотнейших упаковок (например, со структурами шпинели AB_2O_4 , перовскита ABO_3 и им подобные). Классификационный признак — достаточно прочные связи, обуславливающие возможность сохранения целостности общих мотивов структуры при образовании точечных или протяженных дефектов.

Ко второму типу отнесем соединения с крупными органическими лигандами с «рыхлой» структурой, которая, в общем, допускает лишь локальное нарушение общей последовательности построения этой структуры.

В качестве иллюстрации можно взять кинетические исследования реакций дегидратации кристаллогидратов β -дикетонатов, изучение комплексных аквоаммиакатов типа $[Co(NH_3)_4(OH)(H_2O)]X_2$, аммиакатов $[Cr(NH_3)_6]X_3$ с разными X, пиридиновых комплексов типа NiL_4Cl_2 , соединений с этилендиамином типа $[Co(en)_3]X_3$ и другими полидентатными лигандами. Обращаем внимание, что в данном случае влияние дефектов и других несовершенств обычно не привлекает достаточного внимания исследователей. Вовсе не исключено, что это определяется не столько методическими недостатками соответствующих работ, сколько невысокой значимостью этих эффектов на фоне получаемых макрохарактеристик — формальных констант скорости и энергий активации.

В целом необходимо констатировать, что процессы взаимодействия в системах твердое тело — газ, твердое тело — жидкость для комплексных и координационных соединений описаны слабо, а, если они и встречаются в литературе, то идет речь обычно о качественном представлении соответствующих реакций.

14.10.3. Реакции термического разложения

Наибольшее число кинетических данных известно для твердофазных реакций (эти реакции подробно описаны в пособии Ю. Д. Третьякова¹ и здесь не рассматриваются) либо для реакций термического разложения. При этом с точки зрения механизмов термическое разложение относительно изучено для веществ, в особенности достаточно легко образующих крупные кристаллы.

Одним из них является $KMnO_4$, относящийся к ионным кристаллам.

¹ Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. М. : Химия, 1978.

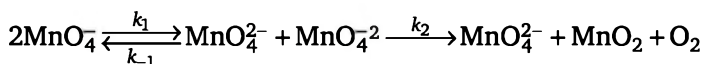
Как показали еще Праут и Томпкинс (1944), разложение KMnO_4 начинается на дефектах кристаллов, типа краевых дислокаций, где энергия активации разложения аниона относительно низка. Образовавшийся на поверхности продукт вызывает микронапряжения, способствующие растрескиванию кристаллов исходного реагента (можно рассматривать как твердотельный аналог «ветвления цепей»), причем самодиспергирование заканчивается при степени превращения $\alpha \sim 0,3$. Известны эффекты старения и предварительной обработки кристаллов, проявляющиеся в изменении формальных констант скорости, энергий активации, а также в изменении законов разложения: они описываются разными уравнениями:

$$\lg[\alpha/(1 - \alpha)] = kt + c \text{ (уравнение Праута — Томпкинса);}$$

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = k(t - t_0) \text{ (уравнение Колмогорова — Ерофеева, } n = 2^1);$$

$$\alpha = k^n(t - t_0)^n \text{ (степенной закон).}$$

В KMnO_4 происходит перенос электрона по анионной подрешетке, а ионы MnO_4^- объединяются в димеры и более крупные ассоциаты. Это сказывается на скорости разложения, которое протекает по суммарной схеме



Кинетическое уравнение (по Болдыреву) имеет вид

$$d\alpha/dt = (k_1 k_2 [\text{MnO}_4^-]) / (k_{-1} [\text{MnO}_4^{2-}] + k_2)$$

причем концентрацию иона MnO_4^- относят к единице площади РГРФ, а концентрацию иона MnO_4^{2-} — к числу электронов проводимости. Структурные дефекты могут обуславливать и тот известный факт, что уже при получении кристаллов KMnO_4 в них существует ощутимое (по крайней мере, методом ЭПР) количество кластеров, содержащих ионы MnO_4^{2-3} . Катализируют разложение разнообразные добавки. Кристаллы чувствительны к облучению УФ, рентгеновским и γ -излучением, что понятно, так как они могут генерировать ионы MnO_4^{2-} пусть даже и в небольших количествах.

¹ Здесь $n = \beta + \lambda$, где β — число стадий зародышеобразования, λ — число направлений эффективного роста зародышей.

² Существование этого соединения невозможно, хотя В. В. Болдырев его и постулирует. По-видимому, здесь следует рассматривать в качестве интермедиата описанное в литературе двойное соединение, содержащее одновременно ионы MnO_4^- и MnO_4^{2-} .

³ Аналогичные кластеры известны и для других объектов. Недавно, например, они были обнаружены в твердых вольфраматах щелочных металлов, образующихся при взаимодействии $\text{M}'\text{O}_2$ с WO_3 при нагревании до умеренных температур (см. Koksharov Yu. A., Avdey A. V., Dolgenko V. D., Kiselev Yu. M. // Mendelev Comm. 2005. V. 15. № 2. P. 77).

В последние годы множатся сведения о термическом разложении комплексных соединений второго типа с достаточно «рыхлой» структурой. К сожалению, их кинетической интерпретации либо не проводится, либо делаются умозрительные заключения, как о механизмах термолитиза, так и о соответствующих переходных состояниях. Типичным здесь является обзор Ю. Н. Шевченко (1990), в котором обсуждается связь между строением и свойствами кристаллических комплексных солей и стехиометрией твердофазных реакций замещения лигандов, а также механизм термической *цис-транс*-изомеризации тетрааминных комплексов хрома (III) и кобальта (III)¹ по данным термоаналитических экспериментов (это преимущественно результаты неизотермических опытов). Механизмы термического разложения указанных комплексов трактуются с точки зрения энергетики (для комплексных соединений это типичный подход) с опорой на расчеты по циклу Борна — Габера. В этой работе также обсуждаются результаты определения массового баланса реакций термолитиза солей типа $[M(Am)_4X_2]X$, где $M \equiv Cr^{3+}, Co^{3+}$; $Am \equiv NH_2CH_3, 1/2en, 1/2pn, 1/2tn$, линейных тетрааминов 2,3,2-*tet* и др.; $X \equiv Cl^-, Br^-, C_2B_9H_{11}^{2-}$ и др., наличие или отсутствие изомеризации, а также образование изомеров.

Работы Шевченко интересны другим. В них сделана попытка выяснения роли кристаллической решетки в реакциях замещения лигандов на примере аминных комплексов хрома (III). Автором синтезированы твердые пористые вещества, представляющие собой аморфные органосилоксановые матрицы, внутри которых располагаются комплексы хрома. Были выделены и идентифицированы: 1) $[CrO_{1.5}(en)_2(O_{1.5}SiCH_3)_x]$, где $x = 117$ [I]; 2) $[CrO_{1.5}(NH_2CH_2CH_3)_3(O_{1.5}SiCH_3)_x]_n$, где $x = 72$ [II] и 96 [III]. В этих соединениях комплексы располагаются в полостях, образуемых органосилоксаном (рис. 14.3). В таких матрицах кристаллическая решетка отсутствует, а комплексы включения рассредоточены по объему, располагаясь в полостях, образуемых тетраэдрами $RSiO_{1.5}$, где $R \equiv CH_3, C_2H_5$ или другой органический радикал. От кристаллов эти соединения отличаются переменным составом, а от растворов — низкой подвижностью встроенных групп.

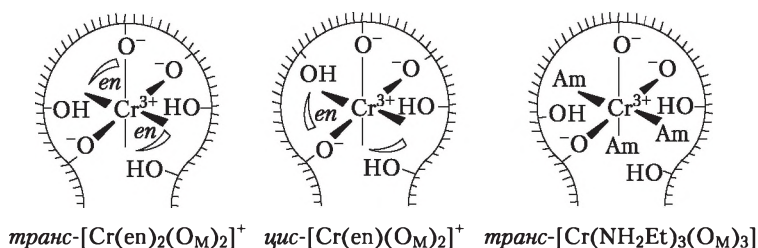
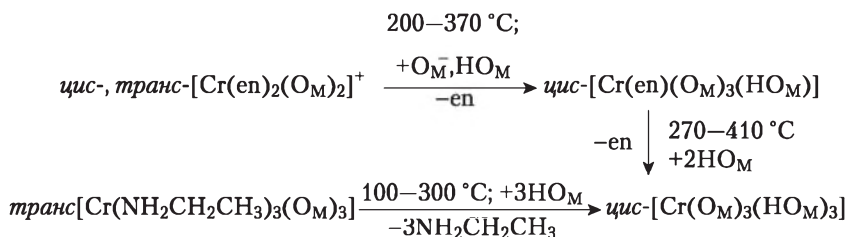


Рис. 14.3. Схема расположения комплексов внутри кремнийорганической матрицы

¹ Шевченко Ю. / в сб. Термический анализ неорганических и органических материалов. Кишинев : Штиинца, 1990. С. 110.

На основании опытов по изотермическому разложению установлено, что в интервале 200—500 °С, например, соединение I диссоциирует в две стадии, последовательно отщепляя на каждой стадии молекулу этилендиамина. Превращения характеризуются следующими уравнениями массового баланса:



где O_M — донорный атом кислорода матрицы, несущий отрицательный заряд; HO_M — гидроксильная группа матрицы.

Для процессов в матрице из-за отсутствия межфазных границ замещение лигандов в соединениях I, II, III протекает по механизму случайного образования зародышей и описывается уравнением $f(\alpha) = (1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$ (уравнение Аврами). Реакция распространяется в трех направлениях ($0,06 \leq \alpha \leq 0,50$; изотермические эксперименты, кинетические характеристики рассчитаны из кривых газовой выделения). Напротив, кристаллические хлоропентакис (этиламин) хром (III) хлорид и *трис*-(этилендиамин) хром (III) бромид разлагаются по закону $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{2/3}$, соответствующему диффузионно-контролируемой реакции в модели сжимающейся сферы ($0,06 \leq \alpha \leq 0,50$).

Отмеченные различия, безусловно, связаны с наличием определенной степени свободы для движения комплекса металла в полости матрицы. Это радикально изменяет энергетику реакции и позволяет предполагать ассоциативный характер процесса замещения лигандов в матрице.

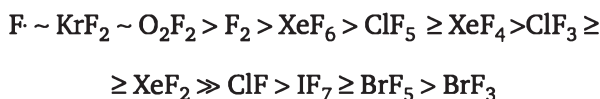
В целом установление детальных механизмов термического разложения координационных соединений представляет определенные затруднения, которые носят, прежде всего, идеологический характер. Еще большие трудности возникают при исследовании реакций твердых тел других типов. Следствием этого часто является феноменологический характер наблюдаемых зависимостей количества прореагировавшего вещества от времени. Расчетные скорости превращений обычно трудно сравнивать непосредственно, особенно если процессы изучались в различных условиях эксперимента и в аппаратуре с различной геометрией реакционного пространства. Поэтому на первом этапе помимо стехиометрии изучаемого процесса при конкретных и воспроизводимых условиях эксперимента, включающих и размерные параметры аппаратуры,

желательно выявлять наиболее значимые факторы, замедляющие или ускоряющие процесс, а также приемы, позволяющие минимизировать их влияние. Особенно это важно в том случае, когда возникают проблемы, связанные с материалами реакторов в связи с высокой химической активностью реагентов. Последнее характерно для реакций окислительного фторирования, обзор которых был составлен в 1997 г., но не потерял актуальности до сих пор.

14.11. Реакции окислительного фторирования

В химии координационных соединений существует проблема синтеза соединений элементов, преимущественно *d*- или *f*-переходных, в высоких состояниях окисления. Синтез подобных веществ осуществляется в так называемых *реакциях окислительного фторирования*. Фториды *d*- и *f*-переходных металлов в высоких состояниях окисления получают с использованием веществ, являющихся одновременно и фторирующими агентами, и сильными окислителями — их называют *фторокислителями* (ФО).

Ряд предпочтения ФО для бинарных соединений, основанный на уточненных термодинамических данных, выглядит следующим образом¹:



В качестве ФО в *низкотемпературных реакциях* можно использовать ограниченный круг веществ. Удобным и весьма эффективным, в особенности, когда необходимо получить малоустойчивый продукт, является KrF_2 , тем более что его химия довольно полно изучена. Для широкого применения низкотемпературных методик главным ограничением является относительно низкая скорость реакций. Невысокая стабильность используемых в них окислителей не позволяет в полной мере задействовать такой мощный фактор ускорения химической реакции, каким является температура.

Фторокислителями в *высокотемпературных реакциях* выступают чаще всего F_2 , NF_x , HalF_x , XeF_x . Процессы окислительного фторирования при повышенной температуре пригодны для получения великого множества фторидов в связи с легкостью регулирования скорости синтеза за счет температуры, времени, давления и многих других факторов. Ограничения на применение соответствующих методик накладывает лишь стабильность продукта реакции: использование высокотемпературных процессов для синтеза неустой-

¹ Киселев Ю. М. // Координационная химия. 1997, Т. 23. С. 83—91.

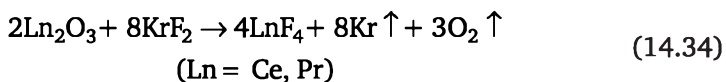
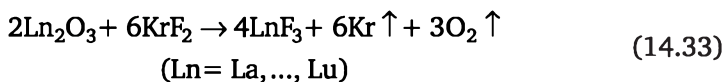
чивых при нагревании соединений зачастую невозможно. Другие особенности высокотемпературных реакций фторирования требуют особого рассмотрения.

При описании кинетической стороны реакций синтеза высших фторидов ограничиваются фиксацией затруднений кинетического плана и анализом способов их устранения или подавления.

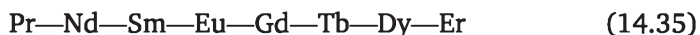
14.11.1. «Низкотемпературные» реакции

В низкотемпературных реакциях в качестве ФО использовали KrF_2 и O_2F_2 .

(1) Реакции KrF_2 с Ln_2O_3 протекают в соответствии со схемами



Процесс проходит очень медленно (в течение нескольких суток) при комнатной температуре, причем выход образующегося фторида по (14.33) (определен при фиксированном времени взаимодействия) понижается слева направо в ряду



(отметим, что при проведении процессов типа (14.33) или (14.35) в кинетически адекватных условиях выход соответствующего фторида фактически обусловлен скоростью взаимодействия).

(2) Реакция KrF_2 с LnO_2 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$) в безводном HF протекает по схеме



причем довольно медленно: для завершения процесса в случае соединений церия и празеодима требуются примерно сутки. Полное фторирование TbO_2 в тех же экспериментальных условиях проходит примерно за две-три недели. Это позволяет полагать, что скорость замещения кислорода на фтор изменяется по ряду



(3) Реакция KrF_2 с Cs_3LnF_6 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$) в отсутствие растворителя протекает при комнатной температуре по схеме

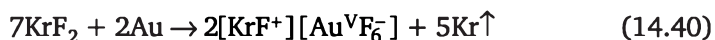


Взаимодействие проходит очень медленно. Поскольку условия проведения процесса стандартизированы (один и тот же реактор,

одинаковый способ введения ФО, одинаковые навески, близкая гранулометрия оксидов и т. д.), а выход продукта прямо коррелирует со скоростью, весьма вероятно, что кинетические барьеры возрастают в ряду

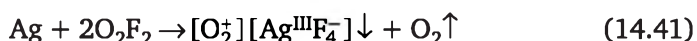


(4) Реакция KrF_2 с Au в среде безводного HF при 20 °C (В. Соколов, 1980 г.) проходит в соответствии с суммарной схемой:



Золото в присутствии KrF_2 очень быстро растворяется в HF. Растворимость соли Au(V) значительна, что способствует быстрому удалению ее с поверхности металла, в отличие от других процессов (14.33—14.34) с участием того же ФО: при фторировании производных РЗЭ продукт накапливается на поверхности твердого реагента, что существенно замедляет процесс.

(5) Реакция O_2F_2 с Ag протекает в среде ClF_5 при сильном охлаждении (температура ~ -90 °C) по схеме



причем достаточно быстро (в течение ~ 1 ч). В отсутствие жидкой фазы (ClF_5) взаимодействие резко замедляется. В отличие от предыдущего случая высокая скорость, по всей вероятности, обусловлена мощными процессами газообразования на поверхности твердого реагента (серебра), разрушающего пленки продуктов.

14.11.2. «Высокотемпературные» реакции

В реакциях с фторидами ксенона, протекающими при нагревании, проявляются, причем достаточно четко, кинетические барьеры, которые можно связать с природой металла (в случае производных РЗЭ).

(1) Реакции XeF_2 с Cs_3LnF_6 (Ln = Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Tm) протекают по схеме

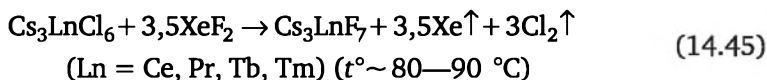
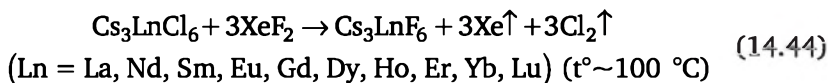


причем наиболее легко в случае Ce ($t^\circ = 115$ °C); максимальная температура фторирования (380 °C) обнаружена для Cs_3NdF_7 . Температура реакции возрастает в следующем ряду:

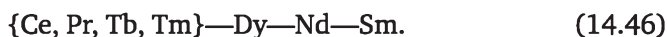


которая фактически и характеризует изменение скорости фторирования.

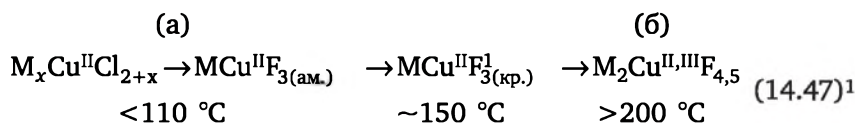
(2) Реакции XeF_2 с Cs_3LnCl_6 осуществляются по следующим уравнениям:



Важно, что температуры превращений $\text{Cs}_3\text{Ln}^{\text{III}}\text{F}_6 \rightarrow \text{Cs}_3\text{Ln}^{\text{IV}}\text{F}_7$ в процессе (14.45) для фторокомплексов, образовавшихся по уравнению (14.44), существенно ниже таковых для комплексов, синтезированных иными способами. Рост кинетических препятствий в данном случае можно представить следующим рядом:



(3) Реакция XeF_2 с $\text{M}_x\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_{2+x}$ осложнена кинетически и протекает многоступенчато по следующей суммарной схеме:



(^a)M = Na, K, Rb; (^б)M = Cs

Взаимодействие имеет экзотермический характер, причем продукты полного замещения хлора на фтор — фторокупраты (II) — спонтанно кристаллизуются. Только для фторокупратов цезия возможно дальнейшее фторирование, в результате которого получают смешанновалентные комплексы меди (содержат в элементарной ячейке одновременно $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{III})$).

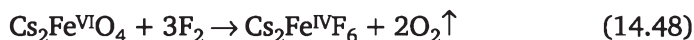
(4) Реакция XeF_2 с $\{\text{MF} + \text{AgF}_2\}$ (M = Na, K, Rb, Cs) протекает медленно с образованием $\text{MAg}^{\text{III}}\text{F}_4$ в интервале $200\text{—}250^\circ \text{C}$ (экспозиция $\sim 12\text{—}15$ ч). При мольном соотношении Cs : Ag = 2 : 1 и многократном измельчении промежуточных продуктов удается получить производное Ag(V) в виде соединения состава $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1/2}^{\text{III}}\text{Ag}_{1/2}^{\text{V}}\text{F}_6$, впервые синтезированного П. Хагенмюллером.

Отметим, что кинетические барьеры проявляются и при использовании многих других фторирующих агентов, например F_2 . Именно по этой причине распространение получили методики окислительного фторирования с помощью F_2 (или ClF_3) под повышенным давлением ФО.

Так, известны опыты Н. Бартлетта по синтезу соединений Au(V) в высокотемпературных процессах или эксперименты при давлении

¹ Диффузионно-контролируемый процесс с образованием плотных пленок продуктов характерен и для реакции $\text{CuCl}_{1,25} + \text{Cl}_2$ (Harrison L., 1971).

$F_2 \sim 500$ ат. Аналогичные реакции осуществлялись Р. Хоппе с сотр. При высоком давлении фтора (50—100 ат) и $t^\circ = 100\text{—}200$ °С нами проводилась реакция F_2 с Cs_2FeO_4 :



Процесс осложнен кинетически даже в оптимуме условий (150 °С, 100 ч). Необходимо отметить, что попытки низкотемпературного фторирования Cs_2FeO_4 с помощью атомарного фтора или KrF_2 оказались безуспешными — на поверхности твердой фазы наблюдались лишь эффекты рекомбинации атомов фтора, но никак не реакция замещения кислорода на фтор.

14.11.3. Приемы подавления кинетических барьеров

Все рассмотренные примеры относятся к двум типам гетерогенного взаимодействия: *газ — твердое тело* и *жидкость — твердое тело*, где газ и жидкость — ФО (раствор или расплав).

Имеется мало способов влияния на кинетику таких гетерогенных процессов — *варьирование температуры, времени, скорости нагревания или охлаждения* (иначе говоря, *режима термообработки*), а также *воздействие на твердый реагент и изменение его реакционной способности*. Реакции ФО в данном случае имеют серьезную специфику: перечисленные приемы работают в достаточно узких рамках, обусловленных свойствами фторидов и ФО. Главным образом, это касается таких параметров, как температура и время.

Для ФО практически значимая верхняя температурная граница составляет ~ 500 °С, причем эта величина должна рассматриваться как максимально допустимая независимо от природы окислителя. Применение более высокой температуры ограничено возможностями существующих в настоящее время материалов. Дело в том, что даже один из наиболее устойчивых к действию ФО материал — никель, хотя и медленно, но все же реагирует с ФО при нагревании, а при 500 °С — уже с высокой скоростью (причем настолько высокой, что в работе В. Леонидова удалось даже его сжечь в калориметрической бомбе). Другие же известные материалы также устойчивы к действию ФО лишь кинетически, т. е. за счет образования на поверхности материала пленок различной плотности и проницаемости для газообразных или жидких ФО. Поэтому, например, значительное увеличение длительности фторирования при повышенной температуре зачастую оказывается неприемлемым, особенно для ФО, способных разрушать эти пленки (например, XeF_n и подобные им ФО, при взаимодействии которых с материалом происходит выделение газов). Целостность материала (и соответствующего прибора) может быть частично сохранена лишь при максимальной изоляции фторируемого соединения от материала реактора, но для

этого имеется лишь ограниченный круг подходящих «изоляторов», например, флюориты, сапфир, тисонит, стеклографит.

Что касается *воздействия на твердый реагент*, то к методическим приемам здесь относятся либо механическая обработка, регулирующая размеры частиц и соответствующее гранулометрическое распределение, либо изменение предыстории твердого реагента, либо в наиболее радикальном случае — изменение природы реагента.

Механическое измельчение промежуточных продуктов часто является достаточно эффективным и позволяет осуществлять получение ряда соединений элементов в высших состояниях окисления, например фторида Ag(III,V) , соединений типа $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{Tb}^{\text{IV}}\text{F}_5)_3$. Однако при реализации таких реакций имеются определенные трудности.

Так, в приложении к ФО (к разряду таковых относятся, кстати, и высшие фториды переходных металлов) механическое воздействие допустимо лишь при условии непопадания влаги на поверхность измельчаемого вещества, что на практике оказывается чрезвычайно сложным, если не невозможным. Наличие же воды на поверхности твердых частиц ФО может коренным образом изменить течение процесса. Таких примеров много. Приведем наиболее, на наш взгляд, яркий. Так, XeF_2 с безводным, переплавленным CsCl реагирует при 120°C экзотермически с образованием CsClF_2 . При наличии же в реакционном объеме следов влаги температура взаимодействия может понизиться даже до комнатной, когда компоненты начинают реагировать уже при смешении; единственным твердым продуктом в этом случае является CsF .

Размеры частиц твердого реагента и продуктов реакции достаточно трудно контролировать, в особенности это относится к весьма гигроскопичным соединениям (а именно такие свойства характерны для большинства высших фторидов переходных металлов). Трудности практического плана связаны со сложностью создания сухой атмосферы при работе (прежде всего при измерении размеров частиц — для безжидкостных методов) или с невозможностью глубокого обезвоживания иммерсионных жидкостей (для способов с использованием жидкости, например седиментации), что помимо гидратации приводит еще и к агрегации частиц, а следовательно, и к нарушению измеряемого гранулометрического распределения.

Все эти факторы не только затрудняют строгое кинетическое исследование соответствующих реакций, но и существенно осложняют проведение синтезов. Именно поэтому необходимо уделять особое внимание стандартизации условий эксперимента, а работу проводить таким образом, чтобы добиваться строгого согласия результатов синтеза и исследования (в первую очередь это касается термической стабильности получаемых фторидов, так как она характеризует качество синтеза).

Существование перечисленных выше проблем приводит к тому, что при описании реакций с участием ФО, как правило, используют достаточно обобщенные термины типа «кинетические затруднения» или «барьеры, обусловленные природой химического элемента». Здесь «природа элемента» определяет микро- и макроскопические свойства соединений, в том числе и поверхностные энергии твердых частиц, которые сказываются на их активности в различных реакциях.

Разработке приемов воздействия на реакционную способность твердых реагентов в разных работах уделено много внимания. В частности, показано, что в реакциях окислительного фторирования учет *предыстории* позволяет понять роль неблагоприятных кинетических факторов, таких, как неактивная поверхность (при прочих равных условиях), и подбором условий удается их минимизировать.

Например, фторокомплексы Ln(III), полученные из хлоридов при температуре порядка 100 °С, как оказалось, существенно более активны по сравнению с комплексами, синтезированными высокотемпературными методами. Об этом свидетельствует заметная разница в температурах взаимодействия таких соединений с XeF₂ по схемам (14.43) и (14.44).

В идеальном варианте в реакциях синтеза желательно создавать такие условия, при которых происходит интенсивное удаление получаемого продукта с поверхности твердого реагента (например за счет высокой растворимости, как в реакции Au с KrF₂, или как при синтезе MnF₄ фторированием MnF₂ при 550 °С — (Раков Э. Г., 1990), когда MnF₄ обладает значительной летучестью). К сожалению, это не всегда удается, но если такие процессы оказываются возможными, реакции с участием ФО проходят достаточно быстро. Иллюстрацией сказанного могут служить эксперименты по синтезу CoF₄ в газовой фазе (Коробов М. В. и соавт., 1990).

Эффективный способ подавления кинетических барьеров связан с реализацией таких условий, при которых образующиеся на поверхности твердого реагента пленки продукта реакции либо изначально не являются плотными, либо могут разрушаться или отслаиваться за счет выделения газов, ускоряя процесс. Примером такого процесса является реакция (14.44) с участием XeF₂. Здесь выделяющийся в реакции Хе эффективно разрыхляет поверхностные слои (пленки) продукта, что способствует ускорению процесса. Точно так же и при взаимодействии Cs₂FeO₄ с F₂ выделяется газ (O₂), ускоряя процесс и создавая условия для образования малостабильного фторокомплекса Fe(IV).

Подходящим для подавления кинетических барьеров является и метод, регулирующий рост кристаллов продукта (если, конечно, не происходит спонтанной кристаллизации, как это наблюдается

для фторокупратов — см. схему 14.47). Условия проведения процесса должны быть такими, чтобы скорость роста кристаллов промежуточных продуктов оказывалась минимальной при достаточно высокой скорости фторирования на последующих стадиях. В качестве примера сравним реакции фторирования хлорокомплексов Ln(III) и Cu(II) с помощью XeF₂. В первом случае образуются высоко реакционноспособные фториды Ln(III), а во втором — неактивные фторидные фазы из-за кристаллизации (уже при 150 °C) фторокупрата II).

Как уже отмечалось, наиболее радикальным является способ изменения кинетики путем замены одного фторирующего агента на другой. К примеру, фторирование различными фторирующими агентами разнообразных соединений Fe(II), Fe(III) не приводит к получению фторокомплекса Fe(IV). Однако его удалось синтезировать по реакции оксоферрата цезия с F₂.

Итак, экспериментальные методы, рекомендуемые для подавления кинетических барьеров, разнообразны. Они включают в себя не только варьирование условий термообработки или типа процесса окислительного фторирования (низко- или высокотемпературный), но и варьирование приемов воздействия на твердый реагент. Наиболее эффективны способы, учитывающие предысторию твердого реагента.

* * * * *

Таким образом, в данном разделе сделана попытка представления реакционной способности твердых координационных и комплексных соединений с позиций, утвердившихся в химии гетерогенных процессов, но до сих пор недостаточно учитывающихся в химии координационных соединений.

Контрольные вопросы и задания

1. Классифицируйте известные растворители. Как определяют донорную силу растворителя и донорные числа. Напишите ряд Линквиста для донорных чисел растворителя по отношению к SbCl₃.
2. Напишите общую схему процессов образования комплексов и замещения в них лигандов по Гутману. Проиллюстрируйте эту схему известными вам примерами.
3. Охарактеризуйте ВВВ-концепцию взаимодействия растворителя и растворенного вещества.
4. Опишите суть процессов, происходящих в растворителе при его взаимодействии с растворенным ионным соединением, а также феноменологию переноса электрона при наличии редокс-процесса в растворе.
5. Как можно определить термин «энергия реорганизации растворителя» и его физический смысл? Запишите критерий однотипности редокс-процессов, происходящих в одном и том же растворителе.

6. Укажите механизмы, запускающие редокс-превращения с изменением и без изменения координационной сферы. Как классические и квантовые степени свободы влияют на активационный или подбарьерный тип редокс-перехода?

7. Перечислите группы факторов, влияющих на скорость редокс-реакций.

8. Дайте определения терминам: «реакционная граница раздела фаз», «зародышеобразование», «докритический зародыш».

9. Опишите характерные черты гетерогенных превращений с участием твердого тела, в том числе значимость объемных и поверхностных свойств реагентов.

10. Дайте формулировку термина «механизм химической реакции» для случая гетерогенного процесса с участием твердого тела.

11. Дайте классификацию гетерогенных химических реакций и самостоятельно проиллюстрируйте ее примерами, характерными для координационных соединений.

12. Опишите специфику координационных соединений, участвующих в гетерогенном взаимодействии и проиллюстрируйте ее примерами.

Упражнения

14.1. Константа ассоциации ионных пар определяется формулой Н. Бьеррума (1926):

$$K = \frac{4\pi N}{1000} \left[\frac{|z_1 \times z_2| e^2}{\epsilon kT} \right]^3 f \left(\frac{|z_1 \times z_2| e^2}{a \epsilon kT} \right),$$

где z_1 и z_2 — заряды ионов ассоциата; a — эффективный радиус ионной пары ($r_k + r_a$); ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя и e — элементарный заряд. Остальные обозначения общеприняты; функция f представляет собой сложный интеграл.

Скорость реакций замещения отрицательного лиганда на воду в присутствии двухзарядного аниона (SO_4^{2-}) возрастает сильнее, чем в присутствии однозарядных анионов (NO_3^- , SCN^-). И наоборот, диссоциация $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ (замена молекулы phen на молекулу H_2O) в присутствии анионов замедляется, например, с $6 \cdot 10^{-3}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$ в 1 М HSO_4^- и до $0,4 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$ в 1 М NO_3^- (25 °C), в то время как скорость диссоциации $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ в растворах с равными концентрациями анионов замедляется всего лишь примерно на 10 %. Чем это можно объяснить?

14.2. В 1 л содержится примерно 55 молей H_2O . Полагая, что катионы щелочного металла и комплексные анионы большого размера могут сольватироваться молекулами воды, оцените число молей не связанной воды при концентрациях комплекса 1, 5 и 10 моль/л. Могут ли при этом образоваться ионные ассоциаты в растворе?

Для разделения тантала и ниобия используют свойство оксохлорокомплексов ниобия состава $[\text{NbOCl}_4]^-$ или $[\text{NbOCl}_5]^{2-}$ давать, в отличие от тантала, ионные ассоциаты с аминами, способные переходить в органическую фазу. Какие концентрации этих комплексов выгодно использовать в такой работе?

14.3. Понятие «синергизм» определяет одновременное действие по крайней мере двух факторов (веществ), результат которого отличается от аддитив-

ной суммы результатов воздействия каждого фактора (вещества) по отдельности. Синергизм проявляется во многих процессах, в частности, экстракционных или в реакциях осаждения. Например, добавление менее гидрофильного катиона хинолиния (или 8-оксихинолиния) приводит к уменьшению растворимости гетерополиокислоты $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$. Существенное значение синергетические эффекты имеют в случае экстракции. Сформулированы даже условия, при которых в экстракционных системах могут проявляться синергетические эффекты, это:

а) один из активных компонентов смеси должен обладать способностью нейтрализовать заряд экстрагируемого иона металла (предпочтительнее при образовании внутрикомплексного соединения);

б) второй активный компонент должен обладать способностью вытеснять оставшиеся координированные молекулы воды из координационной сферы формально нейтрального комплекса и, таким образом, делать его менее гидрофильным;

в) второй активный компонент смеси не должен быть гидрофильным и должен образовывать менее прочную связь по сравнению с первым;

г) экстрагируемые соединения должны быть координационно насыщенными;

д) геометрия лигандов не должна приводить к стерическим затруднениям при образовании смешанных соединений.

Эти требования не являются жесткими и не обязательно должны соблюдаться совместно. Причины синергизма зависят от типа рассматриваемой системы. Например, тридентатные основания Шиффа и некоторые другие соединения, занимающие не все места в координационной сфере центральных атомов, лучше экстрагируются в присутствии синергично действующих нейтральных реагентов (спиртов, альдегидов и т. п.). Это заключение позволяет составлять разнообразные комбинации из хелатообразующих реагентов, способствующих экстракционному разделению комплексных соединений.

Приведите хотя бы один пример такой системы.

14.4. В некоторых реакциях наблюдается синергизм (см. ответ к заданию 14.3) и возможны стерические затруднения. Их использование позволяет показать, что синергизм может быть обусловлен координацией второго партнера и образованием ионных пар. Так, ион Mg^{2+} экстрагируется оксидом в присутствии диалкиламина (Умланд Ф., Гофман В., 1957) или иона тетраалкиламмония. Синергетические эффекты, наблюдаемые очень во многих экстракционных системах со смешанными растворителями, также объясняют координацией активного растворителя катионом металла или образованием ионных пар.

Какой состав растворимого в хлороформе ионного ассоциата ожидается для комплекса магния с 8-оксихинолином в присутствии *n*-бутиламина?

14.5. Известно, что помимо гетерополиокислот (ГПК) с отношением центральный атом — лиганд 1 : 12 существуют гетерополиокислоты другого состава, например, с отношениями 1 : 6, 1 : 9, 1 : 11 и др. Наиболее известны и применяются ГПК состава 1 : 12 преимущественно из-за узкой области условий (величины pH и концентрации) существования других ГПК. В ГПК состава $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ центральный атом фосфора окружает тетраэдр из четырех атомов кислорода. Эти атомы кислорода одновременно являются вершинами трех октаэдров MoO_6 , которые в свою очередь имеют общее ребро. Октаэдры MoO_6 одновременно принадлежат другой октаэдри-

ческой группе MoO_6 , так что образуется полностью замкнутая клеточная структура, в середине которой расположен центральный атом. В качестве центрального могут выступать не только атомы P, но и As, Si или Ge, а также некоторые другие элементы. Лигандами при этом служат оксоанионы Mo^{VI} , Mo^{V} , W^{VI} , W^{V} , V^{V} , и эти анионы могут заменять друг друга. Соответствующие соединения помимо растворимости в воде могут также экстрагироваться полярными органическими растворителями (например, спиртами, кетонами, сложными и простыми эфирами). Изменение металла лигандной группы приводит к изменению устойчивости, растворимости и оптических свойств ГПК. Окраска ГПК и соответствующих соединений определяется переносом заряда (ПЗ) типа металл \rightarrow лиганд, причем стабильность системы понижается со сдвигом полос ПЗ в ИК-область.

Оцените растворимость в воде и неполярных органических растворителях, а также стабильность системы при замене двух атомов Mo^{VI} на V^{V} в бледно-желтой молибдофосфорной кислоте, если известно, что при этом окраска соединения переходит в интенсивную оранжево-красную.

14.6. Псевдооктаэдрические комплексы $\text{Ni}(\text{II})$ состава $[\text{NiL}_4\text{Cl}_2]$ ($\text{L} = \text{py}$, 4-Me(py) , 3-Me(py)) при нагревании в инертной атмосфере разлагаются. В работе [Beech G. // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 1903] этот процесс изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии и было показано, что для комплекса с пиридином и 3-метилпиридином реакция протекает с отщеплением двух лигандов L, а при $\text{L} = 4\text{-Me(py)}$ — трех лигандов L. Реализуются процессы: $[\text{NiL}_4\text{Cl}_2] (\text{к.}) \rightarrow [\text{NiL}_2\text{Cl}_2] (\text{к.}) + 2\text{L} (\text{г.})$ ($\text{L} = \text{py}$, 3-Me(py)) и $[\text{NiL}_4\text{Cl}_2] (\text{к.}) \rightarrow [\text{NiLCl}_2] (\text{к.}) + 3\text{L} (\text{г.})$ ($\text{L} = 4\text{-Me(py)}$). Формальные энергии активации изменяются в последовательности $\text{py} < 4\text{-Me(py)} < 3\text{-Me(py)}$. Определите возможную причину различного поведения пиридиновых комплексов при нагревании.

14.7. Твердые соединения состава $[\text{NiL}_2(\text{NCS})_2]$ (здесь L — пиридин, 3-пиколин, хиолин) разлагаются при нагревании в инертной атмосфере с образованием твердых соединений $[\text{NiL}(\text{NCS})_2]$ и летучих при 363—464 K лигандов L. Соответствующие кривые $\alpha-\tau$ (α — степень превращения, τ — время) подчиняются уравнению сжимающегося объема $\{1 - (1 - \alpha)^{1/n} = kt, n = 3\}$. Ориентируясь только на донорно-акцепторные и стерические свойства лигандов, предскажите порядок изменения формальной энергии активации.

14.8. Вернер и Миолатти показали, что молекулярная электропроводность μ ($\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$) в 0,001 M растворах комплексного соединения, диссоциирующего на два иона, составляет около $100 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$, на 3 иона — 230—260 $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$, на четыре иона — $\sim 400 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$, на пять ионов — $\sim 500 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$ (см. таблицу). Покажите на какие ионы распадаются перечисленные ниже комплексные соединения:

Соединение	μ
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$	9,36
$[\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Br}_2\text{Pt}]$	5,36
$[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{BrOHPt}]$	0,95
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$	115,8

Соединение	μ
$K[Pt(NH_3)Cl_3]$	106,8
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$	228,9
$[Pt(NH_3)_4(OH)_2]Br$	235,5
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	426
$[CoH_2O(NH_3)_5]Cl_3$	393
$K_4[Fe(CN)_6]$	558
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	528

Обсудите также вопрос о влиянии характера связи металл-лиганд на диссоциацию комплексов.

14.9. Гексагидроксокомплекс цинка относительно малоустойчив, и диссоциация связи $Zn-OH_2$ не может происходить самопроизвольно. Необходимо взаимодействие этого комплекса в растворе с реагентов, который заместит молекулу воды из координационной сферы цинка. Назовите подходящий для этого реагент.

Раздел V
НЕКОТОРЫЕ
СОВРЕМЕННЫЕ
ПРОБЛЕМЫ
КООРДИНАЦИОННОЙ
ХИМИИ

Тема 15

СТАБИЛИЗАЦИЯ СОСТОЯНИЙ ОКИСЛЕНИЯ

15.1. Описание проблемы стабилизации состояний окисления

Обычно считается, что в химических соединениях содержатся атомы элементов в определенном состоянии окисления (валентной форме), а силы различной природы их стабилизируют. Характер химических процессов, приводящих к изменению этого параметра, зависит от свойств стабилизируемого иона и соответствующего координационного окружения. При исследованиях в области «стабилизации» определяют возможности образования соединений данного элемента в данном состоянии и их устойчивость; находят условия синтеза таких соединений, т. е. устанавливают приемы и методы получения вещества с заранее заданным свойством — состоянием окисления и выявляют (обычно феноменологически) факторы, влияющие на стабилизацию этого параметра того или иного металла.

Понятно, что установление факторов стабилизации невозможно без рассмотрения вопроса о стабилизации координационных полиэдров и кристаллических фаз. Стабилизируя координационные полиэдры, мы тем самым повышаем прочность соответствующих химических связей и устойчивость валентной формы.

В рамках рассматриваемой концепции принимается, что *стабилизация состояния окисления означает увеличение времени существования окисленной (восстановленной) формы в динамической системе окислитель — восстановитель по сравнению с эталоном.*

Такая система характеризуется определенными термодинамическими и кинетическими параметрами (например, потенциалом Гиббса, давлением пара, энергией активации, порядком реакции и т. д.). При стабилизации варьируют эти величины или заменяют имеющиеся «термодинамику» и (или) «кинетику» на другие, более благоприятные для увеличения времени существования окисленной (восстановленной) формы.

Рассмотрим превращение



Аквоион $\text{Pr}_{\text{aq}}^{\text{IV}}$ в водных средах существует $\sim 200 \text{ нс}^1$, по истечении этого времени он превращается в аквоион $\text{Pr}_{\text{aq}}^{\text{III}}$, при введении в такую динамическую систему фосфорно-вольфрамовой кислоты образуется гетерополисоединение Pr^{IV} (с ионом вероятного состава $\text{Pr}^{\text{IV}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$), а продолжительность жизни «окисленной» формы, содержащей Pr^{IV} , увеличивается до 10—15 мин. Итак, размещение иона Pr^{IV} в ином координационном окружении сопровождается изменением его устойчивости. Мы не затрагиваем здесь кинетические особенности процессов окисления — восстановления в отсутствие и в присутствии гетерополиокислоты, но понятно, что изменение ближнего окружения центрального иона комплекса сказывается на кинетических параметрах.

У проблемы стабилизации имеются две стороны — одна связана со способами достижения искомого состояния окисления, а другая — с собственно устойчивостью последнего. Именно обеспечение стабильности состояния окисления в течение времени, достаточного для его образования, идентификации и использования свойств, является компонентом, на который обращается первоочередное внимание.

Устойчивость химических соединений к распаду на элементы определяется общей энергией системы лиганд — центральный атом (ЦА):

$$E_{\text{tot}} = \sum_i E_i + E' + E'' + E_{\text{crist}}, \quad (15.2)$$

где E_i — энергии связи на i -й молекулярной орбитали изолированного комплекса, образовавшегося при взаимодействии электронных систем ЦА с лигандом; E' — энергия стабилизации за счет снятия вырождения; E'' — энергия отталкивания лигандов; E_{crist} — энергия стабилизации за счет установления дальнего порядка (кристаллической решетки).

Анализ уравнения (15.2) показывает, что стабильность соединений обусловлена совокупностью свойств ЦА и лигандного окружения, а также кристаллической структурой. К подобному выводу пришли многие исследователи при эмпирическом рассмотрении вопроса.

Факторы, влияющие на устойчивость состоянии окисления, разнообразны и обычно действуют одновременно и по принципу конкуренции. В то же время их можно, правда, достаточно условно, разделить на термодинамические (первая группа) и кинетические (вторая группа). Факторы первой группы определяют

¹ Метод пульсирующего радиолиза, пожалуй, один из немногих примеров количественного определения «времени жизни» неустойчивого аквоиона.

возможность образования данного лигандного окружения ЦА (образование ближнего или дальнего порядка), а второй — сказываются на скорости формирования искомого окружения. С учетом этого можно выделить следующие **способы стабилизации состояний окисления**.

1. *Стабилизация путем координации.* Осуществляется в химическом процессе за счет организации ближнего окружения ЦА в комплексе, более устойчивого, чем в свободных ионах в газе или сольватированных ионах в растворе; при этом подбирают лиганды, геометрию, параметры состояния, например, температуру, давление и т. д. (более подробно этот, пожалуй, основной способ описан ниже в п. 15.3).

2. *Стабилизация кристаллической решеткой.* Осуществляется за счет повышения координационной насыщенности ЦА в процессе образования кристаллов по сравнению с координационной насыщенностью ионов в газе или растворе (более подробно этот способ описан в п. 15.9, хотя там акцент поставлен на проблеме существования ионов металлов в том или ином состоянии окисления в так называемых твердых гостевых матрицах).

3. *Кинетическая стабилизация.* Осуществляется при минимизации кинетических препятствий, возникающих в процессе формирования термодинамически наиболее выгодного ближнего окружения ЦА (этот способ наиболее труден для описания, так как в этом случае должна идти речь о механизмах химических реакций, а любой механизм реакции является «черным ящиком», допускающим разнообразные трактовки и, тем самым, неочевидные выводы о факторах стабилизации).

Подчеркнем, что, говоря о стабилизации состояния окисления, имеется в виду в первую очередь установление факторов, влияющих на существование соответствующего состояния в данном лигандном окружении, с целью реализации осознанного выбора путей и методов синтеза соответствующих соединений.

Итак, при выборе конкретного способа стабилизации необходимо учитывать свойства реагентов и ожидаемых продуктов реакции, содержащих стабилизируемый ион (атом). Так, устойчивость соединений, в которых координационный полиэдр «высокоокисленного ЦА» сформирован из наиболее прочных, трудноокисляющихся и труднодеформируемых ионов F^- и O^{2-} , обычно максимальна. Эти лиганды в ближней координационной сфере ЦА комплекса являются, пожалуй, наиболее предпочтительными для стабилизации высоких и высших неустойчивых состояний окисления.

Действительно, кроме фторидного лиганда для стабилизации предлагали применение лиганда $OTeF_5$ (он может увеличивать устойчивость состояний окисления металлов фактически за счет

индуктивного эффекта¹). Развитием этих представлений является использование анионов $E(OTeF_5)_6]^-$ ($E = As, Sb, Bi, Nb$), которые обсуждаются как «объемные аналоги фторида» при стабилизации высоких состояний окисления. Правда, определение электроотрицательности по мессбауэровским квадрупольным расщеплениям на изотопах ^{127}I и ^{129}Xe показало, что все же F^- более электроотрицателен. Поэтому в работах по стабилизации наиболее высоких состояний окисления рассматриваются соединения преимущественно с оксидными и фторидными координационными полиэдрами (для Os^{VIII} известны малостабильные производные с лигандами кислорода и азотом).

15.2. «Стабилизационные» задачи

При анализе проблем, связанных с устойчивостью валентных форм, можно выделить *прямую и обратную задачи*.

Задача может считаться *прямой*, если проводится экспериментальное определение или расчет физико-химических характеристик системы окислитель-восстановитель, например редокс-потенциалов. Задача может считаться *обратной*, когда заключение о стабильности окисленного состояния делается по изменению избранных параметров (свойств), которые можно поставить в соответствие состоянию окисления в некоторых рядах соединений.

Решение этих задач в принципе возможно, так как между энергетическими характеристиками ионов, которым приписывается та или иная валентная форма, имеются достаточно простые корреляции.

Действительно, квантово-механические параметры, характеризующие распределение электронной плотности и рассчитываемые с учетом электростатического взаимодействия только ядер и электронов (в первом порядке теории возмущений), прямо коррелируют с состоянием окисления элементов. В качестве примера можно привести линейное уравнение для химических сдвигов в мессбауэровских спектрах соединений железа (рис. 15.1)²: $\delta = a + bx$, где δ — химический сдвиг; $a = -1,834$; $b = -0,456$, x = состояние окисления.

Достаточно простые корреляции существуют между энтальпиями образования газообразных галогенидов $MHal_n$ и энтальпийными

¹ Впервые $H(OTeF_5)$ (обозначим как HL) получен в 1964 г. в работе: Engelbrecht A., Sladky F. // MTP Int. Rev. Sci. : Inorg. Chem., Ser. One. 1972. V. 2. Ch. 5]; с применением указанного лиганда L получены аналоги XeF_2-XeL_2 [Sladky F., 1970], XeF_4-XeL_4 [Lentz D., Seppelt K., 1978], $XeOF_4-XeOL_4$ [Lentz D., Seppelt K., 1979] и XeF_6-XeL_6 [Lentz D., Seppelt K., 1979].

² Kopelev N. S. // in: Mössbauer Spectroscopy Sophisticated Oxides. (Eds A. Vertes, Z. Homonnay). Budapest : Akademia Kiado, 1997. P. 305.

инкрементами ионов M^{n+} , вычисленными по аддитивным схемам¹. Указанные корреляции могут трактоваться и иным образом², что обусловлено неоднозначностью используемых химиками подходов, точнее, невозможностью распространения каждого из них на все без исключения соединения.

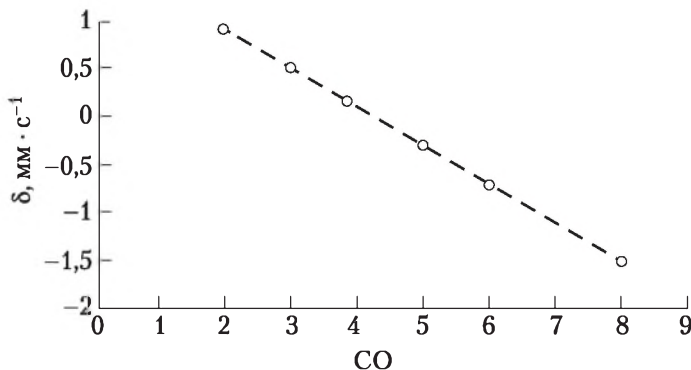


Рис. 15.1. Зависимость химического сдвига в мессбауэровских спектрах относительно нитропрусида натрия для производных железа от состояния окисления металла (СО)

Прямая и обратная задачи в общем случае просто не решаются. Это связано со множеством обстоятельств, но главным является то, что лишь для ограниченного числа элементов (обычно в низших состояниях окисления) известны аквоионы типа M_{aq}^{n+} , существующие в растворе. По мере увеличения порядкового номера элемента возрастает ковалентность связи $M-L$, увеличивается роль релятивистских эффектов, в том числе и спин-орбитального взаимодействия, что сопровождается усилением характерности ионов, более сложных, чем аквоионы (например, актинильных³). Примерно то же самое имеет место и при увеличении состояния окисления.

15.3. Стабилизация состояний окисления при координации

Рассмотрим термодинамический аспект проблемы стабилизации. При этом очевидно, что должна идти речь об окислительно-восстановительных системах, в которых можно ожидать соответствующей неустойчивости.

Как известно, включение в окислительно-восстановительную систему из аквоионов $M^{n+}/M^{(n-k)+}$ дополнительных лигандов приво-

¹ Попов А. И., Копелев Н. С., Киселев Ю. М., Спицын В. И. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. С. 1416.

² См., например: Драго Р. Физические методы в химии. Т. 2. М.: Мир, 1981.

³ Ионова Г. В., Герасимова Г. А. // Успехи химии. 1992. Т. 61. С. 1656.

дит к изменению редокс-потенциалов. Соответствующее уравнение в обобщенной форме можно записать в виде

$$E = E^\circ + \xi, \quad (15.3)$$

где E° — стандартный потенциал пары $M^{n+}/M^{(n-k)+}$; ξ — добавка к потенциалу, зависящая от присутствующих в растворе комплексов, учитывающая их константы устойчивости, концентрации и т. д. Комплексообразование в указанной системе вызывает изменение электродного потенциала за счет уменьшения концентрации свободных ионов металла, связывающихся лигандами в комплекс. Направленное воздействие на редокс-систему способно вызвать стабилизацию окисленной или восстановленной формы и, соответственно, того или иного состояния окисления центрального атома.

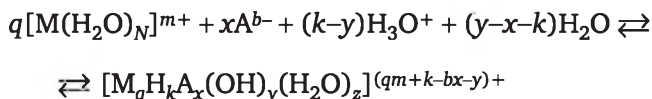
Говоря о «свободных» или аквоионах в растворе, мы фактически принимаем положение о «сольватах» как очень слабых комплексах. Координация иных лигандов означает изменение состава комплексного иона и, соответственно, стабильности валентной формы из-за конкуренции в прочности комплексов. Последняя зависит от природы комплексообразователя, лигандов, от особенностей растворителя, внешних условий и т. д. Задача стабилизации состояний окисления при координации (комплексообразовании) таким образом является многофакторной и в общем виде не решаемой.

15.3.1. Растворы. Решение прямой задачи стабильности

В растворах в качестве основного критерия стабильности системы окислитель — восстановитель обычно принимают редокс-потенциалы. Они определяются величиной равновесной ЭДС гальванического элемента, составленного из окислительно-восстановительного и стандартного (например, водородного) полуэлементов. Уравнения, связывающие E и E° в разбавленных растворах комплексных соединений, иногда имеют очень сложную форму¹, что обусловлено многообразием равновесных форм, присутствующих в растворах.

Достаточно общее уравнение, связывающее E и E° в разбавленных растворах ацидокомплексов, в которых наряду с переносом электронов протекают и процессы комплексообразования, дается Б. П. Никольским с сотр. Они рассматривают следующие процессы комплексообразования:

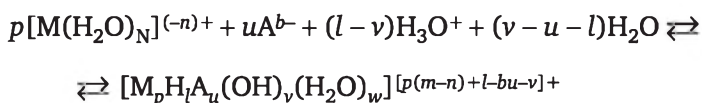
а) для окисленной формы:



¹ См. пособие: Никольский Б. П., Пальчевский В. В., Пендин А. А., Якубов Х. М. Оксредметрия. Л. : Химия, 1975.

где N — координационное число катиона, m — его заряд, q — ядерность комплекса (изменяется от 1 до q), b — основность кислоты H_bA , x — число группировок A^{b-} в комплексе ($x = 0, 1, \dots, X$), y — число координированных ОН-группировок, не способных к отщеплению протона ($y = 0, 1, \dots, Y$), z — число координированных молекул воды ($z = 0, 1, \dots, Z$), $k = x(b - s)$, где s — ступень протолитической диссоциации кислоты ($s = 0, 1, \dots, S$).

б) для восстановленной формы:



где p — ядерность комплекса ($p = 0, 1, \dots, P$), u — число группировок A^{b-} в комплексе ($u = 0, 1, \dots, U$), v — число координированных групп ОН ($v = 0, 1, \dots, V$), w — число координированных молекул воды ($w = 0, 1, \dots, W$), $l = u(b - s)$

Уравнение окислительно-восстановительного потенциала в концентрационной форме имеет следующий вид:

$$E = E^\circ + [(v/n)\lg(C_{ox}/C_{red})] + \\ + \left[(v/n)\lg \sum_l^P \sum_0^U \sum_0^{bu} \sum_0^V p(\beta_{puvl}^{red})^{1/p} \rho_{puvl}^{(p-1)/p} \cdot [A]^{u/p} h^{(l-v)/p} \right] - \\ - (v/n)\lg \left[\sum_1^Q \sum_0^X \sum_b^{bx} \sum_0^Y q(\beta_{xyk}^{ox})^{1/q} w_{xyk}^{(q-1)/q} [A]^{x/q} h^{(k-y)/q} \right],$$

где ρ_{puvl} — концентрация «red»-формы комплекса

$$(\beta_{puvl}^{red} = \rho_{puvl} / [M]^p [A]^u h^{(l-v)}),$$

а w_{xyk} — концентрация «ox»-формы комплекса

$$(\beta_{xyk}^{ox} = w_{xyk} / [M]^q [A]^x h^{(k-y)}).$$

Существуют, конечно, и другие уравнения для расчета E , но для рассматриваемого вопроса это не принципиально, так как при необходимости всегда можно воспользоваться специальной литературой.

Окислительно-восстановительные потенциалы процесса

$$mM^{z+} = (m + 1) \cdot M^{(z+x)+} + xe^- \quad (15.4)$$

определяют совокупность изменений, которые происходят при переходе центрального атома с эффективным зарядом $z+$ в состоянии окисления $m+$ в другое состояние $(m + 1) +$ с другим эффективным зарядом $(z + x) +$. В общем случае $m \neq z$ и $x \neq 1$. Редокс-потенциал, отнесенный к условному «водородному» нулю, связан с энергией

Гельмгольца¹ соответствующей окислительно-восстановительной реакции, следующим образом:

$$E^{\circ} = -\Delta_r F^{\circ} / nF \quad (15.5)$$

(расчет по Латимеру). Изменение свободной энергии $\Delta_r F$ в реакции (15.4) записывается в виде

$$\Delta_r F^{\circ} = \mathcal{F}^* + \Delta F_h, \quad (15.6)$$

где ΔF_h — изменение свободной энергии гидратации иона в состоянии окисления, равном $(m + 1) +$ по сравнению с $n +$. Энергия \mathcal{F}^* включает в себя две составляющие: потенциал ионизации \mathcal{I} иона M^{z+} (в результате его ионизации образуется ион $M^{(z+x)+}$) и энергию (\mathcal{E}), затрачиваемую на перестройку электронной конфигурации тех же ионов при переходе из одной валентной формы в другую. Знак перед \mathcal{E} определяется электронной конфигурацией: если у иона M^{z+} состояние окисления $m +$ соответствует основному электронному состоянию, а у иона $M^{(z+x)+}$ состояние окисления $(m + 1) +$ — возбужденному, то $\mathcal{E} > 0$, и наоборот, если $(m + 1) +$ состояние совпадает с основным, а состояние $m +$ — с возбужденным, то $\mathcal{E} < 0$.

Величина $\Delta_r F^{\circ}$ вычисляется по эмпирическим данным, с использованием одного из термохимических циклов (Борна — Габера, Фаянса и т. д.) и с применением других методов. Один из этих «эмпирических» методов — *метод Иоргенсена*³. По циклу Фаянса и в приближении переноса одного электрона К. Иоргенсен установил следующий критерий существования устойчивых состояния окисления в растворах

$$\{\mathcal{I}_n - (2n - 1)k\} < 5,7 \text{ эВ}, \quad (15.7)$$

где значения k — эмпирическая оценка. Понятно, что только при этом условии ион M^{n+} не должен окислять воду. Ион $M^{(n+1)+}$ не восстанавливает воду, если

$$\{\mathcal{I}_{n+1} - (2n + 1)k\} > 4,5 \text{ эВ} \quad (15.8)$$

Метод успешно опробован при оценке стабильности состояний окисления тяжелых и сверхтяжелых элементов.

¹ Между энергиями Гиббса и Гельмгольца известна определенная корреляция (см. параграф 4.1).

² Ионова Г. В., Першина В. Г., Спицын В. И. Электронное строение актинидов. М. : Наука, 1986.

³ Келлер О. Л. // Прогнозирование в учении о периодичности / под ред. Б. М. Кедрова, Д. Н. Трифонова. М. : Наука, 1976. С. 202.

При расчете значений $E^\circ \text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ для актинидов учитывали природу химической связи путем оценки эффективных зарядов с учетом вклада ионной и ковалентной составляющих связи, установления зависимости между энергиями возбуждения электронных конфигураций и E° и, наконец, определением энергии гидратации ионов.

Обнаружено (Г. В. Ионова, 1986), что величины эффективных зарядов для низших состояний окисления актинидов лежат в интервале $0 \leq z \leq 2$ и $0 \leq (z + x) \leq 3$, причем первые значения соответствуют ковалентной, а последние — ионной связи. Значения этих зарядов определяются лигандами, и оба предела являются допустимыми: верхний для кислородного или фторидного лигандов, а нижний — для органических лигандов.

В рамках ковалентной модели электронная конфигурация двухвалентного состояния актинидов записывается как $f^n s^2$, а трехвалентного — $f^{n-1} d s^2$ (энергию s^2 распаривания принимают одинаковой и для M^{2+} , и для M^{3+}). В ионном приближении электронная конфигурация двухвалентного состояния f^n , а трехвалентного — f^{n-1} . Разность энергий перехода $\text{M}_{aq}^{2+} \rightarrow \text{M}_{aq}^{3+}$ ($\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}(\text{III}) - \mathcal{E}(\text{II})$) входит в величину $\Delta_r F^\circ$.

Расчеты в ионном и ковалентном приближении показали, что значения $\Delta\mathcal{E}$ изменяются симбатно величинам $E^\circ \text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$, т. е. между $\Delta\mathcal{E}$ и редокс-потенциалами существуют пропорциональные зависимости. Расчет потенциалов ионизации \mathcal{I} (входят в величины \mathcal{F}^* уравнения 15.6) также показывает, что закономерности, связанные с поведением величин $\Delta\mathcal{E}$, обуславливают и закономерности в поведении \mathcal{I} . Определяющими закономерности изменения \mathcal{I} и, соответственно, E° по ряду актинидов являются энергии термов основных состояний актинидных ионов. То же имеет место и в ряду лантанидов. Подобный подход успешно использовался при оценке стабильности состояний окисления сверхтяжелых элементов V и VI группы Периодической системы элементов¹.

Таким образом, если имеется достаточно представительный ряд сходственных ионов, учет природы химической связи при расчете E° позволяет дополнительно устанавливать закономерности в устойчивости.

В методе Барнетта — Йоргенсена редокс-потенциалы оценивают по существующим корреляциям между E° и энергиями полос переноса заряда (ПЗ) в электронных спектрах² (наблюдаемые полосы с ПЗ формально можно связать с переносом электронов с металла на лиганд, либо наоборот, т. е. с окислением или восстановлением).

¹ Ionova G., Pershina V., Johnson E., Fricke B., Schaedel M. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 11096.

² Jørgensen C. K. Oxidation Numbers and Oxidation States. Springer Verlag, Berlin, 1969.

В частности этот метод применяли Райэн и Ньюджент (1975) для оценки E° пар октаэдрических ионов $\text{MX}_6^{n+1-}/\text{MX}_6^{n-}$ ($\text{M} = \text{Ln}, \text{An}$) в растворе постольку, поскольку в этом случае обнаружены линейные корреляции между E° и энергиями полос с ПЗ и полос поглощения $f \rightarrow d$ -переходов. Природа подобных корреляций анализировалась Г. В. Ионовой (1986). Показано, что переход в комплексах M^{III} формально соответствует трансформации электронной конфигурации M^{III} в M^{IV} . Поэтому разность энергий f - и d -орбиталей иона M^{III} $E_{f \rightarrow d}$, соответствующая энергии $f \rightarrow d$ перехода в электронных спектрах, является основной причиной, определяющей немонотонное изменение редокс-потенциалов $E^\circ \text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{IV}}$ в ряду актинидов.

Для d -элементов ситуация более сложна. С одной стороны, в том случае, когда в электронных спектрах фиксируются полосы с ПЗ, а строение комплексов в каком-то ряду оказывается идентичным, прямые корреляции между E° и энергиями полос с ПЗ соблюдают-ся даже, если имеет место формально двухэлектронный переход. Это эмпирически установлено на примере серии тетраэдрических оксо-ионов элементов первого переходного ряда и VIII группы периодической системы. В растворах фиксируются полосы с ПЗ типа $[\pi(\text{O}) \rightarrow \text{M}]$. Это тот случай, когда эффекты сольватации хотя и не равны нулю, но можно полагать, что они изменяются в естественных рядах элементов в соответствии с простыми законами.

С другой стороны, когда имеются различия в строении комплексов или сольватационные эффекты накладывают существенный отпечаток на энергии полос с ПЗ, простые закономерности между E° и соответствующей длиной волны могут не соблюдаться, хотя для некоторых систем определенные корреляции все же обнаружены. Например, для некоторых ацидокомплексов Ru установлена связь между энергиями полос ПЗ с E° пары $\text{Ru}(\text{II})/\text{Ru}(\text{III})$. Также в обзоре Э. Ливера (1990) на примере комплексов $\text{Ru}(\text{II})$ и $\text{Ru}(\text{III})$ показано, что параметры лигандов $E_L(\text{L})$, просто связанные с радиальными интегралами Dq^1 , прямо определяют редокс-потенциалы комплексов.

$$E^\circ = S_M[\Sigma E_L(\text{L})] + \mathfrak{J}_M, \quad (15.9)$$

где S_M , \mathfrak{J}_M — зависят от природы металла, его спинового состояния, стереохимии и других характеристик системы. В обзоре Э. Ливера и соавт. (1998) для комплексов рутения дается еще одно соотношение $E^\circ = f(E_{\text{ПЗ}})$, а также обсуждается механизм явления, который связывают со свойствами граничных молекулярных орбиталей.

Необходимо подчеркнуть, что основным условием нахождения редокс-потенциалов является обратимость системы окислитель — восстановитель, т. е. отсутствие влияния кинетических факторов

¹ Dq — параметр теории кристаллического поля.

на ЭДС. Использование термодинамического подхода означает, что значения E° равновесны. Величины же E° , полученные расчетными методами и превышающие потенциалы окисления или восстановления воды (или другого растворителя), следует считать оценочными, так как, строго говоря, они не имеют физического обоснования. Например это имеет место для большинства редокс-потенциалов четырехвалентных лантанидов. Для них E° пары $\text{Ln}^{\text{III}}/\text{Ln}^{\text{IV}}$, как правило, выше 2,9 В (кроме Ce^{IV} , для которого величина E° составляет 1,77 В), и они способны разлагать воду.

15.3.2. Твердое состояние.

Решение обратной задачи стабильности

В качестве критерия устойчивости состояний окисления в твердых соединениях целесообразно принять величины энергии Гиббса перехода, которому отвечает изменение состояния окисления центрального атома комплекса. Здесь возможно, по меньшей мере, два подхода.

Первый подход заключается в использовании представлений об энергии решетки¹. Так, например, расчетом по циклу Борна — Габера можно получить формулу, характеризующую устойчивость ML_n к разложению до ML_{n-1} с отщеплением «одновалентного» лиганда L. Она выглядит следующим образом:

$$\Delta_r H^\circ = -\Delta U + \mathfrak{I}_n + \text{const}, \quad (15.10)$$

где ΔU — разность энергий решетки ML_n и ML_{n-1} , \mathfrak{I}_n — потенциал ионизации, const — сумма энтальпий атомизации и сродства к электрону лиганда. Использование такого рода уравнений выгодно, когда можно пренебречь энтропийным членом, например, при анализе изменений параметров термодинамической устойчивости в каком-то ряду, при условии, что изменение энтропии в нем будет либо постоянной величиной для всех членов ряда, либо изменяться в том же ряду монотонно и известным образом.

Величины $\Delta U_{\text{реш}}$ (по Лёвдину) зависят от геометрии, способности к деформации «разновалентных» ионов, от обменных членов энергии решетки и членов, зависящих от перекрывания орбиталей (безусловно на ΔU накладывают отпечатки изменения «маделунговского» потенциала²).

Значения $\Delta U_{\text{реш}}$ удобно оценивать с помощью эмпирических соотношений. К примеру, для расчета энтальпий перехода LnF_4 в LnF_3

¹ Круговые циклы типа цикла Борна — Габера или Фаянса исходят из представлений об энергии решетки, причем эта энергия для растворных систем при 0 К прямо является энергией Гиббса.

² *Madelung part of lattice energy* — MAPLE. Интересно, что суммы MAPLE бинарных соединений АВ и ВС, «составляющих» тройное соединение АВС, практически равны MAPLE тройных соединений АВС (Хоппе Р., 1978).

воспользовались оригинальным приемом. Было замечено, что соотношение средних межъядерных расстояний $\text{Ln}-\text{F}$ в LnF_4 и LnF_3 оказывается постоянной величиной, тогда $\Delta U_{\text{реш}}$ можно записать в виде двучлена

$$\Delta U_{\text{реш}} = B/\text{const} + C/\text{const}^2, \quad (15.11)$$

являющегося по сути аналогом уравнения Борна — Майера (см. уравнение (3.2)). В (15.11) константы B и C легко определяются по крайней мере по двум реперным точкам редкоземельного ряда, удаленным в этом ряду по возможности максимально друг от друга. Надежность расчета (и делающихся из него выводов) зависит лишь от точности упомянутых реперных значений и существенно выше, чем нахождение разности энергий решетки MF_4 и MF_3 , рассчитанных, например, по стандартным термохимическим циклам, что отягощено значительными погрешностями.

Второй подход заключается в том, что энергии химических процессов (E), например диссоциации, представляют в виде разностей аддитивных членов уравнения Татевского (см. п. 3.10). Может показаться, что такого рода энергии являются весьма грубой оценкой, а сам подход является следствием предыдущего. Однако это не совсем так.

Действительно, аддитивное представление энергии в виде суммы так называемых парциальных энергий является самостоятельным методическим приемом и основывается на глубоких теоретических обобщениях. Прежде всего, такой подход базируется на постулате о возможности аддитивного разложения макроскопической характеристики вещества, например, внутренней энергии на вклады эффективных атомов и эффективных связей:

$$\Delta_f U_{298}^\circ = \sum_i E_{\text{a}}^i + \sum_j E_{(\text{a}-\text{a})}^j. \quad (15.12)$$

Этот постулат не противоречит квантово-химическим моделям строения вещества. Это наиболее простое и наглядное уравнение получено Яровым (1978) для органических соединений. Более подробный анализ только лишь уточняет картину, но не входит в противоречие с выводами, полученными при элементарном рассмотрении.

Опробование метода на большом числе органических соединений, для которых характерно явление гомологии, используемое для нахождения парциальных вкладов уравнения (15.12), показывает, что вклады эффективных связей в общую величину $\Delta_f U_{298}^\circ$ могут быть учтены введением поправок в инкременты, определяемые только для эффективных атомов. При этом уравнение (15.12) принимает следующий вид:

$$\Delta_f U_{298}^\circ = \sum_i E_{\text{a}}^i + \text{const}. \quad (15.13)$$

Для неорганических объектов применение аддитивной схемы (15.12), как и схемы (15.13), (см. также п. 3.10) существенно затруднено отсутствием явления гомологии, необходимого для строгого решения системы уравнений, включающей величины E_3^i аддитивного уравнения.

В то же время достаточно надежные значения энергии или энтальпии образования по крайней мере газообразных галогенидов и оксидов оказалось возможным получить при рассмотрении корреляций вида

$$\Delta_f H_{298}^\circ = f(H_M^{(n)}), \quad (15.14)$$

где параметр $H_{M^{(n)}}$ задается уравнением

$$H_{M^{(n)}} = \frac{\sum I_i}{I_1} \Delta_S H_M \quad (15.15)$$

где I_i — потенциалы ступенчатой ионизации; $\Delta_S H_M$ — энтальпия сублимации металла ($\equiv \Delta_f H_M^\circ$).

Упомянутая зависимость $\Delta_f H_{298}^\circ M X_n$ от $H_{M^{(n)}}$ аналогична использованному в работе Ярового¹. Из этого следует, что энергетика «изосоставных» соединений (бинарных и комплексных) прямо зависит (внутри указанных выше групп соединений) от параметров, характеризующих род эффективных атомов, т. е. химической индивидуальности и валентности (термины классической теории химического строения). Для таких соединений энергетические параметры рода (или состояний окисления) прямо коррелируют с энтальпиями образования, так как типовые и видовые характеристики элементов в «изосоставных» рядах близки.

Из изложенного следует, что вывод относительно строгого и термодинамически обоснованного суждения об устойчивости состояний окисления возможен, если проводится сопоставление рядов соединений, содержащих элемент в одинаковых состояниях окисления, а сами ряды характеризуются близкими типовыми и видовыми параметрами. Пример подобного анализа для производных M^{III} и M^{IV} ($M = \text{Ln}, \text{An}$) дается в работе Ю. М. Киселева² (1986).

Рассмотренные критерии стабильности состояний окисления позволяют заметить, что анализ величин изменений энергий Гиббса в рядах однотипных процессов, которым можно поставить в соответствие переход одной валентной формы к другой, позволяет судить об изменении их стабильности в тех же рядах. Процедура

¹ Яровой С. С. Методы расчета физико-химических свойств углеводородов. М. : Химия, 1978.

² Киселев Ю. М. Термодинамика стабилизации состояния окисления металлов в твердых телах. Анализ энтальпий образования бинарных галогенидов, оксидов и некоторых комплексных галогенидов / Москва, 1986; деп. в ВИНТИ № 8903-2/86.

постановки в соответствие величины $\Delta_r G^\circ$ параметрам, характеризующим валентные переходы, при решении обратной задачи, конечно, феноменологическая. Это, однако, не означает, что аналогии здесь являются единственно возможным приемом. В ряде случаев при анализе однородных объектов и соответствующих «валентных» переходов удается выявить характерные факторы и обосновать собственную процедуру.

Известны и иные способы оценки стабильности состояний окисления, базирующиеся, например, на установлении корреляций между характеристиками соответствующих ионов и наблюдаемыми фактами. Так, Л. Аренс в начале 1950-х гг. прослеживал соотношения между потенциалами ионизации и известными состояниями окисления элементов и сделал вывод, что при $\Delta_r G^\circ$ M^{n-1} и M^n в интервале 1200—2400 кДж состояния окисления M^{n-1} и M^n могут быть стабилизированы; если эти разности больше ~ 2400 кДж, то более высокое состояние окисления не достигается химическими методами. Согласно этой работе, можно ожидать достижения состояний Rb(II), Cs(II), Zn(III), Cd(III), Hg(III), которые в свое время многие химики пытались реализовать, правда, безуспешно. Отметим, что имеются весьма веские энергетические аргументы в пользу невозможности реализации производных Zn(III), Cd(III) [Каурр М., et al. 1994].

Таким образом рассмотренные общие принципы создают предпосылки для корректного анализа окислительно-восстановительных процессов, позволяют судить о возможности их реализации, а также проводить надежные оценки. Отметим, что общие подходы для молекулярных, газообразных галогенидов и оксидов ограничены из-за отсутствия достаточного числа надежных термодинамических данных. Поэтому для решения задач о стабильности бинарных и, в особенности, комплексных соединений большое значение приобретают взгляды, основанные на идее о факторах, способствующих и препятствующих стабилизации состояний окисления, подоплекой которой остается принцип аддитивности энергий и энтальпий.

15.4. Специфика «окислительно-восстановительной устойчивости»

Процессы, сопровождающиеся изменением состояния окисления, имеют определенную специфику по сравнению с процессами, не обязательно связанными с таковыми, например, с изменением КЧ и формы полиэдра ЦА.

Б. П. Никольский выделил шесть классов редокс-процессов. К первому он относит так называемые однородные окислительно-восстановительные системы, например, типа $NpO_2^{2+} \rightleftharpoons NpO_2$ или

реакций «перезарядки» $\text{Fe}^{2+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Ко второму классу — процессы типа $\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ \Rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ (катион-катионные неоднородные системы). В третий класс включаются реакции только анионов, например $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \Rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. В четвертый — анион-катионные превращения аналогично имеющим место, к примеру, для превращения $\text{MnO}_4^- \Rightarrow \text{Mn}^{2+}$. Пятый класс объединяет системы, состоящие из твердой и растворенной форм аналогично, например, переходу $\text{MnO}_2(\text{т}) \Rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ж})$. К шестому типу относятся процессы, называемые пиротехническими¹. Эту систему, на наш взгляд, следует дополнить процессами диспропорционирования, которые приводят к получению ионов в состояниях окисления, отличных от состояний окисления исходного иона.

Практически во всех перечисленных системах происходят реакции с участием комплексных соединений разной прочности. Традиционно принимается, что неорганические комплексы существуют и устойчивы благодаря электростатическому взаимодействию ЦА с лигандным окружением, а основной эффект комплексообразования выражается преимущественно в изменении электронных состояний ЦА и лигандов при их взаимодействии, причем считается, что эти изменения объясняют всю физикохимию соединений².

15.5. Классификация окислительных состояний

Всего насчитывается (Иоргенсен К., 1986) несколько более 300 состояний окисления химических элементов от -3 до $+8$ (или даже до $+9$).

Окислительные состояния переходных элементов часто классифицируют на «высшие» и «низшие», причем из-за отсутствия критерия разные исследователи этот термин трактуют произвольно. Очевидно, что W^{VI} является «высшим» состоянием окисления. Насколько же состояние W^{V} является «высшим» — дело вкуса. Можно также говорить о «высоких», «средних» и «низких» состояниях окисления. К «высоким» относим состояния окисления $+8$, $+7$, $+6$, к «средним» — состояния окисления $+5$, $+4$, $+3$ и к «низким» — состояния окисления ниже $+2$. Для металлов в «высоких» состояниях окисления наблюдается высокая ковалентность связей $\text{M}-\text{L}$, это, чаще всего, легко летучие соединения, в кристаллах которых со-

¹ В пиротехнических составах часто используются совершенно неожиданные для химиков-неоргаников соединения в качестве окислителей. Например, в известном дымовом составе в качестве окислителя применяется гексахлорэтан, а восстановителя — порошок металлического алюминия.

² Это связывают с тем фактом, что, по крайней мере, для изолированных молекулярных кластеров энергетика систем, их спектроскопия и геометрия обусловлены симметрией, мультиплетностью атомного терма и энергией свободного иона.

держатся изолированные слабо связанные между собой фрагменты (для состояния окисления +8 указанные свойства выражены в максимальной степени), число атомов ближнего координационного окружения резко ограничено (атомы О, F, редко N). Для металлов в «средних» состояниях окисления характерны высокая степень ионности связей М—L, или даже образование связей М—М, кристаллические структуры часто — каркасные, соединения характеризуются высокими энтальпиями сублимации, характерен большой ассортимент атомов, составляющих координационные полиэдры металлов. Элементы в «низких» состояниях окисления дают летучие, молекулярные или кластерные соединения, связь М—L в которых характеризуется высокой ковалентностью¹.

Из химической практики известно, что для рядов соединений металлов в одном и том же состоянии окисления и одинакового состава («изовалентные» и «изосоставные» серии) обычно имеют место близкие методики синтеза, а каждой группе «изовалентных» соединений можно приписать специфические способы стабилизации. Например, для ионов Ni(III), Ni(IV) (это типичные «средние» состояния окисления), являющихся сильными окислителями и для которых состояния окисления обычно считаются «высшими», как и для производных других трех- и четырехвалентных металлов существуют соединения с иодатами, периодатами², с макроциклическими лигандами, пептидами, α, α -дипиридилем, *o*-фенантролином, имидами, оксиматами³. Иначе говоря, реализуются координационные полиэдры, во многом аналогичные таковым для других металлов, «изовалентных» Ni. Далее, для меди состояния окисления +3 и +4 (последнее известно во фториде Cs₂CuF₆⁴ и оксиде La_{1-x}Sr_xCuO₃ (0 ≤ x ≤ 0,25)⁵) трудно достижимы и обычно трактуются как «высшие», хотя из сказанного понятно, что они относятся к «средним». С «изосоставными» соединениями других трех- и четырехвалентных металлов их объединяют типичные методы синтеза, а также способы стабилизации — октаэдрическое фторидное, либо, соответственно, квадратное оксидное окружение.

Достоинством такой классификации является то, что в каждой группе «изовалентных» соединений можно дополнительно проследивать закономерности в изменении свойств. Например, этот прием использовался в работе Г. Л. Гуцева и А. И. Болдырева (1984) при оценке энергий спектральных переходов ионов ZnO₄⁻ – FeO₄⁻ – CoO₄⁻ – NiO₄⁻ – CuO₄⁻.

¹ Особенности связи в кластерных соединениях см. в статье Г. П. Костиковой и Д. В. Королькова в журнале <Успехи химии>. 1985. Т. 54. С. 591.

² Levason W. // Coord. Chem. Rev. 1997. V. 161. P. 33

³ Bhattachaura S., Saha B., Dutta A. // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 170. P. 47.

⁴ Hoppe R. // Isr. J. Chem. 1978. V. 17. P. 48.

⁵ Demazeau G., Darracq S., Choy J. H. // High Pressure Res., 1994, V. 12, P. 323.

Состояния окисления могут быть как устойчивыми, так и неустойчивыми. Нестабильными могут быть как «высокие», так и «низкие» состояния окисления (их иногда называют «необычными»). В качестве критерия здесь полезно использовать знак при значении E° пары $M^{n+}/M^{(n-1)+}$, т. е. опираться на редокс-свойства соответствующих ионов. Например, состояния окисления марганца от +3 до +7 попадают в разряд «неустойчивых» (их производные — окислители); состояния окисления от +1 до –1 — также «неустойчивы» (их производные — восстановители). Для того же вольфрама оказывается, что состояние окисления +5 хотя и является, на первый взгляд, «высоким», но относится к «низшим» и «неустойчивым», так как его производные проявляют свойства восстановителей.

15.6. Влияние природы центрального иона

Для ионов d - и f -переходных элементов Г. В. Ионина и И. Г. Вохмин (1990) записали следующие ионизационные равновесия:



которые соответствуют окислительно-восстановительным реакциям изолированных ионов



где q , $(q-1)$ — число электронов в восстановленной и окисленной формах соответственно.

Вероятность существования для иона окисленной конфигурации d^{q-1} или f^{q-1} задается уравнением

$$\alpha = n_{q-1} / (n_q + n_{q-1}), \quad (15.19)$$

где n_i — число ионов соответствующей редокс-формы.

Для ионизационных равновесий (15.16), (15.17) при $k_B T \gg E_0$ имеет место следующее соотношение:

$$\alpha = (2L_{q-1} + 1) / [(2L_q + 1) + (2L_{q-1} + 1)], \quad (15.20)$$

где L_i — квантовое число орбитального момента нормальных термов.

Зависимость параметра α от q для d - и f -элементов приведена на рис. 15.2.

Видно, что изменение свойств свободных ионов от числа электронов в d - (f -) оболочках соответствующих атомов происходит периодически для каждой половины d - или f -серий элементов, причем

имеются сингулярности, приходящиеся на заполненную, полузаполненную и полностью незаполненную электронные конфигурации иона, т. е. наибольшая вероятность существования иона в окисленной форме имеет место именно для указанных сингулярных точек.

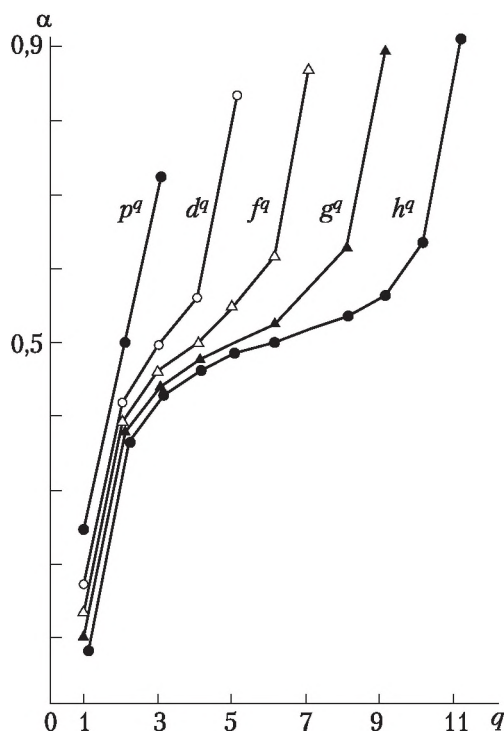


Рис. 15.2. Зависимость параметра α от числа электронов (q) в электронной конфигурации свободного иона

В растворах, когда говорить о полностью свободных ионах не приходится, уравнение (15.20) проявляется как тенденция, реализующаяся при подходящем соотношении влияющих факторов и при отсутствии накладывающихся эффектов поля лигандов (например, обусловленных различиями в энергиях стабилизации кристаллическим полем), и т. д.

Многие исследователи подмечали аномально высокую стабильность состояний окисления ионов, имеющих электронную конфигурацию d^0 , d^5 , d^{10} ¹. Главным фактором, определяющим таковую, является электростатическая часть потенциала кристаллического

¹ Реальная заселенность d - или f -состояний в ионах, существующих в конденсированной фазе, безусловно, отличается от формальной. Нами принимается, что « d^n » — термин, характеризующий тип диаграммы Танабе — Сугано при интерпретации электронных спектров.

поля, изменяющаяся в естественном ряду ионов *d*-металлов аналогично сингулярностям на рис. 15.2.

Для семейства лантанидов также неоднократно отмечалась необычно высокая стабильность соединений с конфигурациями f^0 , f^7 , f^{14} . Однако, заметим, это касается только производных Ln^{IV} . Соединения с конфигурацией f^0 , а это только случай Ce, стабильны в большей мере, чем аналогичные комплексы элементов с иным составом *f*-оболочки, включая и соединения с полузаполненной оболочкой (устойчивость соединений определяется обменной частью электростатического взаимодействия *f*-электронов, и ее изменение в ряду лантанидов воспроизводит тетрад-эффект). Для более высоких состояний окисления, например, гипотетического Pr^{V} , существование соединений с конфигурацией f^0 невозможно¹, так как ионизация состояний Pr^{IV} (конфигурация $[\text{Xe}]f^1$) происходит с 5*p*-уровня, а не с 4*f*, и оставшийся f^1 -электрон может удалиться только после возбуждения половины электронов с 5*p*-орбиталей ЦА (это следует из данных²).

Итак, уравнение (15.20) отражает фундаментальное свойство редокс-систем, существенно влияющее на потенциал E° . Природа растворителя, температура, наличие в системе дополнительных лигандов и т. п. сказываются на E , но природа центрального атома преимущественно учитывается величиной E° .

15.7. Влияние природы лигандов

Существуют лиганды, стабилизирующие «высшие» или «низшие» состояния окисления. Это деление не является строгим, так как при классификации невозможно в полной мере учесть особенности и природу ЦА комплексов. Тем не менее, правила выбора лиганда формулируются (Ньюхолм Р., Чатт Дж.) следующим образом.

(1) «Низшие» состояния окисления предпочтительнее стабилизируются лигандами, понижающими электроотрицательность металла. Такие лиганды³ должны иметь свободные орбитали, на которые металл может передать избыток электронной плотности (т. е. должен быть облегчен переход электронов с металла на лиганд). Можно легко обнаружить, что существенное влияние на редокс-потенциа-

¹ Недавно появилось неподтвержденное сообщение о возможности реализации в экстремальных условиях (благородногазовые твердые матрицы) состояния Pr^{V} [S. X6 Hu, J. Jian, J. Su, et al. Pentavalent lanthanide nitride-oxides: NPrO and NPrO -complexes with $\text{N}=\text{Pr}$ triple bonds. Chem Sci. 2017. V.8(5). P. 4035—4043].

² Carlson T. A., Nestor C. V., Wasserman J. N., McDowell J. D. // Atomic Data. 1970. V. 2. P. 63; Kiselev Yu. M. // Abstracts of Rep. Proc. 2nd Internat. Conference on *f*-Elements (ICfE-2). Helsinki, 1994. P. 184

³ Имеются в виду атомы элементов, координированных в ближней сфере ЦА.

лы пар M^{n+1}/M^{n-1} имеет соотношение констант устойчивости η , которое вносит определяющий вклад в величину ε уравнения (15.3):

$$\eta = K\{M^{n-1}L\}/K\{M^nL\}. \quad (15.21)$$

По мнению К. Б. Яцимирского¹, значения η высоки (>1) для «мягких» лигандов, лигандов с π - или σ -акцепторными орбиталями (CO , PR_3 , SR_2 и т. п.), лигандов с азометиновыми группировками и т. д. Значения η малы (<1) для таких жестких лигандов, как F^- , OR^- и лигандов, содержащих аммино- или амидо-группировки. Величины η существенно зависят от возможности лигандов проявлять хелатный или макроциклический эффекты.

(2) Высшие состояния окисления металлов предпочтительнее стабилизируются лигандами, повышающими кажущуюся π -электронную плотность на металле, т. е. должен быть облегчен переход π -электронов типа лиганд — металл. Лиганд должен быть высокоэлектроотрицательным, так как в противном случае электронная плотность может сместиться к ЦА, что вызовет его восстановление (это чаще всего: фторид-, оксид- и хлорид-ион, а также $\eta^5-C_5Me_5$ и имид).

Такой подход является традиционным, а высокая электроотрицательность — даже тривиальным аргументом при рассмотрении стабилизации «высших» состояний окисления, например, Ni^{III} или Cu^{III} в эльпасолитах $A_2A'M^{III}F_6$ (A, A' — катионы щелочных металлов, $M^{III} = Al, Ga, Ni, Cu$), когда Cu и Ni имеют $t_{2g}^6e_g^2$ или низкоспиновое $t_{2g}^6e_g^2$ основное состояние.

15.8. Соотношения свойств центрального атома и лигандов

Как отмечалось, величина потенциала ε обуславливается различиями в прочности комплексов ионов окисленной и восстановленной форм, а в первую очередь, соотношением свойств ЦА и лигандов. Его прекрасно иллюстрируют классические результаты, полученные в работах Н. И. Печуровой для комплексонов и β -дикетонатов металлов в высших состояниях окисления, которые актуальны до сих пор в связи с перспективностью этих объектов для практики.

Комплексоны и β -дикетонаты обычно неустойчивы к внутримолекулярному окислению-восстановлению. На скорость редокс-взаимодействия оказывает влияние природа лиганда. Так, по отношению к Se^{IV} в присутствии ЭДТК² в кислой среде (рН 2,0) восстановительная способность лигандов растет по ряду H_2Mal —

¹ Yatsimirskii K. B. // Bull. Pol. Acad. Sci., Chem. 1994. V. 42. P. 299.

² Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК).

H_2Tar — H_3Cit — H_2Ox ¹. Скорость окисления ионами V^{V} фосфорсодержащих комплексонов уменьшается в последовательности ДТПФ—ЭДФ—АДФУ—НДФ². Из этих данных очевиден вывод, что из-за сравнительно высокой восстановительной активности органических лигандов, в частности комплексонов (а в особенности фосфорсодержащих), которая возрастает с увеличением числа карбоксильных и гидроксогрупп в молекуле лиганда, протекание внутрикомплексного редокс-процесса всегда следует учитывать при попытке стабилизации ионов металлов-окислителей. На стабильность комплексонов к этому взаимодействию оказывают влияние:

- природа связи металл—лиганд;
- величины констант устойчивости;
- восстановительная способность лиганда;
- его дентатность;
- КЧ металла;
- природа неорганического аниона, участвующего в реакции, и некоторые другие факторы.

Если в системах $\{\text{M}^{n+}\text{-комплексон}\}$ имеет место преимущественно ионный характер связи металл—лиганд (например как в комплексонатах Ce^{IV}), то скорость внутримолекулярного редокс-взаимодействия определяется главным образом устойчивостью комплексов. В связи с этим, подбирая соответствующий лиганд, можно частично подавить внутримолекулярное редокс-взаимодействие. Например, $\lg \beta_4 \text{Ce}(\text{ДБМ})_4 = 51,7$, что свидетельствует о высокой прочности комплекса. Здесь внутримолекулярное редокс-взаимодействие эффективно подавлено, а комплекс удается выделить в твердом виде. Окислительной деструкции он подвергается лишь выше 280 °С.

Отметим, что β -дикетонаты образуют с Ce^{IV} весьма прочные комплексы, которые можно выделить из раствора и которые разлагаются при температуре заметно выше 100 °С. *Тетраakis*-комплексы по термической стабильности располагаются в следующий ряд:



который можно рассматривать как ряд предпочтительности β -дикетонатов при стабилизации высших состояний окисления. Увеличение донорной активности атома кислорода лиганда вызывает рост стабильности комплекса. Важно, что внутримолекулярное редокс-взаимодействие осуществляется даже в растворах наиболее прочных органических комплексов, хотя и достаточно медленно.

¹ Лимонная (H_3Cit), винная (H_2Tar), щавелевая (H_2Ox) кислоты.

² Диэтиленetriаминпентаметилфосфоновая кислота (ДТПФ), этилендиаминтетраметилфосфоновая кислота (ЭДФ), нитрилотриметилфосфоновая кислота (НДФ), аминокдиметилфосфоновая моноуксусная кислота (АДФУ).

Если связи металл — лиганд преимущественно ковалентны, то скорость редокс-взаимодействия определяется главным образом восстановительной активностью лиганда. Так, для комплексонов Mn^{III} (и V^V), которые можно рассматривать как пример комплексов с существенным ковалентным вкладом, предполагается корреляция между восстановительной способностью лиганда и скоростью окисления комплекса. Более сильный, как считается, восстановитель — ЭДТК восстанавливает Mn^{III} быстрее, чем НТК, имеющая менее выраженные восстановительные свойства.

Взаимное влияние «центральный атом — лиганд». Смещение и даже полный перенос электронной плотности с лиганда на металл или наоборот рассматривается в рамках проблемы «взаимного влияния» (см. тему 10).

Рост ковалентности связи $M—O$ часто повышает стабильность состояния окисления, как это показано на примере комплексов $Tb(IV)$ со следующими лигандами: $[PW_{11}O_{39}H_2O]^{7-}$, $[IO_4]$, $[TeO_6]^{6-}$, $[CO_3]^{2-}$. В этом ряду справа налево повышается стабильность к восстановлению до $Tb(III)$, хотя ближнее координационное окружение ЦА во всех случаях одинаково — это атомы кислорода.

Для лигандов сильного поля (вроде α , α' -дипиридила, о-фенантролина) в качестве причины, упрочняющей связь металл — лиганд, безусловно выступают σ -связи, причем катион является акцептором, а лиганд — донором электронов. Кроме того, d -орбитали катиона могут принять участие в образовании π -связи, а катион выступает в роли π -донора. То есть образование дополнительной π -связи вызывает стабилизацию «низких» состояний окисления, например в карбонилах, комплексах фосфина, фосфинооксида, макроциклических лигандов и др.

Здесь уместно провести аналогию с эффектами, наблюдаемыми в электронных спектрах, когда предполагается перенос заряда (ПЗ). В спектрах с ПЗ фиксируются широкие и весьма интенсивные полосы поглощения (коэффициенты экстинкции более 10^3 — 10^4 л/моль · см). Если они захватывают видимую область спектра, то они и определяют окраску твердого вещества или раствора.

Так, считается, что имеют место два механизма возникновения таких спектров и соответствующих полос поглощения в них. Первый связан с ПЗ типа металл \rightarrow лиганд (ПЗМЛ), а второй характерен для ПЗ лиганд \rightarrow металл (ПЗЛМ) [122]. ПЗМЛ ожидается, когда лиганд имеет низколежащие вакантные орбитали. Это относится к системам с ненасыщенными лигандами, способствующими образованию разрыхляющих орбиталей π -типа (пиридин, пиразин, α , α' -дипиридил и т. д.) и ионами металла с низших состояний окисления типа Mo^0 , Re^I , Fe^{II} и т. д. Так, для комплексов N -оксида пиколина энергия ПЗМЛ уменьшается в ряду: $Cr^{III} > Cu^{II} > Mn^{II} >$

$> \text{Ni}^{\text{II}} > \text{Co}^{\text{II}} > \text{Fe}^{\text{II}}$ ¹. Он не симбатен последовательности соответствующих потенциалов ионизации ЦА, поскольку они измерены по отношению к процессу ионизации атомов в газе. Эта последовательность согласуется с легкостью окисления (восстановления) соответствующих координационных соединений: производные хрома весьма стабильны к окислению (неустойчивы к восстановлению), а другой крайний член ряда — Fe^{II} , напротив, относительно легко переходит в форму Fe^{III} (и даже Fe^{IV} при определенных условиях).

Спектры с ПЗ могут дать информацию и о стабильности состояний окисления, и об эффективности стабилизации таковых.

Так, в ряду «изоэлектронных» молекул $\langle \text{ЭО}_4 \rangle$ с электронной конфигурацией центрального атома d^0 ² изменение энергии полосы с ПЗЛМ типа $t_1 \Rightarrow 2e$ (симметрия T_d) происходит следующим образом:

	MoO_4^{2-}	TcO_4^-	RuO_4	RhO_4^{+*}
$E_{\text{ПЗ}}, \times 10^3 \text{ см}^{-1}$	43,20	34,60	25,98	16,65
	WO_4^{2-}	ReO_4^-	OsO_4	IrO_4^{+*}
$E_{\text{ПЗ}}, \times 10^3 \text{ см}^{-1}$	50,30	44,00	33,80	24,82

*Оценка.

По мере увеличения окислительной способности комплексообразователя (как в этой последовательности), обусловленной повышением состояния окисления, должен наблюдаться, и наблюдается красный сдвиг, так как именно таким образом меняются величины соответствующих оптических электроотрицательностей Иоргенсена. Эквивалентное объяснение дается в терминах повышения или понижения энергий соответствующих электронных состояний в МО тетраэдрических молекул. Поскольку здесь рассматриваются системы с конфигурацией d^0 , для которых энергия стабилизации кристаллическим полем равна нулю, а для тетраэдрических систем с высокоэлектроотрицательным лигандом — кислородом — возможны только преимущественно ионные системы, красный сдвиг свидетельствует прежде всего о симбатном изменении в ряду $E_{\text{ПЗЛМ}}$ и основного вклада в энергию стабилизации, т. е. о понижении устойчивости тетраоксидов и, следовательно, «высшего» состояния окисления.

Таким образом, для получения редокс-устойчивых комплексов необходим подбор оптимальных соотношений свойств частей, составляющих комплекс.

¹ Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / пер. под ред. А. Ю. Цивадзе. М. : Мир, 1987. Т. 2. С. 424.

² Реальная заселенность, например, в случае марганца — это $d^{4,7-5,2}$.

Имеется ряд мнений о способах установления подобного соответствия. Наименее противоречивыми представляются соображения Ньюхольма и Чатта, согласно которым при анализе вопроса о стабильности состояний окисления необходимо принимать во внимание следующие обстоятельства.

1. Если атом, при помощи которого лиганд присоединяется к ЦА, имеет высокую электроотрицательность (низкую деформируемость) и поэтому образует преимущественно ионные связи, то обычно осуществляется такое состояние окисления металла, при которой *d*-оболочка наполовину заполнена (или же комплексобразователь имеет максимальное число неспаренных электронов, т. е. ионное состояние с максимальной мультиплетностью).

2. Если электроотрицательность связывающего атома лиганда низка (он способен деформироваться) и образуются преимущественно ковалентные связи, то стабилизируется то состояние окисления, в которой центральный атом имеет либо полностью заполненные, либо наполовину заполненные *d*-состояния.

15.9. Стабилизация состояний окисления кристаллической решеткой

В твердых соединениях могут существовать такие окислительные состояния, которые в водных средах (кислых или щелочных) совершенно неустойчивы: так, в твердых фторидах стабилизированы не существующие в растворе ионы Pr^{IV} , Nd^{IV} , Au^{V} , Ag^{V} , впрочем как и многие другие. Число примеров здесь можно существенно увеличить. Ясно, что причины повышения устойчивости состояний окисления в кристаллах связаны с особенностью поведения ионов металлов в кристаллической решетке.

Твердое состояние придает существенную специфику и окислительно-восстановительным процессам. Иллюстрацией этому может служить тот факт, что в щелочной среде Fe^{II} (в соответствующем твердом гидроксиде) является более сильным восстановителем, по сравнению с Fe^{II} в акваионе. Действительно, гидроксид Fe^{II} при $\text{pH} > 7$ может восстанавливать гидроксилламин до аммиака, а в нейтральной среде это невозможно. Указанный пример показывает, что переводение веществ в твердую фазу способствует изменению устойчивости одной из валентных форм, составляющих редокс-пару (в данном случае это — $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$), что позволяет направленно влиять на свойства вещества.

Рассмотрим вопрос на примере оксидных соединений, поскольку для них в связи с открытием в медь-оксидных материалах сверхпроводимости получено значительное число эмпирических сведений, а также проведены расчеты электронного строения различных со-

единений, в том числе и с применением современных зонных методов.

Обычно считается, что высокие окислительные состояния в твердых оксидах могут стабилизироваться за счет введения в них электроположительного элемента. Функция последнего заключается в стабилизации полностью занятых $2p$ -полос кислорода, а стабилизация состояния окисления возникает за счет увеличения ковалентности связей $M-O$. Иначе говоря, условием стабильности той или иной валентной формы в оксидах является определенное расположение донорного $O2p$ -уровня и акцепторного d -уровня металла, а также наличие или отсутствие соответствующего перемещения электронной плотности¹.

Дж. Бардеттом² была сделана попытка уточнения этих представлений на примере оксидов элементов 1B группы Периодической системы. В них с помощью зонных расчетов рассмотрено электронное строение серии однотипно построенных бинарных и тройных оксидов меди, серебра и золота в разных состояниях окисления от +1 до +3 (состава M_2O , MO , M_2O_3 и $A^I M^{III}O_2$, где $M = Cu, Ag, Au$, а $A = K$) и стабилизация высоких состояний окисления этих элементов. В частности, сделан вывод, что для оксида $KCu^{III}O_2$ можно говорить об эффективном переносе заряда от калия к кислороду, что ведет к повышению $O2p$ -уровня по энергии, уменьшению $spd(Cu)-3p(O)$ разности энергий и к более сильному взаимодействию между атомами Cu и O , т. е. к росту ковалентности связи $Cu-O$.

На рис. 15.3 приведен важный результат. Показаны суммарные и парциальные плотности электронных состояний для бинарных и тройных оксидов Cu, Ag, Au . Для бинарных систем при движении от $M(I)$ к $M(III)$ положение d -полос M и кислорода изменяется от состояния, когда d -уровень M оказывается выше O -полосы, до противоположного, когда O -уровни наоборот оказываются выше d -уровней M . По мнению Бардетта, эти результаты, на первый взгляд, могут вызвать доверие к идее Слейта, согласно которой имеет место эффективный перенос электронной плотности с более высоко расположенного уровня кислорода на более низкий уровень металла, который и вызывает понижение «заряда атома металла», т. е. так объясняется вроде бы невозможность существования высокого состояния окисления Cu в $M^I M^{III}O_2$. Однако эта модель неудовлетворительна для соединений типа $K^I M^{III}O_2$. В $KCuO_2, Ag_2O_3, Au_2O_3$ центры тяжести pd -полос металла лежат ниже $O2p$ -полос,

¹ Говоря про стабильность состояний окисления, мы здесь имеем в виду устойчивость к любому изменению электронной плотности на атоме переходного металла, в т. ч. и связанному с возникновением или наоборот устранением эффекта локализации-делокализации электронов, например, в случае демедализации системы.

² Burdett J. K. / Abstr. Internat. Confer. Chemistry d-Transition Elements. Saint-Malo, Fr., April 1997. P. I—02.

а соответствующие соединения существуют, и достаточно устойчивы. В KCuO_2 , Ag_2O_3 и Au_2O_3 центры тяжести nd -полос металла лежат ниже $\text{O}2p$ -полос, как и в Cu_2O_3 , но эти соединения все же существуют в отличие от Cu_2O_3 , который крайне неустойчив, если существует. Кроме того, $\text{Ag}4d$ -полоса лежит заметно ниже $\text{O}2p$ -полосы, чем $\text{Cu}3d$ -полоса в Cu_2O_3 . То же самое, но в меньшей степени, верно и для KCuO_2 . Важно, что рассмотрение энергий центров тяжести одиночных полос в модели Слейта не может объяснить неустойчивость Cu_2O_3 .

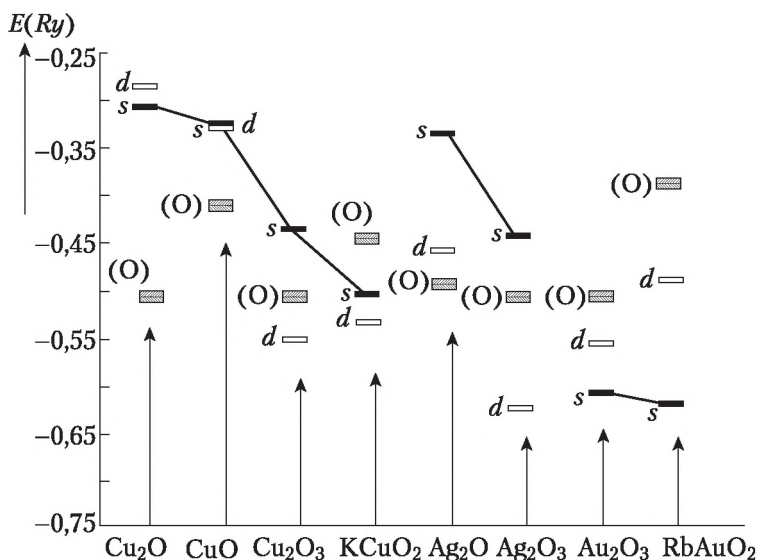


Рис. 15.3. Плотности электронных состояний для бинарных и тройных оксидов Cu, Ag, Au^{3+}

Бардетт принял, что M_2O_3 можно представить как $(\text{MO}) \cdot (\text{MO}_2)$, причем структурный фрагмент (MO) выполняет роль электроположительного элемента. Понятно, что $(\text{A}) \cdot (\text{MO}_2)$ должен быть много более ионным, чем $(\text{MO}) \cdot (\text{MO}_2)$, так как щелочные металлы более электроположительны, чем (MO) . Результатом этого является то, что MO_2 имеет более высокий эффективный отрицательный заряд в тройных соединениях AMO_2 , чем в бинарных оксидах M_2O_3 . Этот заряд воздействует главным образом на атомы кислорода, повышая по энергии $\text{O}p$ -полосы и перемещая их ближе к $4s$ - и $4p$ -полосам металла. В результате происходит лучшее смешение металлических и лигандных орбиталей с высшими ns - и np -орбиталями в AMO_2 . Также имеет место большая степень s - p - d -гибридизации переходного металла, так как все полосы M ближе к кислородной полосе в соединениях AMO_2 , чем в бинарных оксидах. Тем не менее, можно полагать, что сила взаимодействия орбиталей металла и кислорода (в качестве меры этой силы принята ширина полосы) в бинарных

оксидах понижается в ряду $\text{Cu} < \text{Ag} < \text{Au}$ из-за наличия фрагментов (МО). Дополнительное упрочение связи в случае соединений золота определяется релятивистскими эффектами. Вероятно, МО в (МО). (МО₂) достаточно электроположителен для $M = \text{Ag}, \text{Au}$, но не для $M = \text{Cu}$.

Таким образом, эффекты стабильности состояний окисления, исходя из зонных расчетов, видятся, в первую очередь, в свойствах химической связи металл—лиганд, а не во вкладе собственно кристаллического состояния. Существующее в кристаллах локальное поле определяет структуру и стабильность в первом приближении¹, а другие взаимодействия могут менять величину энергетической щели, ожидаемой на основании простых теорий. Иначе говоря, локальные факторы преобладают над коллективными. Общую энергию кристалла определяет тонкий баланс сил связывания и отталкивания, поскольку в пределах одной и той же зоны сосуществуют связывающие и разрыхляющие дискретные электронные уровни.

Это ярко проявляется в случае эффекта так называемой «матричной стабилизации», когда ион металла в необычной для него валентной форме помещается в ионный кристалл-«хозяин». В этом случае процесс замещения иллюстрируется картинками типа показанной на рис. 15.4, справедливыми для каркасных структур.

15.10. Размерные эффекты и теория изоморфной смесимости

В изложенной ситуации неявно подразумевается описание твердой системы с термодинамических позиций. Действительно, момент окончания ее формирования уже соответствует по крайней мере квазиравновесному состоянию, так как жесткая кристаллическая решетка определяет серьезные затруднения для ионов, ее составляющих, любого вида движения, кроме тепловых колебаний.

Важность размерного фактора следует из теории изоморфной смесимости², часто использующейся при описании эффектов замещения.

Основное уравнение этой теории для энтальпий смешения (ΔH_m) выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= x_1 x_2 [(A/R)(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 + c m n z_M z_X (\Delta R/R)^2] = \\ &= 332 \cdot m z_M z_X x_1 x_2 [\alpha (\Delta \epsilon)^2 / 2R + c' n (\Delta R/R)^2], \end{aligned} \quad (15.23)$$

¹ Здесь полезно ознакомиться с обзором проблемы «матричной стабилизации» (см. Киселев Ю. М. // Успехи химии, 2009. Т. 78 (1). С. 3—24).

² Урусов В. С.. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977, 235 с.

где x_i — мольные доли компонентов i , A — константа Маделунга, R — среднее межатомное расстояние в координационном полиэдре твердого раствора, α — приведенная константа Маделунга, ϵ_i — степень ионности компонентов i , n — координационное число, m — число атомов в формуле соединения, z_i — степень окисления атомов M и X , c^1 — подгоночный коэффициент, причем $c/332 = c'$. Параметр « c » зависит от характера химической связи.

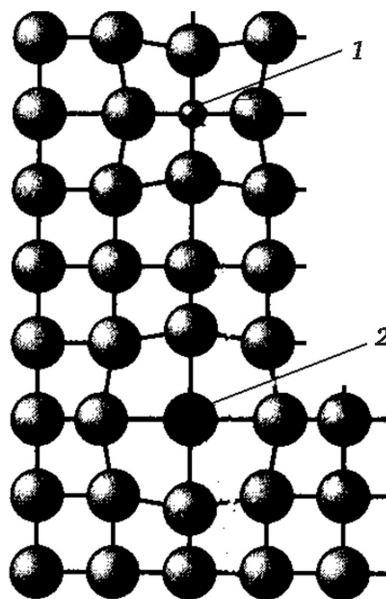


Рис. 15.4. Схема замещения атомов в узлах каркасной кристаллической решетки («гомодесмический» кристалл):
небольшие по размеру атомы (на рисунке обозначены цифрой 1) сжимают решетку, а крупные (2) — расширяют

Считается, что для реализации замещения в узлах решетки разность электроотрицательностей замещаемых и замещающих ионов не должна превышать 0,4 единиц по Полингу. Для существенно ковалентных соединений внедрение в решетку кристалла-хозяина облегчено, что обуславливает и расширение пределов смесимости при прочих равных условиях. Количественно эффект влияния природы химической связи на замещение выражают в виде соотношения

$$Q = b(\Delta\epsilon)^2, \quad (15.24)$$

где Q — парциальная энтальпия, учитывающая ионность (ковалентность) связи в решетке, если представить ΔH_m в виде аддитивной суммы инкрементов.

¹ Константа c пропорциональна объему и коэффициенту сжимаемости β .

При близких размерах взаимозаменяемых ионов, когда $\Delta R/R = 0$, энергия смешения быстро растет с увеличением различий в характере связи, т. е. $\Delta\epsilon$. Это же сопровождается резким сужением пределов изоморфизма. Однако главным условием изоморфного замещения (с расположением иона допанта в решеточном узле матрицы) является размерное соответствие ионов примеси и «хозяина» (см. рис. 3.1, 15.5).

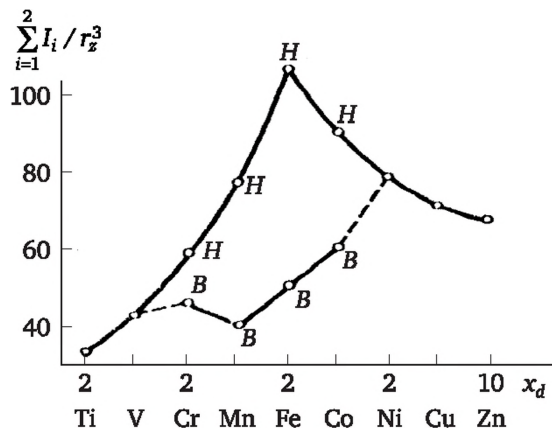


Рис. 15.5. Изменение размеров кристаллических радиусов 3d-элементов от «ионного потенциала» вида $\sum_{i=1}^2 I_i / r_i^3$

По правилу Гольдшмидта ионные радиусы замещающего и замещаемого ионов не должны различаться более, чем на ~15 %. Например, в системе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Er}^{\text{III}}$ значительные различия в размерах ионов Al^{III} и Er^{III} обуславливают локализацию последних не в узлах, а в октаэдрических пустотах решетки, несмотря на изовалентность этих ионов. При формировании кристаллов матричной системы с изменением ионного радиуса примесного иона может изменяться и локальная симметрия соответствующего узла. При этом за счет нарастания несоответствия между размерами центрального иона и лигандов ближнего координационного полиэдра возможно изменение КЧ, тем более что ионные радиусы различаются примерно на 20 % при изменении КЧ на две единицы. Попутно заметим, что приблизительно такое же изменение ионных радиусов происходит и при изменении их состояния окисления на те же две единицы. Спиновый «кроссовер»¹, особенно характерный для ионов 3d-металлов, также может изменить размер ионов примерно на те же 20 % без изменения КЧ (см. также рис. 3.1).

Второе условие стабильности — энтропийный фактор, за счет которого возможно понижение энергии Гиббса системы до $\Delta_r G < 0$. На фоне

¹ Изменение для иона металла высокоспинового состояния на низкоспиновое.

относительно небольших значений энтальпий образования тройных или четверных оксидов из бинарных оксидов, а они часто находятся в окрестности нуля, даже небольшие изменения энтропии могут быть весьма значимыми. В то же время при изовалентном замещении, в особенности при малых количествах примеси, существенное изменение энтропии всей системы в целом маловероятно. Тем более, если при этом не изменяется ближнее координационное окружение стабилизируемого иона.

По мнению Ю. Д. Перфильева, влияние матрицы заключается в том, что кристаллическая решетка соединения при замещении основного иона препятствует искажению координационного полиэдра иона примеси. С точки зрения фактологии похоже, что это действительно так, только неясна все же природа этих препятствий.

Эту природу в физике легированных кристаллов пытались выявить в рамках простых физических теорий типа теорий кристаллического поля и поля лигандов. При описании ионов, распределенных в кристаллической среде, из всех возможных взаимодействий ион-кристалл и ион-ион выделяют главные, сохраняющие основные свойства системы, что позволяет найти решение наиболее простым образом. Гамильтониан H примесного иона записывается в следующей форме:

$$H = H_0 + V_{ee} + V_k + V_{so}, \quad (15.25)$$

где H_0 — член, учитывающий взаимодействие электронов иона примеси с его ядром, V_{ee} — потенциал межэлектронного взаимодействия в этом ионе, V_k — потенциал взаимодействия иона примеси с кристаллическим полем, V_{so} — потенциал, описывающий спин-орбитальное взаимодействие.

Различия между этим гамильтонианом и гамильтонианом, принимающимся при рассмотрении иона в кристаллической решетке (см. уравнение 4.11), заключаются в потенциале V_k , зависящем от симметрии положения этого иона в кристалле. Отличие от принятого для комплексных соединений здесь заключается в том, что симметрия кристаллического поля и соответствующее описание для координационных соединений обусловлены совокупностью свойств центрального иона и лиганда, а в примесном случае симметрию иону заказывает симметрия локального поля узла, в котором располагается допирующий ион.

На потенциал V_k оказывает влияние множество чисто решеточных явлений. В первую очередь это взаимодействие оптических электронов локального центра с тепловыми колебаниями — так называемое электрон-фононное взаимодействие. Оно проявляется в электронных спектрах в виде колебательных спутников бесфононных полос, которые могут даже сливаться в широкие полосы поглощения. Электронно-коле-

бательное взаимодействие обуславливает и процесс миграции интенсивности в полосах поглощения активированных кристаллов. Компенсация избыточного заряда в случае гетеровалентного замещения может протекать путем создания разнообразных вакансий, узлов с локализованными зарядами и т. д. В соответствующих электронных спектрах это проявляется в множественности оптических центров окраски.

Разнообразные эффекты поля лигандов должны проявляться и в спектрах ионов переходных металлов, помещенных в кристаллические матрицы. Отличие здесь заключается в следующем. Максимум полосы поглощения, отвечающий иону примеси, не соответствует чисто электронному переходу, для энергии которого получены теоретические формулы. Это особенно важно для широких полос, ширина и положение которых на оси энергий интерпретируется лишь с учетом многофононных переходов. В этом случае максимум полосы поглощения смещается в коротковолновую область относительно частоты чисто электронного перехода на величину $\Delta\omega = (\delta\Omega)^2/(16\omega_{\text{ф}} \ln 2)$, где $\delta\Omega$ — полуширина полосы, $\omega_{\text{ф}}$ — частота фононов (высокотемпературный случай), либо $\Delta\omega = (\delta\Omega)^2/(\delta\omega_{\text{ф}} \ln 2)$ (случай низкой температуры). Оценка $\Delta\omega$ для $\delta\Omega = 1 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_{\text{ф}} = 1 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$ дает величину порядка $1 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 1/8 \text{ эВ}$).

Фактически это значение по порядку величины и определяет чисто решеточный вклад в энергию стабилизации ионов, изолированных в матрице. Остальная часть энергии стабилизации иона в кристалле обусловлена симметрией поля лигандов и иными факторами, а в первую очередь — природой лиганда и природой связи металл-лиганд. Таким образом, с энергетической точки зрения эффект матричной стабилизации, в общем, невелик.

Возможно, это является причиной того, что попытки даже качественного описания явления с точки зрения теории поля лигандов не очень показательны из-за накопления при этом погрешностей. Они могут быть обусловлены, например, тем, что прямая связь заселенности основного электронного состояния с энтальпийным вкладом отсутствует, а в соответствующих молекулярных орбиталях участвуют также и возбужденные состояния. Это заключение еще более справедливо при неучете корреляционных эффектов. Например, расчеты в приближении Хартри — Фока, в которых игнорируется $\alpha\beta$ -корреляция, приводят к значительной систематической ошибке вследствие относительного завышения энергий синглетных состояний.

Отметим, что существующие в настоящее время мнения о природе эффекта матричной стабилизации в рамках термодинамических представлений, в общем, не безупречны. Они еще применимы к каркасным решеткам (в них стабилизируются неустойчивые

низкие состояния окисления металлов, например, Sc^{II} во флюорите) или к разупорядоченным системам (например, к стеклам), но плохо работают для островных структур, хотя именно таковые чаще всего используются для стабилизации высоких окисленных состояний металлов.

На это прямо указывалось в теоретической работе М. Атанасова (1997). В ней было показано, что теория изоморфной смесимости требует уточнения для практически важных случаев кристаллических матриц на основе кислородных производных Ge^{IV} , Si^{IV} , P^{V} , As^{V} , S^{VI} , Se^{VI} и Cr^{VI} , V^{V} (в оливинах, апатитах и сподиоситах) при изоморфном замещении ионами Cr^{IV} , Mn^{V} и Fe^{VI} . В этом случае энергии d -уровней центральных ионов изменяют состояния переноса зарядов, что приводит к эффективному понижению параметров кулоновского отталкивания, а при этих условиях для тетраэдрических систем $\langle \text{MO}_4 \rangle$ теория изоморфного замещения не применима. Этот вывод принципиален для аналогичных твердых матричных систем в связи с тем, что именно в них высока вероятность реализации высоких состояний окисления ионов тяжелых переходных элементов (IrO_4^+ , IrO_4^- , RhO_4^-).

Помимо этого, Атанасов неэмпирическим расчетом охарактеризовал стабилизацию модельных тетраэдрических кластеров с центральными ионами Cr^{IV} , Mn^{V} и Fe^{VI} и с лигандами OH^- и O^{2-} в терминах конкуренции электростатической и ковалентной связей. Ковалентность внутри тетраэдров уменьшает заряд на атомах металла и кислорода из-за переноса электронной плотности с лиганда на металл. Ионная связь между тетраэдрами в кристаллах действует в противоположном направлении, способствуя формированию ионных частиц с максимальным приростом электростатической энергии. Энергии ковалентной связи аддитивны, а энтальпии смешения малы или незначительны, что приводит к возможности существования протяженных твердых растворов, даже если ионы хозяина и гостя, типа Mn^{V} и P^{V} или Fe^{VI} и Cr^{VI} , значительно различаются по размерам.

При формировании матричной системы с примесными ионами переходных металлов ключевым является эффект изменения состояния окисления иона металла-гостя во время синтеза при перемещении его из «прекурсора» в финальную систему, существование которой допускается термодинамически. Состояние окисления упомянутого иона-гостя как бы «подстраивается» под таковое для иона металла самой матрицы независимо от типа замещения — изовалентного или гетеровалентного.

В заключение этого подраздела заметим, что термодинамика может объяснять только макроскопические эффекты, когда концентрация допанта в матричной системе оказывается ощутимой. В слу-

чае исчезающе малых количеств допантов, как, например, для системы $\text{Cs}_2\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4\text{:Co}^{\text{VI}}$ ситуация оказывается более сложной.

При анализе известных сведений о матричных системах складывается впечатление, что кристаллическая решетка матрицы навязывает свойство внедренному в нее иону примеси. С качественных позиций это можно связать с наличием тонкого баланса ионности — ковалентности в кристаллах матричных систем. Заметим, что матричные системы с весьма неустойчивыми окислительными состояниями примесных ионов обычно нестабильны.

Поэтому ограничимся качественным описанием *механизма стабилизации*.

При описании механизма определимся с движущей силой изменения окислительного состояния. На наш взгляд, в качестве таковой в кристаллах матричных систем с заряженными ионами выступает дальнедействующий кулоновский потенциал, формирующийся во время синтеза за счет гетеровалентного замещения и появления компенсирующих заряд дефектов. В кристаллах с заряженными примесными ионами наличие этой силы вызывает образование кластеров и даже их перемещение в пространстве кристалла (это термодинамически выгодно¹). Характерной иллюстрацией здесь может явиться эффект воздействия через жидкую фазу на коэффициенты распределения малых примесей с очисткой от них полупроводниковых кристаллов, что многократно подтверждено экспериментально. Для ионных кристаллов эффект очистки также наблюдается² (например, в легированных кристаллах типа флюорита), и его связывают с перемещением кластеров образующихся в процессе синтеза.

Наличие указанной силы не может не привести к изменению электронного состояния ионов примеси, так как, например, при легировании полупроводников ионами $3d$ переходных металлов d -уровни этих ионов как бы привязаны к неким опорным электронным уровням матрицы (разница в положении уровней внутриионных переходов равна разности энергий вершин валентной зоны). Кристаллическая решетка может реагировать на процесс перезарядки примесных центров, поляризуясь и экранируя в ионах примеси возможные осцилляции заряда, которые в принципе, могут обуславливаться гетеровалентным замещением (Л. И. Рябова и др., 2002). Следствием этого может явиться возникновение в некой локальной области кристалла градиента потенциала (создает некую напряженность электрического поля), следствием чего как раз и может являться «подстраивание» окислительного состояния ионов примеси до среднего

¹ Фистуль В. И.. Сильнолегированные полупроводники. М., Наука, 1967. 416 с.; Бахрушин В. Е. Получение и физические свойства слаболегированных слоев многослойных композиций. Запорожье, ЗИГМУ, 2001, 248 с.

² Казанский С. А., Рыскин А. И. //Физика твёрдого тела, 2002. Т. 44. С. 1357.

состояния окисления атомов металла решетки в целом. Во всяком случае, известно, что в твердых растворах вблизи вакансий существуют градиенты электрических полей, заметные даже на расстоянии 4—5 атомных сфер от точечного дефекта. Считается также, что от величины этих градиентов зависят форма кривой изменения потенциальной энергии вдоль пути диффузии и параметры диффузионного процесса.

Во время кристаллизации матричной системы в ней безусловно существуют градиенты температуры, массы, и, вероятно, потенциала, а также устанавливается определенное направление перемещения масс. По крайней мере, для металлов давно обсуждаются, как механизм роста выделений при распаде твердых растворов, так и теоретические аспекты эволюции пересыщенных твердых растворов в отсутствии локального равновесия¹. Например, для протяженных монокристаллов твердых растворов в модели вакансионного насоса предполагается диффузионное перемещение комплексов {вакансия + примесь} до границы выделения одной из фаз, где комплекс разрушается, а вакансия снова переходит в матрицу. Это предполагает наличие определенного направления движения указанного комплекса: центр зерна → поверхность.

В механизме может участвовать поверхность мелких кристаллов матричных систем, включающих в себя примесные ионы *d*-переходных металлов в высоких и неустойчивых состояниях окисления. Однако вклад поверхности в настоящее время оценить не представляется возможным, хотя он должен быть тем существеннее, чем мельче кристаллы.

Подчеркнем, что нестабильность матричных систем с весьма неустойчивыми окислительными состояниями примесных ионов, — их характерное свойство. Это во многих случаях не позволяет получать соответствующие монокристаллы, позволяющие выполнить комплекс физических измерений, на основании которого можно было бы корректно судить о природе происходящих в таких системах процессов.

15.11. Типы матриц, пригодных для стабилизации неустойчивых состояний окисления металлов

Матрицы, в которых происходит стабилизация неустойчивых окислительных состояний, можно подразделить на «мягкие», «жесткие» и «промежуточные».

Мягкими мы считаем такие матрицы, в которых возможна самоподстройка координационных связей под размеры стабилизируемого иона. Это, например, относится к гидроксокомплексам, комплексам с хелатообразующими лигандами и многим другим, в которых возможно либо образование гетерометаллических про-

¹ Самсонидзе Г. Г., Орлов А. Н., Трушин Ю. В. // Физика металлов и металловедение, 1983. Т.55, С..676

изводных, либо сосуществование ионов одного и того же металла разной валентности. Здесь, в частности, нельзя исключить возможность образования смешаннометалльных полиядерных комплексов с различными лигандами.

В качестве примера можно привести твердый гидроксокомплекс платины, содержащий в качестве примесного супероксокомплекс платины (фиксация методами ЭПР и спектроскопии комбинационного рассеяния; Д. А. Панкратов, 1997) или образующиеся в растворе смешанные гидроксокомплексы Pt^{IV} и Fe^{IV} (фиксируется методом мессбауэровской спектроскопии; Д. А. Панкратов, 2007). Особенностью таких матриц является прямая связь свойств с электронным строением. Это показано релятивистским методом функционала плотности с учетом спин-орбитального взаимодействия (А. В. Авдей и др., 2006) путем расчета сравнительной устойчивости оксигидроксоанионов рутения и осмия в различном координационном окружении. В согласии с экспериментом, результаты указывают на устойчивость комплекса $RuO_3(OH)_2^{2-}$ с КЧ 5, тогда как $OsO_2(OH)_4^{2-}$ стабилен при КЧ 6.

Мягкими являются также матрицы на основе Na_2O_2 (и, вероятно, KO_2 , CsO_2). После введения в Na_2O_2 оксида железа с последующим нагреванием смеси при 400 °С (мольное соотношение $[Na]:[Fe] \approx 100:1$) получены препараты, в которых по данным абсорбционной мессбауэровской спектроскопии (съемка спектров при 4 К) содержатся производные Fe^{IV} с необычными мессбауэровскими характеристиками, свидетельствующими, скорее всего, о КЧ 3, что для Fe^{IV} нехарактерно. Аналогично и для соединений кобальта: в матрице Na_2O_2 образуются производные Co^{IV} и Co^{VI} (эмиссионная мессбауэровская спектроскопия; Ю. Д. Перфильев и др. 1996 г.).

Особенностью использования окислительных процессов с участием Na_2O_2 и CsO_2 являются довольно мягкие условия. Последние приемлемы для реализации высоких окислительных состояний переходных металлов при наличии в реакционной системе весьма сильных окислителей (Na_2O_2 и CsO_2), а также эффективных стабилизаторов, в частности катионов Cs^+ .

К числу мягких матриц безусловно можно отнести также стекла и замороженные растворители, в которых существуют короткоживущие ионы металлов в необычных и низких состояниях окисления.

К жестким матрицам мы относим соединения, содержащие пустоты фиксированного размера, которые могут занимать допанты. Это цеолиты, краун-эфиры и т. п. соединения. В цеолитах, например, размеры допанта не играют особой роли, но в некоторых случаях имеют значение поверхностные эффекты.

В связи с этим напомним старые эксперименты К. Зеффа (1978), в которых, вроде бы, наблюдали Eu^{IV} в матрице монокристаллического цеолита. О получении таких образцов авторы судили по сокращению соответствующего межъядерного расстояния $Eu-O$ до ожидаемого для Eu^{IV} .

Однако впоследствии (данные мессбауэровской спектроскопии) оказалось, что в данном случае стабилизируется не столько Eu^{IV} , сколько Eu^{III} и Eu^{II} , а аномалия в расстояниях обусловлена жесткостью структуры цеолита. Поэтому здесь имеет смысл рассмотреть не столько влияние собственно декларируемой выше «жесткости» матрицы, сколько эффектов сорбции, характерных не только для цеолитов, но и для некоторых других материалов..

К жестким матрицам относится и V_2O_5 , введение в расплав которого оксида Fe^{III} способствует диспропорционированию этого окислительного состояния на Fe^{V} и Fe^{II} , правда, при условии эффективной закалки (в металлическую ртуть) (С. К. Дедушенко, 1996 г.).

К промежуточным матрицам мы относим соединения, не принадлежащие к первым двум классам.

Это касается, например, синтеза матричной системы на основе $\text{LiF} : [\text{Rh}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ и ее изучение методами ЭПР и спектроскопии диффузионного отражения. Анализ зависимостей интенсивности сигнала в спектрах ЭПР комплекса Rh^{VI} от объема восстановителя позволяет сделать вывод о встраивании комплекса в решетку LiF . Кроме того, температурная и концентрационные зависимости ширины сигнала ЭПР комплекса Rh^{VI} указывают на статистический характер расположения допирующих ионов $[\text{Rh}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ в решетке LiF . В матрице фторида натрия показана возможность реализации системы $\text{NaF} : \text{Rh}^{\text{V}}$, а по данным ЭПР и спектроскопии диффузного отражения сделано заключение о диспропорционировании комплекса Rh^{V} . Эффект образования матричной системы с ионными кристаллами структурного типа хлорида натрия (NaF и LiF) наблюдается и для Pu^{VI} (М. В. Никонов и др., 2007). Показано, что при добавлении фторида аммония к растворам $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л $[\text{PuO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ в 3—5 моль/л LiOH и NaOH наблюдается захват плутония образующимися осадками LiF и NaF , соответственно (до 30 мас. %), который затем может быть десорбирован разбавленным раствором HClO_4 .

15.12. Заключение и перспективы

В проблеме стабилизации еще очень много неясного, связанного, в первую очередь, с недостатком теоретического знания о веществе, в том числе о растворах и твердых телах. Тем не менее существует несколько общих способов увеличения стабильности валентной формы переходных элементов; из них наиболее значимым является эффект координации. Нелишнее подчеркнуть, что проблема является преимущественно экспериментальной, и нацеленной, прежде всего, на синтез соответствующих соединений.

Действительно, на протяжении последних лет получены сведения о существовании ионов $\text{Fe}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$, $\text{Rh}^{\text{VIII}}\text{O}_4^0$, $\text{Ir}^{\text{VIII}}\text{O}_4^0$, $\text{Ir}^{\text{IX}}\text{O}_4^+$, $\text{Hg}^{\text{IV}}\text{F}_4^0$,

$\text{NPr}^{\text{V}}\text{O}_3^{-1}$ и некоторых других молекул необычного брутто-состава, в которых содержатся как молекулярные фрагменты O_2^- и O_2 , так и собственно ионы O^{2-} . Правда, требуются дополнительные исследования для подтверждения таких выводов. Авторы соответствующих работ, на наш взгляд, излишне оптимистичны в своих заключениях, так как заявления о получении Hg^{IV} , а тем более Ir^{VIII} , Ir^{IX} , практически слабо обоснованы. Тем не менее химия рассмотренных элементов весьма обширна, а также известны примеры ее использования на практике.

Здесь следует упомянуть про занимательную и пока гипотетическую область неорганической химии, какой является химия суперкислот и супероснований, основы которой заложили в начале 1980-х гг. Г. Л. Гуцев и А. И. Болдырев².

Концепция супергалогенов была первоначально разработана для *sr*-элементов. Согласно Гуцеву и Болдыреву, состав супергалогенов подчиняется формуле $\text{MX}_{n+1/m}$, где n — максимальная формальная валентность (\equiv с. о.) центрального атома (М), и m — нормальная валентность Х. К примеру, гипотетический LiF_2 должен быть «супергалогеном», и действительно, его расчетное сродство к электрону (ЕА), равное 5,45 эВ³, больше чем таковое для атома фтора. Для реализации такой оценки, безусловно, следует выйти за пределы возможного. Общепринято, что реальная валентность (выраженная через состояние окисления — с. о.) коррелирует с числом «валентных электронов» и их формальной потерей при образовании соединений. Вскрытие более глубокой электронной оболочки сопряжено с большей ионизацией, что и определяет аномальные величины ЕА.

С тех пор протестировано большое число «супергалогенов», причем большинство из них принадлежит *d*-переходным металлам. Особенностью переходных металлов является вариабельность окислительных состояний, т. е. таковые могут изменяться в широком диапазоне, что, таким образом, обеспечивает возможность обнаружения совершенно нового класса «супергалогенов».

Так, для марганца с орбитальной конфигурацией $3d^5 4s^2$ считается максимально возможным с. о. +7, а гипотетический MnO_4^0 (с. о. +8!) может оказаться «супергалогеном». Действительно, для MnO_4 было предсказано ЕА ~ 5 эВ, что было экспериментально проверено⁴. Для сравнения ЕА атома кислорода составляет только

¹ Например см.: *Vent-Schmidt Th., Riedel S. // Inorg. Chem.* 2015, V.54. P. 11114; *Chem. Eur. J.* 2016, V. 22, P. 2406; *Wang G., Zhou M., Goettel J. T., et. al // Nature*, 2014, V. 514. P. 475; *Sima J. // Found Chem.*, 2009, V. 11. P. 135.

² *Gutsev G. L., Boldyrev A. I. // Chem. Phys. Lett.*, 1984, V.108, P.250; *Gutsev G. L., Boldyrev A. I. // Russ. Chem Rev.*, 1987, V.56. P.519; [Успехи химии. 1987, Т. 56. P.889].

³ *Gutsev G. L., Bartlett R. J., Boldyrev A. I., Simons J. // J. Chem. Phys.*, 1997, V. 107, P. 3867.

⁴ *Gutsev G. L., Rao B. K., Jena P., et. al // Chem. Phys. Lett.*, 1999, V. 312, P. 598.

1,42 эВ. Точно также некоторые другие соединения *d*-переходных металлов (как правило, в высших или экстремальных с. о.) образуют «супергалогены», а для тетраоксидов FeO_4^0 и CrO_4^0 ожидаются величины ЕА в 3,8 и 4,96 эВ, соответственно.

Переходные металлы третьего ряда (IrF_6 , PtF_6), как известно, образуют молекулы гексафторидов с электронным сродством MF_6 , большим, нежели таковое для F^\cdot . Эти молекулы могут служить в качестве сильнейших окислителей, а при комбинации с соответствующими положительными ионами молекулы MF_6 могут сформировать и соли (катион-анионные комплексы).

В этом ряду золото — уникальный пример. Хотя у него внешняя электронная конфигурация $5d^{10}6s^1$ и оно должен быть преимущественно одновалентным, его подтвержденное высшее состояние окисления равно +5 и, может быть, даже выше. Для AuF_6^0 предполагаемое $\text{EA} \approx 10 \pm 0,5$ эВ¹. Эта молекула должна быть самым сильным окислителем из гексафторидов третьего переходного ряда.

При этом весьма интересна разработка методики криогенных экспериментов в твердых матрицах из благородных газов. Особенно после обнаружения высокой скорости дальнедействующей (~70 нм) миграции атомов фтора в твердых аргоновых матрицах при 4—30 К (С. Ридель, 2005 г.).

Далее, в «свежей» теоретической статье обсуждается случай, когда «супергалогены» выступают в роли строительных блоков новых серий «суперкислот». В ней рассматривается электронное строение ионов «супергалогенов», содержащих два разнородных атома металла². Их вероятная структура показана на рис. 15.6. Такие гипотетические соединения имеют чрезвычайно высокие значения сродства к электрону за счет участия в связи $\text{M}-\text{X}$ большего числа внешних электронов, чем число валентных электронов.

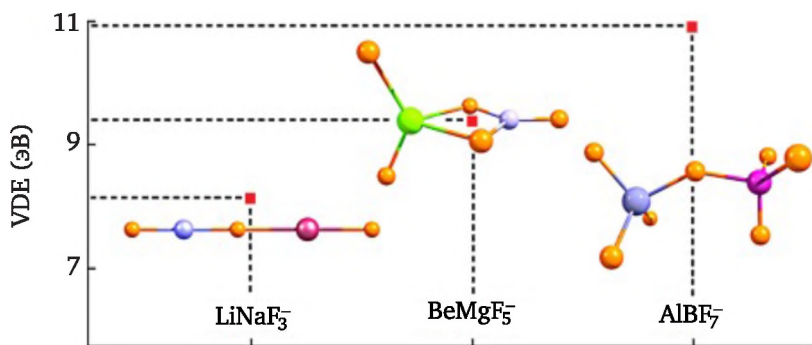


Рис. 15.6. Отрицательные ионы с очень большим сродством к электрону

¹ Srivastava A. K., Misra N. // Intern. J. Quant. Chem. 2014. V. 114, P. 1513.

² Srivastava A. K., Kumar A., Misra N. // New J. Chem. 2017, DOI: 10.1039/C7NJ00129K.

На примере соединений ртути видно, что удаление из оболочки ртути $\text{Hg}^0 5d^{10}6s^2$... четырех электронов не приводит к синтезу ощутимых количеств устойчивого (тем более при обычных условиях) тетрафторида. Вскрытие более глуболежащей полностью заполненной d -электронной оболочки в этом случае оказывается либо на границе, либо за пределами энергетического воздействия, принимаемого в собственно химических реакциях.

Разработка новых методов получения комплексов с центральными атомами в необычно высоких состояниях окисления позволит обогатить химию «спектром» новых веществ (в соответствии с классическими представлениями «характеристиками новых родов» — см. п. 3.10). Перспективны способы синтеза, основанные на взаимодействии «свободных атомов» в условиях лазерной абляции и в «благородногазовых» твердых матрицах. Перспективны также опыты по синтезу в таких условиях молекул фторидов, оксидов, так называемых «супергалогенов» или «суперкислот» (по Болдыреву и Гуцеву) с металлами в аномально высоких валентных формах, для которых по расчету ожидаются высокие и сверхвысокие величины сродства к электрону (и, соответственно, сверхвысокие окислительные состояния).

Контрольные вопросы и задания

1. В чем заключается концепция стабилизации состояний окисления и собственно стабилизация этих состояний? Является ли эта стабилизация кинетическим или термодинамическим явлением?
2. Почему установление факторов стабилизации невозможно без рассмотрения вопроса о стабилизации координационных полиэдров и кристаллических фаз?
3. В чем заключается метод пульсирующего радиолитического распада и почему он используется для установления времени жизни короткоживущих ионов?
4. С чем можно связать использование ионов гетерополисоединений для стабилизации неустойчивых высокоокисленных ионов?
5. Исходя из знания неорганической химии дайте подробную расшифровку способов стабилизации.
6. Почему при стабилизации высших состояний окисления предпочитают работать с фторидными или кислородными системами?
7. Поясните смысл прямой и обратной задач стабильности.
8. Объясните причину того, что квантово-механические параметры, характеризующие распределение электронной плотности и рассчитываемые в первом порядке теории возмущений, прямо коррелируют с состоянием окисления элементов.
9. Для каких еще элементов, кроме железа, построены зависимости химических сдвигов в мессбауэровских спектрах от состояния окисления? Какие еще параметры мессбауэровских спектров, кроме химического сдвига, реагируют на изменение состояния окисления?
10. (а) Объясните сущность эффекта стабилизации состояния окисления при координации. (б) Чем интересны экстремальные окислительные состояния?

11. Приведите формулы расчета окислительно-восстановительных потенциалов по Латимеру и Лютеру. Как с помощью этих уравнений можно оценить указанные ЭДС, если они настолько высоки, что соответствующие редокс-пары окисляют воду?

12. Почему вместо энергии Гельмгольца при расчетах окислительно-восстановительных потенциалов оперируют энергиями Гиббса?

13. Насколько реален заряд ионов комплексных соединений, существующих в растворах? Как, исходя из него, оценить состояние окисления центрального атома комплексов?

14. Поясните физический смысл корреляции величин редокс-потенциалов и полос с переносом заряда в электронных спектрах комплексов (метод Барнетта — Иоргенсена).

15. Предложите по крайней мере два ряда соединений, в которых можно было бы при анализе изменений параметров термодинамической устойчивости пренебречь энтропийным членом, при условии, что изменение энтропии в нем будет либо постоянной величиной для всех членов ряда, либо изменяться в том же ряду монотонно и известным образом.

16. Воспользуйтесь уравнением 15.15 и попытайтесь проанализировать корреляцию $\Delta_f H_{298}^\circ \text{MX}_n$ от $H_M^{(n)}$ для газообразных галогенидов (например, хлоридов). Сделайте собственные выводы. (Термодинамические данные даны в таблицах типа «Термические константы веществ».)

17. Проанализируйте цикл Борна — Габера с точки зрения физического смысла всех его компонентов. Почему «объективизация» отношений между членами цикла и придание им химического смысла с последующим установлением корреляций между ними в естественных рядах соединений элементов не имеет физического смысла?

18. За счет каких эффектов сильные окислители — ионы Ni(III), Ni(IV) дают комплексы с иодатами, периодатами и с органическими лигандами типа макроциклических лигандов, α, α — дипиридила и некоторых пептидов?

19. Для лантанидов формальная электронная конфигурация f^0 достигается только для соединений церия. Тем не менее, для актинидов число соответствующих ионов оказывается более представительным. Насколько в этом случае оправдывается мнение о наибольшей стабильности в этом случае соответствующих валентных форм?

20. Обоснуйте приведенную в основном тексте классификацию центральных атомов по состояниям окисления. Насколько размыты границы между понятиями высшее и высокое состояния окисления, низшее и низкое состояния окисления?

21. Составьте изосоставные и изовалентные серии соединений. Объясните, в каких случаях полезно использование тех или иных рядов.

22. Охарактеризуйте прямую и обратную задачи стабильности.

23. Перечислите классы редокс-процессов по Б.П. Никольскому. Насколько исчерпывающа эта классификация?

24. Объясните аномально высокую стабильность к редокс-превращениям соединений металлов, имеющих электронную конфигурацию d^0 , d^5 , d^{10} и f^0 , f^7 , f^{14} .

25. Приведите формулировки правила Ньюхолма — Чатта для выбора лиганда, стабилизирующего высшие и низшие состояния окисления, примеры соблюдения этих правил и отклонений от них, а также объясните причину этих отклонений.

26. В чем заключается специфика твердого состояния при анализе вопроса о редокс-устойчивости соответствующих твердых координационных соединений?

27. Как проявляется эффект стабилизации состояний окисления в процессах термического разложения твердых катион-анионных координационных соединений?

28. Попробуйте обосновать приведенную в основном тексте классификацию центральных атомов по состояниям окисления. Насколько размыты границы между понятиями высшее и высокое состояния окисления, низшее и низкое состояния окисления?

29. Охарактеризуйте прямую и обратную задачи стабильности.

30. На примере комплексонатов и β -дикетонатов проиллюстрируйте соотношение свойств центральный ион-природа лиганда при рассмотрении устойчивости соединений с необычными состояниями окисления.

31. В чем заключается проблема «матричной стабилизации»? Попробуйте сформулировать особенности такого подхода по сравнению с общераспространенным.

32. Перечислите вопросы, возникающие при анализе генеалогии матричных систем с примесными ионами металлов в неустойчивых окислительных состояниях.

33. Поясните суть терминов «изовалентное замещение», «гетеровалентное замещение», «микроизоморфизм».

34. В чем заключается неустойчивость окислительного состояния Ln^{IV} , если известно, что соответствующие перовскиты с примесными ионами Ln^{IV} состава $\text{BaLn}^{\text{IV}}\text{O}_3$: M^{IV} ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$, $\text{M} = \text{Th}, \text{U}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}$) образуются выше 1000°C при нагревании смесей оксидов на воздухе?

35. Попробуйте расположить примесные ионы U^{III} , U^{IV} в кристаллической решетке типа флюорита (CaF_2) ориентируясь на величины соответствующих ионных радиусов.

Упражнения

15.1. Устойчивость по отношению к отщеплению лиганда при комплексообразовании повышается для соединений элементов в высоких состояниях окисления. Приведите примеры из курса неорганической химии. Объясните этот эффект.

15.2. В каких комплексах наблюдается повышение окислительно-восстановительной устойчивости низких состояний окисления? Приведите примеры, известные из курса неорганической химии и объясните причину эффекта.

15.3. Один из примеров стабилизации $\text{Pt}(\text{II})$ продемонстрировала А. Д. Гельман, получившая комплексы $\text{Pt}(\text{II})$ с этиленом. За счет чего происходит такая стабилизация?

15.4. Известны значения окислительно-восстановительных потенциалов (относительно водородного электрода) следующих пар: $[\text{PtX}_6]^{2-}/[\text{PtX}_4]^{2-}$ при $\text{X} = \text{Cl}$ $E^\circ = 0,758\text{ В}$, при $\text{X} = \text{Br}$ $E^\circ = 0,643\text{ В}$, при $\text{X} = \text{SCN}$ $E^\circ = 0,468\text{ В}$, при $\text{X} = \text{I}$ $E^\circ = 0,393\text{ В}$; для пар: $[\text{IrX}_6]^{2-}/[\text{IrX}_4]^{2-}$ при $\text{X} = \text{Cl}$ $E^\circ = 0,986\text{ В}$, при $\text{X} = \text{Br}$ $E^\circ = 0,947\text{ В}$, при $\text{X} = \text{I}$ $E^\circ = 0,480\text{ В}$. С учетом спектральных данных объясните

наблюдаемые тенденции изменения величин E° ? (Справочные данные: для полосы типа ${}^1T_1(d^6)E_{PtCl_4^{2-}} = 26\,400\text{ см}^{-1}$, $E_{PtBr_4^{2-}} = 22\,500\text{ см}^{-1}$; для полосы типа ${}^3A_{2g}(d^8)E_{PtCl_4^{2-}} = 20\,510\text{ см}^{-1}$, $E_{PtBr_4^{2-}} = 19\,010\text{ см}^{-1}$).

15.5. Известны значения окислительно-восстановительных потенциалов (получены при $25\text{ }^\circ\text{C}$ в 1 н. растворе HCl) следующих пар: $[Pt(NH_3)_4]^{2+}/[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$ $E^\circ = 0,600\text{ В}$, $[Pt(NH_3)_3Cl]^+/[Pt(NH_3)_3Cl_2]^+$ $E^\circ = 0,642\text{ В}$, $[Pt(NH_3)Cl_3]^-/[Pt(NH_3)Cl_4]^-$ $E^\circ = 0,695\text{ В}$ и $[PtCl_4]^{2-}/[PtCl_6]^{2-}$ $E^\circ = 0,734\text{ В}$. Как можно объяснить наблюдаемую тенденцию изменения величин E° ? Проиллюстрируйте свое заключение спектральными данными для комплексов Pt(IV) состава $Pt(NH_3)_5Cl^{3+}$ и $Pt(NH_3)_2Cl_2^{2+}$. (Справочные данные: энергии полосы типа ${}^1T_1(d^6)$ составляют $E_{Pt(NH_3)_4Cl_2^{2+}} = 29\,900\text{ см}^{-1}$, $E_{Pt(NH_3)_5Cl^{3+}} = 35\,400\text{ см}^{-1}$.)

15.6. Г. В. Ионова (1981) показала, что в галогенидных комплексах актининов между энергиями первых полос переноса заряда (ПЗ) и соответствующими редокс-потенциалами существует прямая зависимость. Для хлорокомплексов переход ПЗ происходит с t_{1g} несвязывающей π -орбитали Cl^- на разрыхляющую ($f-\pi$)-МО t_{2u} симметрии. В соединениях M^{IV} этому переходу соответствует внутрикомплексное восстановление $M^{IV} \rightarrow M^{III}$, и его энергия коррелирует с потенциалом $E^\circ M^{III}/M^{IV}$.¹ Значения максимумов полос поглощения претерпевают «красный» сдвиг (сдвигаются в сторону больших длин волн) при возрастании соответствующего редокс-потенциала. Наиболее устойчивы к редокс-переходу комплексы, в спектрах которых имеют место полосы ПЗ с наименьшими длинами волн. Составьте ряд устойчивости к переходу $Tb^{IV} \rightarrow Tb^{III}$ для комплексов иона Tb^{IV} , существующего в гетерополивольфрамите ($\lambda_{ПЗ} = 440\text{—}460\text{ нм}$), в карбонатных средах ($\lambda = 350\text{—}380\text{ нм}$), в периодатных и теллуридных системах ($\lambda = 400\text{—}420\text{ нм}$). Примите, что в соответствующих спектрах присутствуют полосы ПЗ одного и того же типа (лиганд — металл [$O^{2-} \rightarrow Tb^{IV}$]), относящиеся к идентичному типу симметрии. Насколько полученный вывод соответствует эксперименту?

15.7. К середине 1980-х гг. было установлено, что в комплексных соединениях переходных металлов в высоких состояниях окисления с органическими лигандами не удается исключить внутримолекулярные окислительно-восстановительные процессы. Это касается и производных редкоземельных элементов, для которых характерны очень высокие окислительно-восстановительные потенциалы пар $M(IV)/M(III)$ (среди РЗЭ минимален потенциал пары $Ce(IV)/Ce(III)$, который составляет $1,77\text{ В}$, для пар $Pr(IV)/Pr(III)$, $Tb(IV)/Tb(III)$ E° оценивается величиной $\sim 3,0\text{ В}$, для сравнения: $E^\circ_{F_2/2HF} \approx 2,9\text{ В}$). Тем не менее, в одной из статей сообщалось, что в комплексах РЗЭ с дифталогидратинами могут существовать ионы $M(IV)$ для $La\text{—}Lu$. Оцените вероятность такой сильной стабилизации ионов $M(IV)$ в указанных системах.

15.8. Обработка щелочных суспензий гидроксида Tb^{III} такими соединениями, как O_3 , $S_2O_8^{2-}$, ClO^- при нагревании, либо действие растворов щелочи на фторокомплексы $Tb(IV)$ сопровождается образованием коричневых осадков гидрохлорокомплексов $Tb(IV)$. С учетом сведений из задания 15.7. предложите условия получения гидрохлорокомплексов $Pr(IV)$. За счет чего проис-

¹ Заметим, что такая корреляция существует не только в случае потенциально одноэлектронных переходов, но и двухэлектронных, и не только для комплексов актинидов, но и для комплексов лантанидов, а также множества производных d -переходных элементов.

ходит стабилизация высокого состояния окисления празеодима в подобных системах?

15.9. Г. Брауэр и соавт. (1970-е гг.) показали, что в твердом BaCeO_3 удаётся стабилизировать примесные ионы Pr(IV) , Tb(IV) , Nd(IV) и Dy(IV) . Получение таких систем проводится в атмосфере кислорода при 1200—1400 °С. Предложите механизм такого рода стабилизации.

15.10. В таблице приведены значения энергий (получены расчетом по Х α РВ) d - d -переходов и переходов типа ПЗЛМ (в эВ) в гексагалогенидных комплексах некоторых переходных металлов. Фактически показаны разности энергий НСМО ($3e_g^*$) — ВЗМО (t_{2g}) (d - d -переход) и НСМО ($3e_g^*$) — ВЗМО лиганда (переход ПЗМЛ). Опишите и объясните наблюдаемые закономерности, важные с точки зрения устойчивости окислительного состояния.

	E_{d-d}	E_{L-M}		E_{d-d}	E_{L-M}
PdF_6^{2-}	3,5	4,5	PtF_6^{2-}	4,0	5,4
PdCl_6^{2-}	3,0	2,3	PtCl_6^{2-}	3,1	2,7
PdBr_6^{2-}	2,7	1,8	PtBr_6^{2-}	3,0	2,2
RuF_6^{2-}	3,9	6,8	RhF_6^{3-}	3,6	7,0
RuCl_6^{2-}	3,2	3,7	PhCl_6^{3-}	3,0	3,6
NiCl_6^{2-}	2,3	1,7			

15.11. При синтезе $\text{M}_3\text{Ln}^{\text{IV}}\text{F}_7$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) по реакции смесей $\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}$ и LnCl_3 либо хлоридных комплексов M_3LnCl_6 с избытком XeF_2 было установлено, что производные Ce(IV) , Pr(IV) , Tb(IV) образуются при температуре порядка 100 °С с количественным выходом. В случае $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Tm}$ выход производных Ln(IV) в зависимости от устойчивости Ln(IV) и щелочного катиона составляет от 20 до 80 %, продукты реакции являются двухфазными (вторая фаза имеет состав $\text{M}_3\text{Ln}^{\text{III}}\text{F}_6$) и не образуют твердых растворов. При термическом разложении таких смесей наблюдаемая потеря массы одностадийного процесса соответствует термолизу только производного Ln(IV) . Результаты приведены в следующей таблице.

Соединение (% Ln^{IV})	Параметры термолиза	
	t_0 , °С	t_s , °С
$\text{Cs}_3\text{Nd}^{\text{IV}}\text{F}_7$ (~50 %)	200	320
$\text{Cs}_3\text{Tm}^{\text{IV}}\text{F}_7$ (~70 %)	200	340
$\text{Cs}_3\text{Dy}^{\text{IV}}\text{F}_7$ (~60 %)	180	360
$\text{Rb}_3\text{Dy}^{\text{IV}}\text{F}_7$ (~40 %)	180	340
$\text{KDy}^{\text{IV}}\text{F}_7$ (~25 %)	150	320

Симметрия аниона D_{5h} .

t_0 — температура начала разложения вещества.

t_s — температура максимальной скорости процесса.

Источник: Киселев Ю. М., Горяченков С. А., Мартыненко Л. И., Спицын В. И. // Докл. АН СССР, 1984. Т. 278. С. 122; Т. 278. С. 126.

Напишите (а) наиболее вероятную общую схему процесса в предположении, что все соединения разлагаются одинаковым образом, и укажите (б) тенденцию в изменении стабильности соединений в ряду РЗЭ среди производных Ln(IV) : Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Tm; (в) оцените вероятность получения для Dy(IV) аналогичных комплексов с катионами Na^+ и Li^+ «во внешней сфере»; (г) оцените вероятность получения для Nd(IV) и Tm(IV) аналогичных комплексов с катионами Rb^+ , K^+ , Na^+ .

15.12. В таблице (см. задание 15.10) приведены значения энергий d - d переходов и переходов типа ПЗЛМ в некоторых гексагалогенидных комплексах. Оцените по этим данным склонность к внутримолекулярному окислению-восстановлению в этих комплексах, т. е. устойчивость к указанному процессу соответствующих центральных атомов.

15.13. Г. фон Шнерингом и соавт. (1994) рассмотрена вероятность получения Hg^{IV} с помощью неэмпирических квантово-химических расчетов. Показана возможность стабилизации HgF_4 при анионном комплексообразовании или при агрегации. Обнаружено, что фторид HgF_4 имеет высокие шансы на существование в газовой фазе, причем газофазная реакция $\text{HgF}_4 = \text{HgF}_2 + \text{F}_2$ несколько эндотермична. Кроме того, из эндотермичности следует интересное заключение, а именно: стабилизации Hg(IV) относительно Hg(II) в анионах при комплексообразовании не происходит (проведено сравнение расчетных термодинамических параметров анионов HgF_5^- , HgF_6^{2-} , HgF_3^- , HgF_4^{2-}). Насколько вероятен вывод о слабом влиянии комплексообразования на стабильность комплекса Hg^{IV} ?

15.14. Для меди известно (Р. Хоппе) соединение состава Cs_2CuF_6 , образующееся при длительном (30 суток) нагревании смеси $2\text{CsF} + \text{CuF}_2$ в атмосфере F_2 (при $t \approx 400^\circ\text{C}$, $P_{\text{F}_2} \approx 500$ ат, автоклав). Кроме того, известен тройной оксид меди, содержащий смешанновалентное состояние $\text{Cu(III)}/\text{Cu(IV)}$, стабилизированное в трехмерной решетке оксида типа перовскита состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,25$). Последний имеет металлическую проводимость с зоной проводимости, сравнимой с наблюдаемой для LaCuO_3 . По этим сведениям а также зная, что существуют соединения серебра состава AgF_3 и фторокомплекс, содержащий Ag^{V} состава $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1/2}\text{Ag}_{1/2}^{\text{III}}\text{F}_6$ и соединения золота состава AuF_5 , $\text{M}^{\text{I}}\text{AuF}_6$, $\text{M}^{\text{II}}(\text{AuF}_6)_2$, оцените вероятность получения любого соединения Cu^{IV} .

15.15. Известно, что помещение уже небольшого количества ионов Cr^{III} в узлы решетки матриц с различной локальной симметрией центрального атома сопровождается изменением окраски. Так, в корунде ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) окраска Cr^{III} — красная, в берилле ($\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$) — зеленая, в кианите (алюмосиликат состава Al_2SiO_5) — синяя. Как можно объяснить это явление? Можно ли связать наблюдаемый эффект с изменением состояния окисления хрома?

15.16. В результате проведения квантово-химических и термодинамических расчетов была предсказана возможность стабилизации тетраэдрических ионов MO_4^{q} , изоэлектронных OsO_4 , для Ir, Pt, Au, Hg с $q = +1, +2, +3, +4$ соответственно. Квантово-химические расчеты осуществлялись с использованием квазирелятивистских и релятивистских псевдопотенциалов, считающихся в настоящее время весьма надежными. Неожиданно было обнаружено, что фрагменты $\langle \text{O}_4 \rangle$ при расстояниях ядер O от центра тетраэдра около 3 Å должны иметь минимум на потенциальной поверхности. Объясните, что следует из этих расчетов?

15.17. По уравнению Латимера $\Delta G = -nFE$ ($F = 96\,500$ Кл) рассчитайте значения окислительно-восстановительных потенциалов ($pH = 0$) пар типа MO_4^{n+}/M^0 для $M = V^V, Cr^VI, Mn^{VII}$. Убедитесь в наличии корреляции $E^\circ MO_4^{n+}/M^0 = f(v_{ПЗМЛ})$. Экстраполяцией оцените $E^\circ MO_4^{n+}/M^0$ для Fe^{VIII} .

Справочные данные:

$$\Delta_f G_{298,15}^\circ (H_2O_{liq}) = -235,25 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G_{298,15}^\circ (VO_4^{3-}, aq) = -889,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G_{298,15}^\circ (CrO_4^{2-}, aq) = -729,43 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G_{298,15}^\circ (MnO_4^{2-}, aq) = -445,30 \text{ кДж/моль};$$

$v_{ПЗМЛ}$ ($\cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$) составляют соответственно 36,90; 26,81; 18,32 для $M = V^V, Cr^VI, Mn^{VII}$.

15.18. По уравнению Латимера $\Delta G = -nFE$ ($F = 96\,500$ Кл) рассчитайте значения окислительно-восстановительных потенциалов ($pH = 0$) пар типа MO_4^{n+}/M^0 для $M = Mo^VI, Tc^{VII}, Ru^{VIII}$. Убедитесь в наличии корреляции $E^\circ MO_4^{n+}/M^0 = f(v_{ПЗМЛ})$. Экстраполяцией оцените $E^\circ MO_4^{n+}/M^0$ для Rh^IX .

Справочные данные:

$$\Delta_f G_{298,15}^\circ (H_2O_{liq}) = -235,25 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G_{298,15}^\circ (MoO_4^{2-}, aq) = -838,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G_{298,15}^\circ (TcO_4^-, aq) = -632,22 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G_{298,15}^\circ (RuO_4, aq) = -146,02 \text{ кДж/моль};$$

$v_{ПЗМЛ}$ ($\cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$) составляют соответственно 43,20; 34,60; 25,98 для $M = Mo^VI, Tc^{VII}, Ru^{VIII}$.

15.19. По уравнению Латимера $\Delta G = -nFE$ ($F = 96\,500$ Кл) рассчитайте значения окислительно-восстановительных потенциалов ($pH = 0$) пар типа MO_4^{n+}/M^0 для $M = W^VI, Re^VII, Os^{VIII}$. Убедитесь в наличии корреляции $E^\circ MO_4^{n+}/M^0 = f(v_{ПЗМЛ})$. Экстраполяцией оцените $E^\circ MO_4^{n+}/M^0$ для Ir^IX .

Справочные данные:

$$\Delta_f G_{298,15}^\circ (H_2O_{liq}) = -235,25 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G_{298,15}^\circ (WO_4^{2-}, aq) = -931,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G_{298,15}^\circ (ReO_4^-, aq) = -711,46 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f G_{298,15}^\circ (OsO_4, aq) = -299,37 \text{ кДж/моль};$$

$v_{ПЗМЛ}$ ($\cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$) составляют соответственно 50,30; 44,00; 33,80 для $M = W^VI, Re^VII, Os^{VIII}$.

15.20. Для перевода комплексных ионов $[Pt(NO_2)_4]^{2-}$ и $[Pt(CN)_4]^{2-}$ в производные $Pt(IV)$ требуются более жесткие условия, по сравнению с таковыми при окислении $[PtCl_4]^{2-}$. С чем это можно связать?

15.21. В 1999 г. М. Атанасов [Atanasov M. // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 4942] выдвинул теоретический прогноз, согласно которому ионы $Fe(VII)$ и $Fe(VIII)$ могут образоваться из литийсодержащих слоистых ферратов. Попытайтесь оценить возможный состав таких ферратов и самостоятельно предсказать условия их образования.

15.22. В 1993 г. М. В. Коробов и др. [Korobov M. V., Savinova M. B., Sidorov L. N. // J. Chem. Thermodyn. 1993. V. 25. P. 1161] опубликовали масс-спектрометрическую работу о получении в кнудсеновском эксперименте CoF_4 по реакции газообразного CoF_3 с атомарным фтором. Источником последнего являются TbF_4 (см.: [Киселев Ю. М., Горяченков С. А., Коробов М. В.,

Никулин В. В. Фторид тербия как источник молекулярных пучков атомарного фтора : авт. свид. СССР, 1986, № SU 1.312.073; Бюл. изобр., № 19. 23.05.1987]). Газообразный CoF_4 среди известных высших фторидов — окислителей уникален, так как при его конденсации происходит разложение с выделением фтора и CoF_3 . Объясните эту уникальность.

15.23. Одним из эффективных способов стабилизации аномальных состояний окисления переходных металлов является процедура синтеза в условиях «лазерной абляции». Лазерное испарение металлов с последующей конденсацией соответствующих атомов при криогенной температуре (порядка 4—30 К) в матрицах твердых неона или аргона в присутствии замороженных там же атомов кислорода или фтора приводит к взаимодействию разнородных атомов, в особенности при их обработке жестким ультрафиолетом. В «благородногазовых матрицах» атомы легких реагентов способны быстро мигрировать, образуя атомные ассоциаты и даже молекулы фторидов или оксидов в аномальных с. о. К примеру, именно таким образом получена информация о существовании полифторидов $[\text{F}_n]^-$ ($n = 2 \div 5$), тетрафторида $\text{Pr}^{\text{IV}}\text{F}_4$ или ионов $\text{Fe}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$, $\text{Ir}^{\text{VIII}}\text{O}_8^0$, $\text{Ir}^{\text{IX}}\text{O}_4^-$. Оставляя в стороне экспериментальную технику, заметим, что о составе продуктов обычно судят по данным колебательной спектроскопии в совокупности с результатами квантово-химических расчётов.

Что здесь понимается под термином аномальные с. о. и почему это так важно?

15.24. (см задание 15.23.) В условиях лазерной абляции для железа показано существование при криогенных температурах в «благородногазовых» матрицах следующих диоксидных соединений: $\eta^2-(\text{O}_2^-)\text{Fe}^{\text{VO}}\text{O}_2^-$ (1) и $\eta^1-(\text{O}_2^-)\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_2^-$ (2), в которых присутствуют ионы четырех- или пятивалентного железа. Группировка (1), скорее всего, образуется при твердофазном взаимодействии пероксида натрия с металлическим железом при нагревании до 500 °С (обнаружение методом мессбауэровской спектроскопии, Д. Панкратов, 2014 г.).

Прогнозируйте возможность сублимации этого продукта при атмосферном давлении.

15.25. (см задание 15.23.) В условиях лазерной абляции для иридия показано существование при криогенных температурах в «благородногазовых» матрицах следующих диоксидных соединений $[\eta^2-(\text{O}_2^-)\text{Ir}^{\text{VO}}\text{O}_2]^-$ (1) и $[\text{Ir}^{\text{IX}}\text{O}_4]^+$ (2), в которых присутствуют пяти- и девятивалентный иридий. При этом некоторые попытки получения макроколичеств производного иридия в максимально возможном высшем с. о. в широком интервале температуры от 78 до 373 К были безуспешными. {В частности, рассматривалась возможность взаимодействия IrO_2 с $[\text{O}_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ в среде SO_2ClF или $\text{HF}/[\text{SbF}_5]$, а также реакция IrO_2 с XeF_6 при температуре до 380 К. Оказалось, что в последнем случае образуется лишь $[\text{Xe}_2\text{F}_{11}][\text{Ir}^{\text{VI}}\text{F}_6]$ [G. Wang, M. Zhou, J. T. Goettel, et al., 2014].} По-видимому, взятый авторами источник иридия (диоксид) оказался химически инертным. Гораздо более перспективным выглядит использование в качестве реагента IrO_3 , существующего при высокой температуре в газовой фазе (1960-е гг.), или в условиях термохроматографии (И. Звара, В. П. Доманов, 1980-е гг.).

Поясните возможную причину «химической инертности» диоксида иридия в условиях окисгенирования или окислительного фторирования.

Тема 16

ПРОБЛЕМА СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

16.1. Предварительные замечания

Соединениями, которые в настоящее время называют смешановалентными (*mixed-valence*, СВ), химики заинтересовались более ста лет назад из-за их необычной окраски, в сочетании с необычной стехиометрией.

Однако лишь в 1960-е гг. эффекту была подобрана теоретическая модель и дано соответствующее объяснение.

История вопроса

Эти соединения изучались еще Берцелиусом и Вернером. В этой связи нельзя не упомянуть об известном с 1704 г. красителе — так называемой «берлинской лазури». Позднее выяснилось, что в зависимости от условий (концентрации, температуры) образуются либо синие осадки гексацианоферрата железа $\text{Fe}[\text{FeFe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (нерастворимая форма сини, 1), либо коллоидные растворы гексацианоферрата железа-калия $\text{K}[\text{FeFe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (растворимая форма сини, 2). Растворимая форма «берлинской лазури» (так называемая «Прусская синь»), содержит высокоспиновые ионы Fe^{3+} и низкоспиновые ионы Fe^{2+} , соединенные между собой цианидными мостиками, где атом углерода соединен с железом(II), а атом азота — с железом(III).

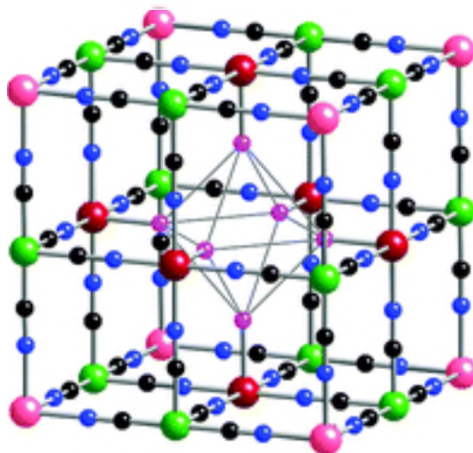


Рис. 16.1. Кристаллическая структура «Прусской сини»

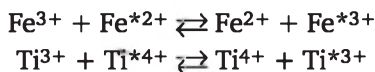
Недавнее (2016 г) уточнение в пространственной группе $Pm\bar{3}n$ привело к установлению следующей стехиометрии: $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{CN})_{18}]11.0 \text{ H}_2\text{O}$ (1) и $\text{K}_{1.9}[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{CN})_{18}]\{19 \text{ OH}^- + 7.0 \text{ H}_2\text{O}\}$ (2).¹ В «берлинской лазури» $[\text{Fe}(\text{FeFe}(\text{CN})_6)_2]$ место ионов калия занимают ионы железа(III). Большую интенсивность окраски этого красителя характеризует тот факт, что для получения с его помощью голубой краски достаточно одной весовой части лазури на 200 частей белил².

Установлено, что, по крайней мере, около сорока элементов Периодической таблицы Д. И. Менделеева образуют цианок комплексы подобного строения. Они, как правило, обладают уникальными свойствами и находят широкое практическое применение.

СВ-соединения — это полиядерные координационные соединения с двумя и более центральными атомами, находящимися в разных состояниях окисления, между которыми располагаются мостиковые ионы или молекулярные группировки. В настоящее время известно множество подобных координационных и комплексных соединений. К такого типа веществам относятся помимо берлинской лазури платиновые сини, вольфрамовые и молибденовые сини $\text{H}_x\text{WO}_3(\text{WO}_3)_{m-1}$ и $\text{H}_x\text{MoO}_3(\text{MoO}_3)_m$, а также системы с «необычными валентностями» Au^{II} , Sb^{IV} , As^{IV} , Pb^{III} , Pt^{III} , Pd^{III} и др., содержащие смеси атомов элементов в «обычных» состояниях окисления, многие минералы, белки и т. д. Образованию СВ-соединений могут отвечать и интермедиаты — промежуточные продукты, образующиеся в окислительно-восстановительных реакциях. Например, в так называемой перекрестной реакции



которую можно описать в виде совокупности следующих обменных реакций



СВ-производному отвечает именно интермедиат.

На существование в соединении смешанной валентности часто может указывать стехиометрия, в соответствии с которой в соединении присутствуют ионы металла с нецелым окислитель-

¹ В обеих формах, как в растворимой (1), так и в нерастворимой (2) наблюдается случайное расположение вакансий на большом расстоянии от железа (II). Однако анализ функции парного распределения указывает на ближнесферное упорядочение пустот в обоих соединениях [Grandjean F., Samain L., Long G. J. // Dalton Trans., 2016, V.45, pp.18018-18044; doi: 10.1039/C6DT03351B]

² Известно несколько вариантов этого красителя под коммерческими названиями «прусский синий», «турнбуллева синь», «милори», «нейблау», различающихся содержанием калия и формой (компактный осадок или коллоидный раствор).

ным состоянием. Такая ситуация реализуется, например, в ионе $[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$. Кроме того, о вероятности СВ-ситуации может говорить и необычность состояния окисления рассматриваемого элемента, как, например в $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3$, в котором ожидаются ионы Pd^{III} , но в действительности — смесь окислительных состояний Pd^{II} , Pd^{IV} в соотношении 1 : 1.

Еще на ранних этапах исследования проблемы смешанной валентности П. Дэй и соавторы (1963), а также М. Робин (1962) и Дж. Аллен, Н. Хаш (1967) получили множество аналогичных твердых систем и показали, что в каждом случае электронный спектр СВ-соединения представляет собой суперпозицию спектров «полностью окисленных» и «полностью восстановленных» центральных ионов, а кроме того в спектре появляется по крайней мере одна дополнительная полоса поглощения, ответственная за окраску СВ-соединения.

За эту полосу в спектре считают ответственным внешне- или внутрисферный электронный перенос типа металл-металл, который называют *межвалентным переходом* — *intervalence transference* или *IT-переходом* (Аллен Дж., Хаш Н., 1967). Спектры «Прусской сини» (Робин М., 1962), хлорокомплексов $\text{Cu}^{\text{I, II}}$ (Кальпин и др., 1965) и примесных ионов $\text{Sb}^{\text{III, V}}$ в $\text{M}_2\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$ (Дей П., 1963; Аллен Дж., Хаш Н., 1967), а также переходы в различных минералах, как например, в вивианите, интерпретируют именно таким образом.

За последние полвека по рассматриваемой здесь проблеме было опубликовано несколько сотен научных статей и монографий, авторы которых сообщали о получении новых соединений и об исследовании СВ-производных с применением большого ассортимента современных физических методов. Эффекты смешанной валентности обнаруживаются в координационных соединениях, в оксидах, халькогенидах, в интерметаллидах, в самых разнородных природных и синтетических материалах, в некоторых белковых системах, в материалах новой техники и т. п. Тем не менее, природа явления во многих случаях остается дискуссионной.

16.2. Классификация смешанновалентных систем

В 1967 г. практически одновременно были опубликованы два обзора по свойствам СВ-систем, охватывающие практически все элементы Периодической системы (Аллен Дж., Хаш Н. и Робин М., Дэй П.)¹. Авторы этих обзоров классифицировали свойства об-

¹ Robin M. B., Day P. *Advances in Inorganic and Radiochemistry* / ed. by H. J. Emeleus, A. G. Sharpe. New York : Academic Press, 1967. V. 10. P. 247. ; Hush N. S. // *Progress in Inorganic Chemistry* / ed. by F. A. Cotton. New York : Wiley, 1967. V. 8. P. 357, 391.

суждаемых соединений по их молекулярной или кристаллической структуре.

Если металл М может существовать в двух различных состояниях окисления p, q и они занимают две идентифицируемые позиции в кристалле (А и В), то степень смещения конфигураций $M_A^p M_B^q$ и $M_A^q M_B^p$ должна отражаться на эквивалентности кристаллографических позиций А и В (табл. 16.1).

Таблица 16.1

Классификация смешанновалентных комплексов

Класс	Позиции А и В	Локализация электронов	Спектроскопические наблюдения	Картина в спектрах поглощения
I	Кристаллографические позиции А и В неэквивалентны	Электроны локализованы на металло-центрах	IT-переходы в видимой и ближней ИК области	Суперпозиция ионов разной валентности + IT-переход
II	А и В в аналогичном, но не полностью сходном окружении	Ненулевая де-локализация электронов	IT-переходы в видимой и ближней УФ области (наблюдаются редко)	То же
III-а	А и В кристаллографически эквивалентны	Электроны де-локализованы в молекулах	IT-переходы в видимой и ближней ИК области (наблюдаются часто)	Оптические спектры составляющих ионов неразличимы
III-б	То же	Электроны де-локализованы по твердому телу	Край поглощения. Ограничивает отражательная способность металла	То же

Если позиции кристаллографически неэквивалентны, то считается, что электроны полностью «пойманы в ловушку» или локализованы (класс I по Робину и Дэю).

Если, с другой стороны, они эквивалентны, то считается, что электроны полностью делокализованы и соединение относится к классу III с усредненным (дробным) состоянием окисления. Класс III делится на два подкласса (а) и (б). В классе IIIа оптические переходы в электронных спектрах характерны для СВ-систем, но не являются строго межвалентными, так как оба участвующих в обмене электронов металла имеют одно и то же состояние окисления.

Между этими двумя крайними находится широкий диапазон промежуточных случаев (класс II), в которых окружение позиций А и В являются различимыми, но не очень сильно различающимися.

Эта качественная классификация используется для упорядочения СВ-твердых тел по наблюдаемым физическим свойствам (спектроскопическим, электрическим и магнитным).

Важно, что в последние 40 лет наблюдается взрыв интереса к электронной структуре таких систем. При этом упомянутая классификация применяется настолько широко, что ее пытаются использовать для трактовки электронного состояния любого координационного смешанновалентного соединения или твердого тела.

Заметим, что в кинетических терминах системы II класса имеют локализованное основное состояние в шкале времени колебаний, а системы III класса — по той же шкале — делокализованное. Иначе говоря, перенос электрона можно охарактеризовать двумя параметрами: скоростью переноса электрона и степенью делокализации его у каждого металлоцентра. В зависимости от природы СВ-соединения скорость обмена электрона варьирует от 10^3 до 10^{11} с⁻¹, а степень делокализации — доля времени его пребывания у одного металлоцентра — изменяется вплоть до 99 %.

16.3. Окраска и электронная спектроскопия смешанно-валентных соединений

Классическое описание

Н. Хаш (1967) с применением теории молекулярных орбиталей предложил качественное описание IT-перехода в молекуле, содержащей по крайней мере два металлоцентра А и В. В этой системе содержатся A^p и B^q — металлы в разных состояниях окисления q и p , причем для простоты принимается $q - p = 1$. Считается, что перенос электрона $A \rightarrow B$ приводит к переходу системы из основного a в возбужденное состояние b . При одинаковой симметрии этих состояний они взаимодействуют между собой с образованием нового основного состояния g . Тогда для энергии этого нового основного состояния g в предположении нулевого перекрывания соблюдается уравнение

$$E_g = \frac{1}{2}[E_{ab} - (E_{ab}^2 + 4V_{ab}^2)^{1/2}], \quad (16.1)$$

где E_{ab} — разность энергий состояний a и b ; V_{ab} — недиагональный матричный элемент, определяющий силу их взаимодействия.

Полная локализация электронов на соответствующих металлах ожидается при $E_{ab} = 0$. При этом в согласии с уравнением 16.1, $E_g = -V_{ab}$ и основное состояние g просто является смесью состояний a и b , а из-за делокализации и усреднения состояние окисления равно полусумме p и q .

Возбужденное состояние e также должно взаимодействовать с основным, если $V_{ab} \neq 0$. Энергия E_e возбужденного состояния по отношению к состоянию g определяется выражением

$$E_e = 1/2[E_{ab} + (E_{ab}^2 + 4V_{ab}^2)^{1/2}].$$

Между этими двумя состояниями может происходить электронный, или IT -переход, энергия которого составляет

$$E_{IT} = E_e - E_g.$$

Этот переход (в общем случае их может быть больше одного) не фиксируется в спектрах индивидуальных А и В и, как отмечалось, может служить хорошим свидетельством существования СВ-системы.

В симметричном СВ-комплексе переход может происходить, например, между состояниями $LM^{II}-L'-M^{III}L$ и $LM^{III}-L'-M^{II}L$. В табл. 16.2 приведен список некоторых классических соединений, называемых комплексами Кройц — Таубе, и их некоторые свойства.

Таблица 16.2

Некоторые свойства комплексов типа Кройц — Таубе¹

Состав комплекса	k_e^* , с ⁻¹	$\nu_{IT}(\nu_{1/2}^{**})$, см ⁻¹
$[(NH_3)_5Ru-N_2-N_2-Ru(NH_3)_5]^{5+}$		9800 (1400)
$[(NH_3)_5Ru-NC-CN-Ru(NH_3)_5]^{5+}$		7000 (410)
$(NH_3)_5Ru-NC-CR-CN-Ru(NH_3)_5]^{4+}$	$\sim 10^{10}$	
$[(NH_3)_5Ru-4,4'bipy-Ru(NH_3)_5]^{5+}$	~ 24	9700
$[(NH_3)_5Ru-pyz-Ru(NH_3)_5]^{5+}$	$4 \cdot 10^6$	6370 (5000)
$[(bipy)_2ClRu^{II}-pyz-Ru^{III}(NH_3)_5]^{4+}$		10 400 (530)
$[(bipy)_2ClRu^{II}-pyz-Ru^{III}Cl(bipy)_2]^{3+}$	$2,4 \cdot 10^{10}$	7700 (450)
$[(bipy)_2ClRu^{II}-pyz-Os^{III}(bipy)_2Cl]^{3+}$		11 000
$[(NH_3)_5Co^{III}-NC-Ru^{II}(CN)_5]^-$		2670
$[(NH_3)_5Ru-NC-Os(CN)_5]^-$		12 600
$[(NH_3)_5Os-N_2-Os(NH_3)_5]^{5+}$	$\sim 10^{20}$	
$[(CN)_5Fe-pyz-Fe(CN)_5]^{5-}$		8300 (2200)
$[(CN)_5Fe-CN-Fe(CN)_5]^{6-}$		7700 (32)
$[CpFe^{II}Cp-CpFe^{III}Cp]^+$	$1,3 \cdot 10^{10}$	5250 (EtOH)
$[(NH_3)_5Ru^{III}-pyz-Fe^{II}(CN)_5]^0$		7300
$[Ru^{III}(NH_3)_5py]_4[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$		10 930 (40)

¹ Киселев Ю. М. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41 (7). С. 1067—1073.

Состав комплекса	k_c^* , с ⁻¹	$\nu_{IT}(\nu_{1/2}^{**})$, см ⁻¹
$[\text{Pt}^{\text{II}}\text{etn}_4][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{etn}_4\text{Cl}_2]^{4-}$		21 000 (17 500)
$\{[\text{Pt}^{\text{II}}\text{pyCl}_3][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{pyCl}_5]\}^{3-}$		20 800
$\{[\text{Pt}^{\text{II}}\text{pyBr}_3][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{pyCl}_5]\}^{3-}$		15 600
$\{[\text{Pt}^{\text{II}}\text{NH}_3\text{Br}_3][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{NH}_3\text{Br}_5]\}^{2-}$		16 800
$[(\text{bipy})_2\text{Mn}=\text{O}_2=\text{Mn}(\text{bipy})_2]^{3+}$		12 000

* Константа скорости.

** Полуширина полосы поглощения.

Свободная энергия суммарного процесса переноса электрона в этом случае близка к нулю, так как исходный и конечные продукты остаются без изменения. Тем не менее *IT*-переход имеет ненулевую энергию. Это обусловлено тем, что перенос легкой частицы — электрона от одного из центров на другой может приводить к тому, что на какое-то короткое время электронные системы ионов M^q и M^p как бы меняются местами. Так как времени на перемещение ядер не остается (действует приближение Борна — Оппенгеймера), возникает энергия активации оптического переноса и $E_{IT} \neq 0$.

На рис. 16.2 представлены три крайних случая I, II и III классов для симметричных и асимметричных биядерных комплексов. В классе II барьер термического перескока электрона с узла на узел равен ΔE_{th}^* , представляющий собой энергию активации оптического перехода между металлоцентрами. При условии малости $\Delta E_{th}^* = \Delta G_{th}^*$ и V_{ab}

$$E_{IT} = 4\Delta E_{th}^* = 4\Delta G_{th}^*$$

$$\Delta_{1/2} = [16kT \ln(2)\epsilon_{\max}]^{1/2} = [2312\epsilon_{\max}]^{1/2} \text{ при } 300 \text{ К,}$$

где $\Delta_{1/2}$ — полуширина полосы *IT*-перехода с максимумом интенсивности, характеризующим молярным коэффициентом поглощения ϵ_{\max} .

Известно также несколько других классических соотношений, характеризующих *IT*-переходы¹. Энергия *IT*-перехода подчиняется уравнениям

$$E_{IT} = E_{in} + E_{out},$$

$$E_{in} = n[2f^p f^q / (f^p + f^q)][d^p - d^q]^2,$$

$$E_{out} = e^2[1/2\alpha^p + 1/2\alpha^q - 1/r][(1/D_{op}) - 1/D_s],$$

¹ См., например, фундаментальный труд: Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / пер. под ред. А. Ю. Цивадзе. М.: Мир, 1987. Т. 2. С. 290.

где d^p , d^q , f^p , f^q — длины связей М—L и силовые постоянные для p - и q -валентных ионов; a^p и a^q — радиусы p - и q -координационных сфер; r — расстояние между центрами ионов металлов; D_{op} , D_s — оптическая и статическая диэлектрические проницаемости растворителя, $q - p = 1$; n — число связей М—L на один металлический центр ($D_{op} \approx d_{20}^2$ — показатель преломления).

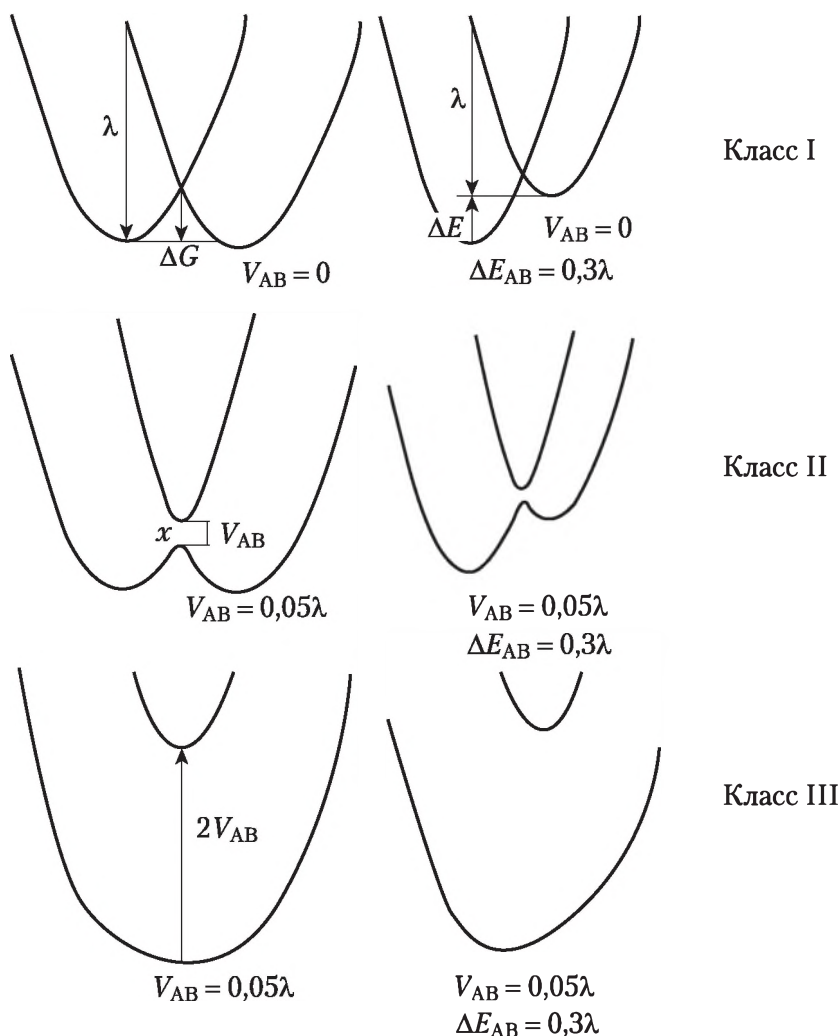


Рис. 16.2. Диаграммы зависимости потенциальной энергии от ядерной конфигурации:
 а — для симметричных комплексов;
 б — для асимметричных комплексов

Для малых V_{AB} параметры E_{in} и E_{out} — просто энергии внутри- и внешнесферной сольватации, обуславливающие тот или иной вклад внутренней энергии в барьер оптического перехода.

Итак, СВ-системы I класса можно отличить от других по наличию кристаллографически неэквивалентных атомов металла, а наличие СВ-систем II класса — по зависимости энергии IT -перехода от растворителя: $E_{IT} = \Phi[(1/D_{op} - 1/D_s)]$. Ситуация со СВ-производными III класса более сложна.

В табл. 16.3 приведен список некоторых координационных СВ-соединений, широко обсуждавшихся в литературе.

Таблица 16.3

Некоторые координационные СВ-соединения

Класс смешанновалентного соединения			
I	II	IIIa	IIIb
$[\text{Cu(en)}_2]$ $[\text{CuBr}_2]_2$	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	$\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^{2+}$	$\text{Hg}_{2,86}\text{AsF}_6$
$\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ ($\equiv \text{GaCl}_2$)	$\text{Cs}_2\text{AgF}_6 \equiv$ $\text{Cs}_2[\text{Ag}^{\text{III}}_{1/2}\text{Ag}^{\text{V}}_{1/2}\text{F}_6]$	$[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{Ph})_4]^{2-}$	$\text{K}_{1,75}\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
$\text{M}_2\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Cl}_6$	$\text{Cs}_2\text{SbCl}_6 \equiv$ $\text{Cs}_2[\text{Sb}^{\text{III}}_{1/2}\text{Sb}^{\text{V}}_{1/2}\text{F}_6]$	$[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{3-}$	Na_xTiO_2 ($0 < x < 1$)
$\text{M}_2\text{Sb}_y\text{In}_{0,5-y}\text{Sb}_{0,5}\text{Cl}_6$	$\text{CsAuCl}_3, \text{CsAuF}_3$	$\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,30} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Na_xWO_3 ($0,4 < x < 0,9$)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2$ $[\text{CoCl}_4]_3$	$[\text{MoMo}_5\text{O}_{19}]^{3-}$	$\text{KCuF}_3; \text{Gd}_2\text{Cl}_3$	
$[\text{Au}(\text{dmg})_2]$ $[\text{AuCl}_2]$	$[\text{Pt}(\text{etn})_4][\text{Pt}(\text{etn})_4\text{Cl}_2]$ $\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Pt}(\text{et}_2\text{Ph})_3\text{RuCl}_3\text{Ru}(\text{Pet}_2\text{Ph})_3]^{2+}$	

Примечание: etn — этиламин; dmg — диметилглиоксим; et — этил

Модели «двух — четырех состояний»

Относительно недавно (в 2002 г.) указанные представления были развиты Б. Бруншвигом, К. Кройц и Н. Сатиным¹.

При этом авторы, как и их предшественники, исходили из того, что в молекулярных СВ-системах реализуется электронное взаимодействие между присутствующими в них донорными (D) и акцепторными (A) позициями, разделенными мостиком (B), и существует связь между наблюдаемыми оптическими свойствами и скоростью электронного переноса. Рассматривались симметричные системы типа ионов Кройц — Таубе (содержат d^6 — d^5 -металлические центры в системе $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$), например, $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}-\text{L}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$, где $\text{L} = \text{NC}_5\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ (4,4'-бипиридин), см. также данные табл. 16.2².

¹ Brunschwig B. S., Creutz C., Sutin N. // Chem. Soc. Rev. 2002. V. 31. P. 168—184.

² Отметим, что перенос электрона в СВ-соединениях рассматривается этими авторами, их предшественниками и последователями по аналогии с представлениями об электронном переносе в окислительно-восстановительных реакциях. Они ранее анализировались в работах: Marcus R. A., Sutin N. // Biochim. Biophys. Acta. 1985. No. 811. P. 265; Sutin N. // Prog. Inorg. Chem. 1983. V. 30. P. 441.

В этого типа молекулах из-за различия в состояниях окисления атомов рутения равновесные внутримолекулярные конфигурации в твердом теле и в растворителе отличаются донорным и акцепторным участками. Между этими позициями существует активационный барьер, который электрон должен преодолеть при переходе от одного металлоцентра к другому. Поскольку электронное движение намного быстрее ядерного, принцип сохранения энергии требует, чтобы фактически еще до переноса электрона ядерные конфигурации реагентов и окружающей среды отклонились бы от их равновесных значений до некоей промежуточной конфигурации, в которой отсутствует изменение энергии при переходе электрона от донора к акцептору.

Для комплексов металлов в жидкой среде изменения ядерных конфигураций предполагают приспособление металл-лигандных и внутрилигандных длин связи и соответствующих углов, а также изменение ориентации окружающих молекул растворителя. Общая с другими химическими процессами внутримолекулярная реакция электронного переноса обычно описывается в терминах движения системы по энергетической поверхности от начального к конечному состоянию через активированный комплекс (переходное состояние).

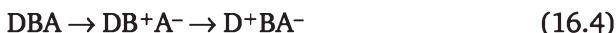
Если упомянутые позиции находятся далеко друг от друга или их взаимодействие запрещено по симметрии или по спину, то электронное взаимодействие оказывается слабым, а взаимное превращение (в том числе и перезарядка) — медленным. К взаимным превращениям двух состояний в такой СВ-системе (*модель двух состояний*) относятся изомеризация или перенос заряда.



В мостиковых СВ-системах электронный перенос может быть обусловлен также третьим состоянием, формирующимся при наличии редокс-активности мостиковой группы. В этом случае предполагают образование так называемого состояния посредника (*модель трех состояний*). Если состояние посредника имеет высокую энергию, то волновые функции прежних состояний изменяются за счет вкладов, вызывающих возмущение от более высоких электронных состояний. С другой стороны, если состояние посредника лежит достаточно низко, то перенос заряда может иметь место при последовательном переносе электрона или дырки во время реакции (химический механизм), при котором мостиковая группа восстанавливается:



или окисляется:



Модель трех состояний действует для систем, в которых реализуется только перенос единственного электрона, но не применима к системам с несколькими неспаренными *d*-электронами. В этом случае предлагается использовать более сложную модель четырех состояний. Комплексы симметрии D_{2h} Ru(II)—B—Ru(III) с пиразиновыми мостиками, типа димера $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}]_2\text{pyz}^{5+}$, попадают именно в эту категорию. Особенностью применения последней модели являются затруднения при ее аналитическом описании (здесь не рассматривается).

Во всех случаях считается, что пакет полос поглощения, относящихся к «межвалентному» электронному переносу, описывается тремя параметрами, определяющими динамику термического переноса энергии аналогично соответствующему оптическому переносу. Из второго момента пакета поглощения (аппроксимируется полушириной полосы) выводится энергия реорганизации или энергия электрон-фотонного взаимодействия λ . Из нее и первого момента (аппроксимируется энергией максимума полосы) получают значение полной свободной энергии E_0 («движущая сила»), и наконец, нулевой момент (интенсивность) обеспечивает оценку электронного связывания J между металлическими центрами. Этих трех параметров достаточно для предсказания скорости соответствующего термического переноса. Те же характеристики определяют природу и стабильность основного электронного состояния.

Изменение свободной энергии в «модели двух состояний». В этой модели искажения начальных и финальных состояний СВ-системы описывают смещением фигуративной точки на кривых свободной энергии от координаты реакции X с идентичными силовыми постоянными. На рис. 16.3 показано изменение свободной энергии начального состояния (DBA) плюс окружающая среда (кривая G_a , волновая функция ψ_a) и свободной энергии финального состояния (ABD) плюс окружающая среда (кривая G_b , волновая функция ψ_b) симметричной СВ-системы, как функций от X . Силовые постоянные парабол равны 2λ , где λ — вертикальная разность между свободными энергиями DBA и ABD состояний при равновесной конфигурации DBA (или ABD). Величина λ — параметр реорганизации растворителя, а X изменяется от 0 до 1.

Свободные энергии G_a и G_b связаны с X следующим образом:

$$\begin{aligned} G_a &= \lambda X^2; & (a) \\ G_b &= \lambda(X-1)^2, & (b) \end{aligned} \quad (16.5)$$

а соответствующие им позиции при взаимодействии дают два следующих адиабатических состояния:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= c_a \psi_a + c_b \psi; & (a) \\ \psi_2 &= c_a \psi_b - c_b \psi_a, & (b)\end{aligned}\tag{16.6}$$

где ψ_1 — волновая функция основного, а ψ_2 — волновая функция возбужденного состояния (им отвечают энергии G_1 и G_2 соответственно), причем коэффициенты смешения нормированы: $c_a^2 + c_b^2 = 1$. В пренебрежении интегралом перекрывания S_{ab} (или при $S_{ab} = 0$) получаем следующие разности между адиабатическими энергиями:

$$\begin{aligned}(G_2 - G_1) &= [(G_b - G_a)^2 + 4H_{ab}^2]^{1/2}; & (a) \\ (G_2 - G_1) &= \{[\lambda(1 - 2X)]^2 + 4H_{ab}^2\}^{1/2}. & (b)\end{aligned}\tag{16.7}$$

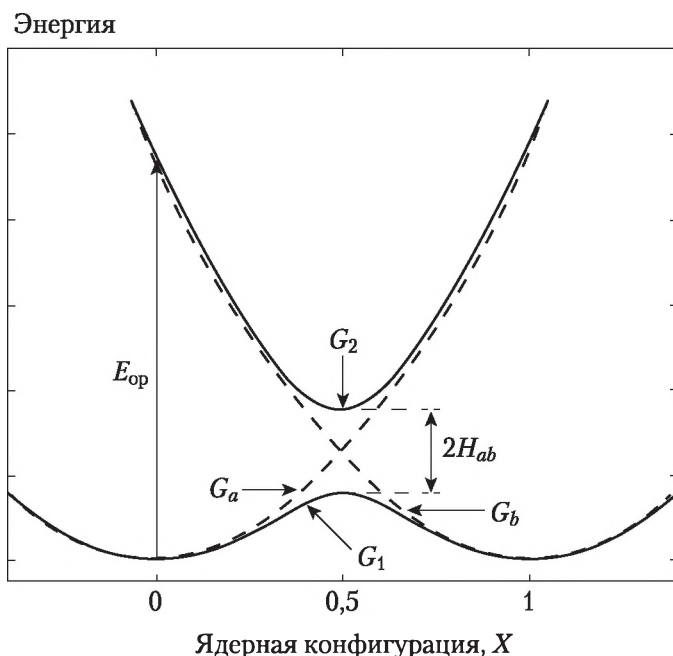


Рис. 16.3. Кривые изменения свободных энергий начальных (левая парабола, G_a) и финальных (правая парабола, G_b) состояний и нижнего (G_1) и верхнего (G_2) адиабатических состояний симметричной СВ-системы от координаты реакции:
 E_{op} — энергия донорно-акцепторного (IT) перехода с переносом заряда металл — металл; H_{ab} — матричный элемент электронного взаимодействия между двумя состояниями

Как видно из рис. 16.2, расщепление при пересечении термов равно $2H_{ab}$ и барьер для переноса электрона понижается на H_{ab} . Свободная энергия активации взаимного превращения позиций записывается следующим образом:

$$\Delta G = \frac{(\lambda - 2H_{ab})^2}{4\lambda} \quad (a)$$

с соответствующей константой скорости

$$k_{et} = A \exp \left[\frac{(\lambda - 2H_{ab})^2}{4\lambda RT} \right], \quad (b) \quad (16.8)$$

где предэкспонента A зависит от силы электронного взаимодействия.

При слабом взаимодействии (неадиабатический электронный перенос) предэкспонента отвечает частоте электронного перескока и равна $(2H_{ab}^2/h)[\pi^3/\lambda RT]^{1/2}$, в то время как для сильного взаимодействия (адиабатический электронный перенос) предэкспонента определяется частотой ядерных колебаний ν_n . Когда прямое донорно-акцепторное взаимодействие является очень слабым, величина H_{ab} может увеличиться за счет смещения основного и более высоких электронных состояний¹. В минимуме адиабатические кривые разделены на величину λ .

В зависимости от мощности электронного взаимодействия донорных и акцепторных позиций различают *три класса систем*, в согласии с классическими представлениями Робина и Дэй.

В I классе наблюдается очень слабое взаимодействие, и свойства систем класса I, по существу, являются суперпозицией таковых для отдельных позиций. Активации электронного переноса не происходит вообще или она происходит очень медленно (из-за незначительной величины H_{ab}) с $\Delta G^* = \lambda/4$. Интенсивность полосы оптического электронного переноса в этом случае невелика.

Системы II класса ($0 < H_{ab} < \lambda/2$) обладают новыми оптическими и электронными свойствами в дополнение к таковым для отдельных реагентов. Они являются «ловушечными» или зарядово-локализованными: электронный перенос происходит в диапазоне от неадиабатического ($H_{ab} < 10 \text{ см}^{-1}$) до сильно адиабатического ($H_{ab} > 200 \text{ см}^{-1}$) с ΔG^* , даваемым уравнением (16.8, а). Уравнение (16.8) соблюдается до тех пор, пока система остается «ловушечной».

Для систем III класса взаимодействие донорных и акцепторных позиций становится настолько большим, что основное состояние имеет только единичный минимум при $X = 0,5$. Это делокализованный случай, существующий при $H_{ab} \geq \lambda/2$. Последнее условие следует из предела с нулевым барьером ($\Delta G^* = 0$) уравнения (16.8, а).

Особняком стоят комплексы, в которых реализуется *ситуация, находящаяся на границе II и III классов*. Переходные состояния для систем II и III класса симметричны с ядерной конфигурацией, сред-

¹ Этот механизм усиления электронного взаимодействия называют «суперобменом».

ней для донорных и акцепторных позиций и с электроном, быстро колеблющимся между этими двумя позициями. В рамках теории активированного комплекса переходное состояние находится в равновесии с начальным состоянием. Тогда константа равновесия для конверсии

$$\text{Класс II} \rightleftharpoons \text{Класс III } K_{\text{II,III}} \quad (16.9)$$

определяется свободной энергией активации электронного переноса

$$K_{\text{II,III}} = \exp(-\Delta G^*/RT), \quad (16.10)$$

где ΔG^* переходного состояния дается уравнением (16.8, а).

Скорость электронного перескока в переходном состоянии оценивалась (Сатин Н., 1983) из $2H_{ab}/\hbar$ по частоте осцилляции между двумя вырожденными электронными состояниями. Оказалось, что при данном значении λ скорость электронного перескока в переходное состояние для систем II класса — меньше чем скорость для систем III класса с единичным минимумом (при большем H_{ab}). В этом отношении электрон в переходном состоянии систем II класса делокализован не полностью. При увеличении H_{ab} переходные состояния систем II класса в конечном счете сливаются с минимумами начальных и финальных состояний, формируя для систем III класса единичный минимум. При $\Delta G^* = RT$ сосуществуют сопоставимые количества частиц, относящихся к системам II и III классов, а система должна демонстрировать характеристики свойств обоих классов.

Различают два предельных вклада в λ : медленные колебания, которые обычно связывают с переориентацией растворителя λ_0 (имеют характерное время ~ 1 — 10 пс), и все другие более быстрые моды $\Sigma\lambda_i$ (типичные коллективные трансляции и колебания связи), которые в совокупности и обеспечивают перенос заряда:

$$\lambda = \lambda_0 + \Sigma\lambda_i. \quad (16.11)$$

Переход II класса в III сопровождается тем, что в этом случае усредняются моды растворителя, но не внутримолекулярные моды. При этом система проявляет и свойства систем класса II, и свойства систем класса III, если константа скорости для адиабатического внутримолекулярного электронного переноса, рассчитанная по следующему уравнению:

$$k_{et} = v_n \cdot \exp(2\Delta G^*/RT), \quad (16.12)$$

оказывается промежуточной между частотой переориентации растворителя (10^{11} — 10^{12} с $^{-1}$) и типичной частотой колебаний связи (10^{13} — 10^{14} с $^{-1}$). Это приводит к значению $k_{et} \sim 10^{12}$ — 10^{13} сек $^{-1}$, для

$\nu_n \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ создающее барьер свободной энергии порядка RT , который дает $1 \geq 2H_{ab}/\lambda \geq [1 - (4RT/\lambda)^{1/2}]$.

При значении $\lambda \approx 8000 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 1 \text{ эВ}$) барьер свободной энергии меньше RT , если $2H_{ab}/\lambda \geq 0,7$. Системы при $0,7 < 2H_{ab}/\lambda < 1$ находятся в режиме перехода от II класса к III. Если колебательный барьер намного меньше барьера растворителя, то константа скорости электронного переноса в переходном режиме определяется частотой переориентации растворителя.

«Межвалентные», или IT -переходы с переносом заряда в системах классов II и III имеют различные характеристики. Так, вертикальная разность между свободными энергиями в модели «двух состояний» симметричной СВ-системы равна λ в любой равновесной конфигурации независимо от силы электронного взаимодействия, пока система остается «ловушечной». Эта разность уменьшается при сближении двух сдвигающихся минимумов, хотя отталкивание верхних и нижних кривых растет с ростом H_{ab} .

При наличии существенного электронного взаимодействия донорных и акцепторных центров, которое для систем класса II выражается в виде $h\nu_{\text{max}}$, энергия реорганизации λ' , исправленная на делокализацию заряда (это «фактическая» энергия реорганизации), составляет

$$h\nu_{\text{max}} = \lambda = \lambda' + 4H_{ab}^2/\lambda \quad (16.13)$$

или

$$\lambda' = \lambda(1 - 4H_{ab}^2/\lambda^2), \quad (16.14)$$

где $(1 - 4H_{ab}^2/\lambda^2)$ — квадрат величины перемещенного заряда при оптическом переходе.

Уравнение (16.13) двухпараметрично и характеризует два вклада в энергию перехода. Первый — энергия реорганизации, уменьшающаяся по мере делокализации заряда. При этом второй вклад растет по мере делокализации заряда вследствие стабилизации основного состояния и дестабилизации возбужденного состояния из-за электронного взаимодействия. Для систем II класса эти два эффекта делокализации сокращают энергию перехода, оставаясь равными λ независимо от степени локализации.

Уравнения (16.13), (16.14) подразумевают зависимость энергии перехода от растворителя. Так, для систем класса II предсказывается максимум полосы поглощения, показывающий полную зависимость от растворителя независимо от величины H_{ab} . Напротив, энергия оптического перехода в симметричных системах класса III дается выражением

$$h\nu_{\text{max}} = 2H_{ab} \quad (16.15)$$

и энергия перехода увеличивается с ростом силы электронного взаимодействия. Таким же образом в рамках модели «двух состояний» напрямую из энергий оптического перехода могут быть получены величины H_{ab} для симметричных комплексов класса III.

Некоторые параметры разных классов СВ-комплексов приведены в табл. 16.4.

Бруншвигом, Кройц и Сатиным был определен также параметр Γ , характеризующий степень локализации электрона в СВ-комплексах:

$$\Gamma = (1 - \theta) \quad (16.16)$$

$$\theta = (\Delta\nu_{1/2})/[16\ln(2)\nu_{\max}RT]^{1/2} = (\Delta\nu_{1/2})/(2310\nu_{\max})^{1/2}, \quad (16.17)$$

где $\Delta\nu_{1/2}$ и ν_{\max} — волновые числа, обеспечивающие изменение степени делокализации.

Таблица 16.4

Максимумы полос и их полуширины* для различных СВ-классов в модели «двух состояний»

Класс	Условия существования	ν_{\max}	$\Delta\nu_{low}$	$\Delta\nu_{high}$
Класс I	$2H_{ab}/\lambda \ll 1$	λ	$\Delta\nu_{1/2}^0/2$	$\Delta\nu_{1/2}^0/2$
Класс IIA	$0 < 2H_{ab}/\lambda < (1/2\lambda)$	λ	$\Delta\nu_{1/2}^0/2$	$\Delta\nu_{1/2}^0/2$
Класс IIB	$(1/2\lambda) < 2H_{ab}/\lambda < 1$	λ	$\lambda - 2H_{ab}$	$\Delta\nu_{1/2}^0/2$
Класс II/III	$2H_{ab}/\lambda = 1$	$\lambda = 2H_{ab}$	0	$\Delta\nu_{1/2}^0/2$
Класс IIIA	$1 < 2H_{ab}/\lambda < (1/4\lambda)$	$2H_{ab}$	0	$\Delta\nu_{1/2}^0/2 + \lambda - 2H_b$
Класс III	$2H_{ab}/\lambda > 1$	$2H_{ab}$	0	$-(2H_{ab} - \lambda) + [(2H_{ab} - \lambda)^2 + 4\ln(2)\lambda RT]/2$

* $\Delta\nu_{1/2}^0 = \Delta\nu_{low} + \Delta\nu_{high}$; $\Delta\nu_{1/2}^0/2 = [4\ln(2)\lambda RT]^{1/2}$.

Для систем II класса:

$$\theta = (\Delta\nu_{1/2})/(\Delta\nu_{1/2}^0) \quad (16.18)$$

и

$$\Delta\nu_{1/2} = \Delta\nu_{1/2}^0(1 - \Gamma), \quad (16.19)$$

$\Gamma = 0$ для очень слабо взаимодействующих систем, $\Gamma = 0,50$ для граничной II/III системы. Для $2H_{ab}/\lambda$ между значением $(1 - 2\Delta\nu_{1/2}^0/2\lambda)$ и единицей (класс IIB) получим

$$\Gamma = 1/2 - (\lambda - 2H_{ab})/(\Delta\nu_{1/2}^0). \quad (16.20)$$

Ширина межвалентных полос и максимумы СВ-комплексов $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$, а также величины Γ , рассчитанные из спектральных данных и электронной структуры для СВ-комплексов по данным Бруншвига, Кройца и Сатина, суммированы в табл. 16.5. Там же даются значения $\Delta G_{\text{com}}^{\circ}$ для процесса сопропорционирования соединений класса II (в этом случае продуктом является система, содержащая 2 моля ионов Ru^{II} и 1 моль ионов Ru^{III}) и класса III (продукт: 3 моля ионов рутения с усредненным состоянием окисления $\text{Ru}^{2,5+}$).

Таблица 16.5

IT-максимумы полос и их ширина для некоторых смешанно-валентных комплексов $\text{Ru}(\text{II})/\text{Ru}(\text{III})$ в ацетонитриле

L^a	ν_{\max}	$\Delta\nu_{1/2}$	Γ^b	$-\Delta G_{\text{com}}^b, \text{см}^{-1}$	Класс
	см^{-1}				
[$\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-L})\}^{5+}$]					
$\text{Me}_2\text{dicyd}^{2-}$	7100	2430	0,40	2740	II
dicyd^{2-}	6890	2760	0,31	2310	
$\text{Cl}_2\text{dicyd}^{2-}$	6910	3390	0,15	1710	
$\text{Cl}_4\text{dicyd}^{2-}$	7320	3890	0,05	1200	
[$\{\text{транс, транс-Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\}_2(\mu\text{-L})\}^{3+c}$]					
$\text{Me}_2\text{dicyd}^{2-}$	7480	1920	0,54	3200	III
dicyd^{2-}	7230	2090	0,49	2900	
$\text{Cl}_2\text{dicyd}^{2-}$	6690	2700	0,31	2110	
$\text{Cl}_4\text{dicyd}^{2-}$	6580	3350	0,14	1360	
[$\{\text{мер, мер-Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-L})\}^{3+c}$]					
$\text{Me}_2\text{dicyd}^{2-}$	7970	1760	0,59	3400	III
dicyd^{2-}	7550	1700	0,59	3320	
$\text{Cl}_2\text{dicyd}^{2-}$	6910	2440	0,39	2650	
[$\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-L})\}^{5+d}$]					
pyz	6250	1400	0,63	3468	
$4,4'\text{-bpy}$	9700	5200	—0,10	620	II

^a dicyd^{2-} = 1,4-дицианамидбензол, bpy = 2,2'-бипиридин, pyz = пиразин.

^b $\Gamma = 1 - (\Delta\nu_{\text{FW}})/(2310 \cdot \nu_{\text{max}})^{1/2}$; ΔG_{com} — изменение свободной энергии сопропорционирования.

^c Evans C. E. B., Nacklicki M. L., Rezvani A. R., White C. A., Kondratiev V. V., Churtley R. J. // J. Am. Chem. 1990. V. 120. P. 13 096.

^d Creutz C. // Prog. Inorg. Chem. 1983. V. 30. P. 1—73.

Предполагаемые электронные структуры, по крайней мере, симметричных СВ-комплексов, находятся в удовлетворительном согла-

сии с предсказаниями, основанными на величинах Γ . Так, значения Γ свидетельствуют, что $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-pyz})]^{5+}$ относится к системам класса III с сильным взаимодействием ($\Gamma = 0,63$). В то же время соответствующий 4,4'-бру-мостиковый комплекс является комплексом класса II со слабым взаимодействием ($\Gamma = -0,1$ в воде). Для руз-мостиковых комплексов наблюдается широкий интервал поведения в пределах от слабо взаимодействующих систем класса II (например, $(\text{phenX})_2\text{RuCl}_2(\mu\text{-pyz})^{5+}$ ряд, Γ от $-0,1$ до $-0,2$) до сильно взаимодействующих комплексов переходного класса II—III (например, *транс*- $[(\text{NH}_3)_4\text{LRu}]_2(\mu\text{-pyz})^{5+}$ ряд, $\Gamma = 0,5$).

Точно так же $\text{Me}_2\text{dicyd}^{2-}$ и dicyd^{2-} -мостиковые $\{\text{мер, мер-Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-L})^{3+}$ комплексы относятся к классу III ($\Gamma = 0,6$), хотя соответствующие $\{\text{транс, транс-Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})\}_2(\mu\text{-L})^{3+}$ комплексы — к граничным системам класса II/III. Комплексы с мостиковыми лигандами dicyd^{2-} вообще относятся к сильно взаимодействующим соединениям класса II за исключением $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_2(\mu\text{-Cl}_4\text{dicyd}^{2-})]^{3+}$, которые слабо связаны ($\Gamma = 0,4$) (табл. 16.3).

Хотя отнесения комплексов к тому или иному классу делались на основании значений констант сопропорционирования и интенсивности межвалентных полос различных систем, критерий формы полос имеет преимущество из-за простоты, так как концентрация смешанно-валентного комплекса может быть неизвестна.

Как отмечалось, значения Γ отражают существование слабого и умеренного взаимодействия для систем класса II, переходного состояния из класса II в класс III или сильное взаимодействие. Для $\lambda \sim 8000 \text{ см}^{-1}$ в модели «двух состояний», эти четыре режима соответствуют $0 < \Gamma < 0,1$; $0,1 < \Gamma < 0,5$; $\Gamma \approx 0,5$ и $\Gamma > 0,5$, соответственно, при комнатной температуре. Для классов IIB и граничных II—III систем $-\Delta G_{\text{com}}^\circ = 2H_{\text{ab}}^2/\lambda$. При комнатной температуре $(-\Delta G_{\text{com}}^\circ)^{1/2}$ и Γ связаны следующим образом:

$$(-\Delta G_{\text{com}}^\circ)^{1/2} (\text{см}^{-1/2}) = [(\lambda/2)^{1/2} - 17] + 34\Gamma. \quad (16.21)$$

Это соотношение справедливо и хорошо работает для дицианамидных и пиразиновых мостиковых дирутениевых комплексов по крайней мере в ацетонитриле.

В описании по МО ЛКАО в рассматриваемых симметричных комплексах с мостиковыми пиразином и 4,4'-бипиридилом происходит электронный перенос с π^* -LUMO мостикового лиганда, а с мостиковым дицианамидом — перенос дырки с π -НОМО мостика (рис. 16.4). В последнем случае замещение координированного аммиака пиридином увеличивает восстановительный потенциал пары Ru(II)/Ru(III), что уменьшает энергетическую щель для переноса дырки и усиливает электронное взаимодействие рутениевых

центров. Замещение метильной группировки на атом хлора в мостиковом лиганде ослабляет взаимодействие металлических центров и делает мостик более трудно окисляющимся.

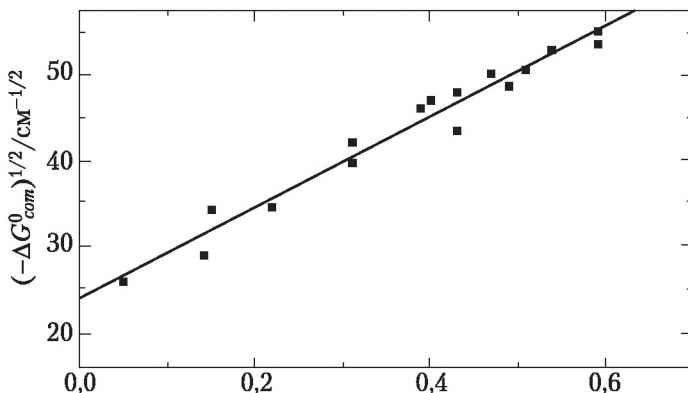


Рис. 16.3. $(\Delta G_{com}^0)^{1/2} = \Phi [Г]$ для дицианамидных мостиковых комплексов в CH_3CN

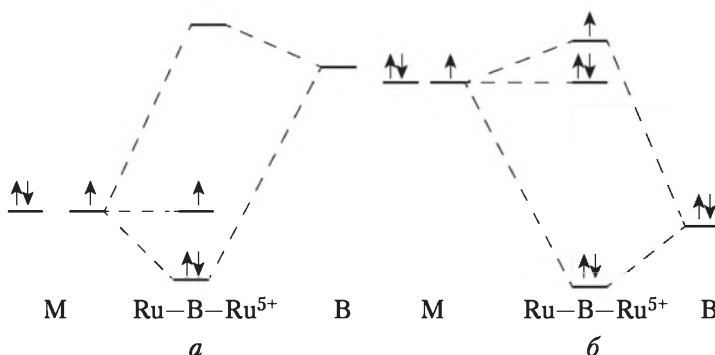


Рис. 16.4. Простейшие диаграммы молекулярных орбиталей для симметричных мостиковых СВ-комплексов

(М — уровни металла, В — уровни мостикового лиганда);

а — взаимодействие включает лигандные низшие свободные МО (LUMO);

б — мостиково-лигандные высшие заполненные МО (HOMO)

Для сильно взаимодействующих систем простое молекулярно-орбитальное описание включает связывающую (В), несвязывающую (N) и разрыхляющие (А) молекулярные орбитали. Характер перехода с переносом заряда металл — металл (*IT*-перенос) зависит от механизма взаимодействия металл — металл. В случае ограниченного переноса заряда типа металл — лиганд (MLCT), который включает вакантные π^* уровни мостика, перенос заряда типа металл — металл (MMCT) становится переходом со связывающей на несвязывающую ($B \rightarrow N$) орбиталь. В случае ограниченного переноса заряда типа лиганд — металл (LMCT) переход типа MMCT в классе III становится

переходом с несвязывающей на разрыхляющую ($N \rightarrow A$) орбиталь. Схемы взаимодействия мостиковых пиразина и $(\text{CH}_3)_2\text{dicyd}^{2-}$, соединяющих дирутениевые комплексы, на рис. 16.4 противопоставляются переходам MLCT и LMCT.

Электронные структуры сильно взаимодействующих систем можно связать с таковыми для аналогичных систем в случае слабого взаимодействия. Так, полоса при 1570 нм в спектре $(\text{NH}_3)_5\text{Ru-pyz-Ru}(\text{NH}_3)_5^{5+}$, для которого $\Gamma = 0,64$, может быть описана в виде перехода со связывающей на несвязывающую орбиталь ($B \rightarrow N$) или между МО, образованными из d_{xz} -уровней двух атомов рутения. Много более низкий по энергии переход, наблюдаемый в ИК-области ($\nu_{\text{max}} = 2000 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_{1/2} = 1400 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon = 300 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $\Gamma = 0,35$)²⁸, может быть описан в терминах локализованного перехода с несвязывающей на несвязывающую МО ($n \rightarrow N$). В ряду N_2 -мостиковых диосмиевых комплексов (Демадис и др., 1999) сильное π -электронное и спин-орбитальное взаимодействия приводит к ситуации, когда переход со связывающей на разрыхляющую МО (по происхождению ММСТ) просто не заметен, так как заполнены все разрыхляющие уровни. Однако энергия этого перехода, оцененная по энергиям наблюдаемых переходов на несвязывающие дырочные d -орбитали, составляет $2H_{ab} \sim 6500 \text{ см}^{-1}$.

Высокосимметричные пентакис-мостиковые СВ-комплексы типа декамминов здесь особенно показательны из-за их достаточно простой спектроскопии. Сравнение спектральных свойств пентациано-комплексов гомологической серии $[\text{M}(\text{CN})_5]_2\text{pyz}^{5-}$ для $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ в органических растворителях показало, что для $[\text{Os}(\text{CN})_5]_2\text{pyz}^{5-}$ в ацетонитриле для IT-полосы при 7170 см^{-1} ($\Delta\nu_{1/2} = 1450 \text{ см}^{-1}$) величина Γ составляет 0,64. Это свидетельствует о делокализации диосмиевых фрагментов. Однако данные колебательной спектроскопии показывают ловушечное состояние, по крайней мере, на колебательной временной шкале. Полоса при 4000 см^{-1} ($\Delta\nu_{1/2} = 1500 \text{ см}^{-1}$) при $\Gamma = 0,51$ для $[\text{Fe}(\text{CN})_5]_2\text{pyz}^{5-}$ в ацетонитриле отнесена к ММСТ-переходу. Изучение колебательных спектров также подтверждает поведение, характерное для граничного II—III класса. Напротив, широкая полоса при 5682 см^{-1} , отнесенная к ММСТ для $[\text{Ru}(\text{CN})_5]_2\text{pyz}^{5-}$ в дихлорметане ($\Delta\nu_{1/2} = 4200 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma = -0,16$), явно указывает на систему II класса.

Величины λ , используемые для различных серий комплексов, не отражают поведение, ожидаемое в модели диэлектрического континуума. Так, параметр λ должен уменьшаться с увеличением радиуса координационной сферы в ряду пентаммин > тетраммин > триаммин. В реальности же обнаружено противоположное поведение. Это объясняется доминированием эффекта растворителя во многих системах.

Форма ГТ-полосы. Суммируя основные особенности межвалентных полос, сформированных в случае симметричных систем по модели «двух состояний», получим:

(1) для очень слабо взаимодействующих систем ($\Gamma \sim 0$) должна наблюдаться гауссова форма полосы с полушириной $\Delta\nu_{1/2}$;

(2) при росте H_{ab} полоса обрезается на низкоэнергетичной стороне, но Γ остается равным нулю, пока сокращение не начнет уменьшать полуширину;

(3) при дальнейшем увеличении H_{ab} величина Γ стремится к 0,50, а величина $\Delta\nu_{1/2} \rightarrow k \sim 0,5\Delta\nu_{1/2}^0$, что характеризует переход системы из II класса в III.

16.4. О временах наблюдения и переноса электрона

Во всем предыдущем изложении предполагалось, что метод наблюдения локализации электронов не меняет заметным образом параметров потенциальных ям и, следовательно, положений соответствующих энергетических уровней. Переносу электрона через мостик и процессам локализации — делокализации электронов можно поставить в соответствие реакцию донора с акцептором электронов. Это означает заметное изменение свойств ямы и энергии уровней по мере «дониrowания».

Однако важна роль собственного времени метода наблюдения. На это указывали Л. А. Блюменфельд, В. И. Гольданский и соавторы еще в 1967 г.¹

Схема двухъямного потенциала представлена на рис. 16.5. На нем E_d , E_a — энергии стационарных состояний электронов; L — ширина барьера. Значение энергетического расщепления ΔE задается формулой

$$\Delta E = E_0 \exp\{-1/h\sqrt{2m(U - E')L}\}, \quad (16.22)$$

здесь U — потенциальная энергия; $E_0 = \omega h/\pi$, где ω — частота удара электрона о стенку; экспонента фактически соответствует интегралу перекрыwania волновых функций Ψ_i электрона, находящегося в правой и левой ямах.

Стационарное состояние электрона соответствует полной делокализации электрона, т. е. «усредненной» валентности. Время миграции электрона через барьер (прозрачность барьера) задается соотношением

$$\tau = 2\pi\hbar\Delta E. \quad (16.23)$$

и определяется величиной ΔE .

¹ Блюменфельд Л. А., Гольданский В. И., Подгорецкий М. Н., Чернавский Д. С. // Журн. структурн. химии. 1967. Т. 8 (5). С. 854—863.

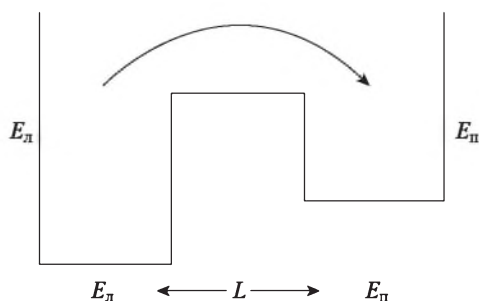


Рис. 16.5. Двухъямная одномерная модель с ямами разной глубины

При $t = 0$ электрон локализован в правой яме. В момент времени $t_1 = \tau/2$ электрон располагается уже в левой яме, а через $t_2 = \tau$ он возвращается в правую яму. То есть через время $t = \tau$ заряд на атоме металла меняется с q на p , и имеет место возникновение так называемых квантово-механических колебаний, в нулевом приближении описывающих осциллирующий процесс:



Если характерное время измерения с помощью конкретного физико-химического метода Δt , то возможны два варианта. При $\Delta t > \tau$ за время измерения электрон может много раз изменить свое положение и должно наблюдаться стационарное состояние электрона. Если $\Delta t \ll \tau$, то прибор регистрирует положение электрона в разных ямах, т. е. нестационарное состояние (различные состояния окисления), либо, если отсутствует взаимодействие между металлическими центрами и отсутствует миграция, то стационарные состояния электронов, соответствующие разной валентности металлических центров.

Все эти ситуации наблюдаются в действительности при использовании физико-химических методов с различным Δt . Их возможности отражены в табл. 16.6.

Так, по данным мессбауэровской спектроскопии ($\Delta t \leq 10^{-9}$ с) в соединении с пиразиновым мостиком Ru-pz-Ru (pz = —NC₄H₄N—) фиксируется равное количество атомов двух- и трехвалентного рутения. По данным рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии обмен между разновалентными атомами рутения в случае мостика происходит за 10^{-15} с (Цейтрин П. Г., 1973), т. е. в этом случае можно говорить о полной делокализации электрона и наличии «усредненного» состояния окисления (см. также табл. 16.2).

Этот случай отвечает одному аспекту рассматривавшейся ситуации — когда электроны локализуются/делокализуются на металлах в цепочке димеров. Второй предельный случай — когда электрон полностью делокализован на мостиковом лиганде. При этом элек-

трон участвует в изменении состояния окисления атомов металла, если на линии химической связи лиганд располагается эквивалентно и совершает симметричные колебания из одного положения в другое.

Таблица 16.6

Возможности физико-химических методов

Экспериментальный метод	Характеристическое время метода, сек (Δt)	Возможность определения локализации состояний	
		локализованных	делокализованных
Электронная спектроскопия	$\sim 10^{-15}$	Да	?
Колебательная спектроскопия	$\sim 10^{-16}$		Да
Мессбауэровская спектроскопия	$\sim 10^{-9}$ (^{57}Fe)	Да	Да
Рентгеноэлектронная спектроскопия	$\sim 10^{-17}$	Да	?
Ядерный магнитный резонанс	$\sim 10^{-1} \text{—} 10^{-5}$		Да
Электронный парамагнитный резонанс	$\sim 10^{-4} \text{—} 10^{-8}$	Да	
Рентгеноструктурный анализ	$\sim 10^{-15} \text{—} 10^{-16}$		Да
Рентгеновская $K\alpha$, L_{III} спектроскопия	—		Да
Статическая магнитная восприимчивость	—	Да	Да
Модельные квантово-химические расчеты		Предсказывают локализацию и пограничные случаи	

Одномерное движение лиганда, несущего на себе электрон, также описывается двухъямной моделью с энергетическим барьером. Когда лиганд находится в одной из ям, то ближайший к нему атом металла приобретает электронную плотность (т. е. восстанавливается), а другой окисляется, так как с него электронная плотность частично перемещается в сторону другого металла. Время прохождения лиганда через барьер и определяет время жизни того или иного состояния окисления атома металла.

Здесь следует отметить, однако, что указанные варианты подхода различаются только с точки зрения теории. На практике при использовании физико-химических методов исследования различить оба аспекта трудно. Особенно трудно это еще и по той причине, что процесс «осцилляции» состояния окисления не является ни чисто колебательным, ни чисто электронным. В то же время в некоторых

случаях, когда этот процесс затрагивает движение лигандов, можно предполагать, что именно последнее обуславливает участие лиганда в локализации. Именно этот аспект и обсуждался в предыдущих разделах.

16.5. Смешанновалентные кристаллические соединения

Состояния со смешанной валентностью характерны не только для цепочечных систем, но и для твердых веществ, имеющих каркасное, островное или слоистое строение. Д. И. Хомский¹ классифицирует СВ-производные следующим образом.

1. Соединения, в которых ионы с различными состояниями окисления существуют статически и занимают неэквивалентные кристаллографические положения в элементарной ячейке. Это наиболее общий случай, характерный, к примеру для Eu_3O_4 . Он наблюдается, обычно, методами рентгеноструктурного анализа.

2. Соединения, в которых ионы с разными состояниями окисления занимают эквивалентные кристаллографические позиции в решетке. Между ними существует относительно медленный электронный обмен (обусловлен термически активированными электронными переходами). В указанных соединениях существует так называемая «неоднородная смешанная валентность» (Eu_3S_4 , Sm_3S_4 , Fe_3O_4). Особенностью таких систем является то, что выше определенной температуры электронный обмен происходит достаточно быстро, что обуславливает существенную электрическую проводимость соединений при относительно высокой температуре. При температуре выше критической время перескока электронов с одного центра на другой (τ) резко возрастает и наблюдается «статическая валентность». Одновременно с этим возможна пространственная дифференциация и упорядочение ионов с разными состояниями окисления. Иногда это сопровождается понижением симметрии элементарной ячейки.

Характерное время перехода электрона τ связано с температурой следующей формулой

$$\tau = \tau_0 \exp(-\Delta E/kT). \quad (16.25)$$

Для магнетита $T_{\text{кр}}$ составляет 119 К. Для Eu_3S_4 величина τ растет от 10^{-11} с при 293 К до 10^{-7} с при 150 К.

3. Соединения, в которых существует другой тип СВ — это так называемые соединения с *однородной смешанной валентностью*. Здесь на каждом решеточном центре происходят быстрые

¹ Хомский Д. И. // Успехи физических наук. 1979. Т. 129 (3). С. 443.

флуктуации электронной плотности или переходы электронов между состояниями с разными состояниями окисления (они имеют квантовую природу, а свойства определяются типом гибридизации, мощностью кулоновского и электрон-фононного взаимодействия). Для каждого центра *f*- или *d*-уровень приобретают конечную ширину Γ' . Характерное время перехода составляет

$$\tau = h/\Gamma'. \quad (16.26)$$

При некоторой достаточно высокой температуре флуктуации заряда могут оказаться некогерентными, в результате чего *центр тяжести электронной плотности* может сместиться с узла решетки без изменения однородности распределения этой плотности.

На рис. 16.6 показаны мессбауэровские спектры Eu_3S_4 , иллюстрирующие поведение СВ-соединений от температуры в случае, когда проявляется эффекты однородной и неоднородной «смешанной валентности». В частности видно, что с повышением температуры неоднородная СВ трансформируется в однородную (разделение валентности по металлоцентрам решетки исчезает при повышении температуры).

В табл. 16.7 приведен список некоторых СВ-оксидов и халькогенидов, рассматривавшихся в проблеме смешанной валентности.

Таблица 16.7

Некоторые оксиды и халькогениды, рассматривающиеся в рамках проблемы смешанной валентности

Класс смешанно-валентного соединения		
I	II	III
Sb_2O_4	Eu_3S_4	$\text{CuO}, \text{Na}_x\text{WO}_3$
Pb_3O_4	Ti_4O_7	$\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$
	$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$	$\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$
	Fe_3O_4	$\text{M}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$)
	Ag_2O_2	Fe_3S_4
	AuX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$)	$\text{TlMo}_3\text{Se}_3, \text{Ti}_5\text{Te}_4$
	VX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$)	SmX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$),
	TaX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$)	$\text{NaMo}_4\text{O}_6, \text{M}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$

Таким образом, в СВ-соединениях можно говорить о наличии *электронного упорядочения*. Этот вопрос систематически рассматривался С. П. Ионовым и Г. В. Ионовой¹. Они пришли к выводу,

¹ Ионова Г. В. //Деп. ВИНТИ № 3736-76. 1976; Ионова Г. В. //Журн. физ. химии. 1978. Т. 52 (6). С. 1374—1386; Ионова Г. В. //Журн. физ. химии. 1980. Т. 54 (5). С. 1112—1125; Ionova G. V., Makarov E. F., Ionov S. P. // Phys. Stat. Solidi (b). 1977. V. 81. P. 671; Ионова Г. В., Ионов С. П. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 42. С. 1297.

что имеют место (по крайней мере для *p*- и *d*-элементов) следующие типы этого упорядочения.

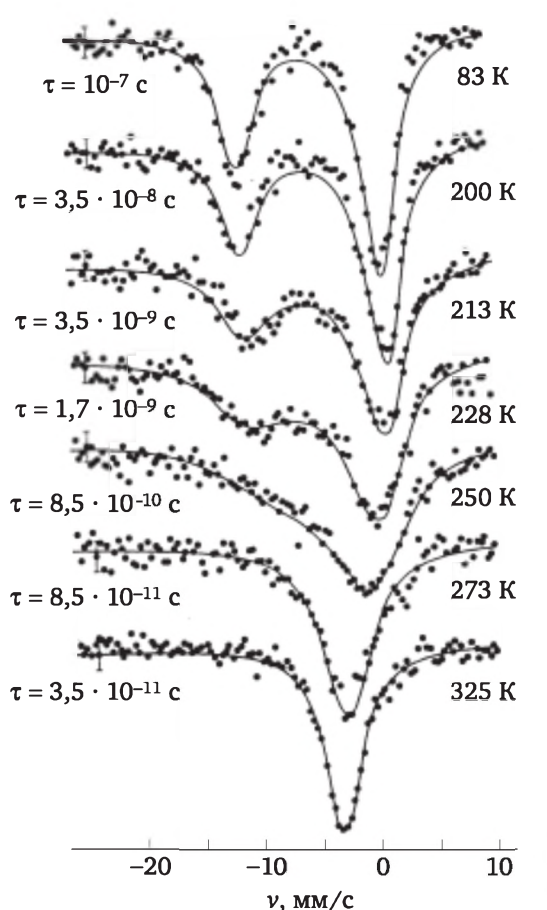


Рис. 16.6. Мессбауэровские спектры Eu_2S_4 при различной температуре (слева дано «время жизни» состояния; источник излучения — $^{151}\text{Sm}_2\text{O}_3$)

1. Зарядовое упорядочение (ЗУ) в системах с невырожденным электронным состоянием. В зависимости от числа электронов на узле решетки возможны два варианта ЗУ:

$$M^{1/2+m} \dots M^{1/2-m} \dots M^{1/2+m} \dots M^{1/2-m} \quad (m \leq 1/2)$$

или

$$M^{1+m} \dots M^{1-m} \dots M^{1+m} \dots M^{1-m} \quad (m \leq 1)$$

Иначе говоря, электроны на орбиталях металлических центров чередуются следующим образом:

$$\begin{array}{cccc}
 -\uparrow - & - & -\uparrow - & - \\
 -\uparrow\downarrow - & - & -\uparrow\downarrow - & - \\
 \alpha & \beta & \alpha & \beta
 \end{array} \quad (m=1/2)$$

2. Упорядочение в системах с вырожденным электронным состоянием центральных атомов. В них возможно кооперативное упорядочение орбиталей ян-теллеровского типа. Здесь реализуется два типа ЗУ:

(а) зарядово-орбитальное

$$\left. \begin{array}{cccc}
 - & \dots & -\uparrow - & \dots \\
 -\uparrow - & \dots & - & \dots \\
 \alpha & & \beta &
 \end{array} \right\} (m = 1/2)$$

(б) зарядовое упорядочение

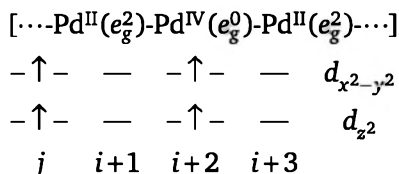
$$\left. \begin{array}{cccc}
 -\uparrow - & \dots & - & \dots \\
 -\uparrow - & \dots & - & \dots \\
 \alpha & & \beta &
 \end{array} \right\} (m = 1/2)$$

(здесь m — параметр упорядочения, введенный выше).

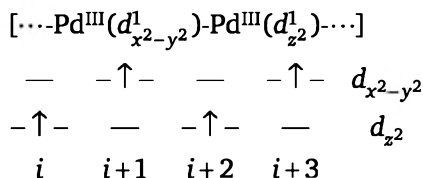
В качестве примера рассмотрим ситуацию с необычным состоянием окисления палладия (платины) +3, вопрос о существовании которого был решен относительно недавно. Структура трифторида палладия (типа LiSbF_6) состоит из цепочек октаэдрических фрагментов, содержащих трехвалентный палладий. Для него 4d-орбитали расщеплены под действием кристаллического поля: $t_{2g}^6 e_g^1$.

Следуя изложенной выше идеологии, можно ожидать двух типов упорядочения:

- зарядового упорядочения с чередованием электронной плотности на центрах (критерий — Δ_3):



- зарядово-орбитального с чередованием заселенностей компонент дважды вырожденного уровня:



При зарядово-орбитальном и зарядовом упорядочении электроны на орбиталях располагаются по-разному. Расчеты показали, что в трифториде палладия (и платины) выгодно кооперативное зарядовое упорядочение с разделением трехвалентных ионов на два сорта — двух- и четырехвалентные, но без искажения конфигурации анионного окружения. Переход из этого состояния в разупорядоченное (с характерной для него усредненной валентностью) происходит ниже 16 К. Именно в этих условиях существует Pd^{III} в октаэдрическом окружении¹.

Аналогично и с соединениями платины. Так, обработка мощным γ -излучением (источник — ^{60}Co) разнообразных комплексов Pt^{IV} при температуре ниже 77 К приводит к образованию производных Pt^{III} , которые обычно характеризуют методом ЭПР. При этом фиксируется зависимость интенсивности сигнала в спектре ЭПР от величины дозы облучения. При размораживании образцов этот сигнал исчезает и рентгеновскими методами в таких продуктах фиксируются только диамагнитные соединения Pt^{II} и Pt^{IV} . В 2000 г. удалось зафиксировать производные Pt^{III} также и при более высокой температуре (метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) в пленках соединения состава $\text{Cu}_2[(\text{CN})_5\text{Pt}—\text{Pt}(\text{CN})_5]$. В них в соответствии с мнением Пей, Венга и Ли присутствуют связи $\text{Pt}^{\text{III}}—\text{Pt}^{\text{III}}$ ².

16.6. Волны зарядовой плотности

Наличие нескольких валентных форм элемента с невысокими энергиями возбуждения вызывает неоднородное распределение электронной плотности на решеточных центрах и появление статических и динамических волн зарядовой плотности (ВЗП). Переходу валентных состояний способствуют температура, давление, введение примесей и др. факторы.

Статические ВЗП приводят к образованию устойчивых электронных конфигураций кристаллических центров, занимающих неэквивалентные места в кристаллической решетке.

Волны зарядовой плотности — это кооперативный эффект изменения состояния окисления под действием тех или иных причин, сопровождающийся в некоторых случаях искажением исходного высокосимметричного координационного полиэдра, либо появлением

¹ Стабилизация иона $\text{Pd}(\text{III})$ в электронной конфигурации $t_{2g}^6e_g^1$ реализована во фториде состава K_2NaPdF_6 . Эффект достигнут за счет деформации решетки структурного типа эльпасолита (K_2NaAlF_6). В решетке K_2NaPdF_6 октаэдры $[\text{PdF}_6]$ растянуты по сравнению с октаэдрами $[\text{AlF}_6]$, что способствует стабилизации [Khairoun S., Dance J. M., Grannec J., Demazeau G., Tressaud A. // Rev. Chim. Mineral. 1983. V. 20. P. 871].

² Pei J., Weng L., Li X-Y. // J. Electroanal. Chem. 2000. V. 480. P. 74—83.

аномалий в физических свойствах. Наличие ВЗП приводит к кооперативному же диспропорционированию электронной плотности (ДЭП) за счет увеличения поляризуемости электронной системы ϵ_q (например, при понижении температуры). Считается, что без учета электрон-фононного взаимодействия такая система становится неустойчивой к ДЭП в узлах решетки, если выполняется условие

$$V_q - 2U_q \geq 1/\epsilon_q, \quad (16.27)$$

где параметры V_q и U_q отвечают кулоновскому и обменному взаимодействию электронов на ϕ_k и ϕ_{k+q} -орбиталях.

Это условие справедливо для системы электронов в том случае, когда связывающий (ϕ_k) и разрыхляющий (ϕ_{k+q}) уровни расположены симметрично (сверху и снизу) к уровню Ферми. Зарядовая волна возникает при смешивании каждой связывающей ϕ_k - со своей разрыхляющей ϕ_{k+q} -орбиталью, т. е. когда формируется смешанная система, характеризующаяся волновыми функциями с новыми энергетическими уровнями:

$$\Psi_{k,\sigma} = \cos\theta_{k\sigma}\phi_{k\sigma} + \sin\theta_{k\sigma}\phi_{k+q,\sigma}$$

$$\Psi_{k+q,\sigma} = -\sin\theta_{k\sigma}\phi_{k\sigma} + \cos\theta_{k\sigma}\phi_{k+q,\sigma}$$

где Ψ — новая система уровней; σ — спиновая переменная.

Уравнение (16.27) и представления о волнах зарядовой плотности являются фундаментальными не только для изоляторов и полупроводников, но и для «плохих» металлов и поэтому используются в физике и химии.

В то же время, Вертхейм¹ полагал, что соображения о ВЗП неприменимы к металлическому состоянию, так как в этом случае нельзя идентифицировать несколько зарядовых состояний. Этот вывод был сделан на примере вольфрамовых бронз, в которых имеется металлическая проводимость.

В работе Г. В. Ионовой дается ответ на это возражение. Он заключается в том, что для указанных бронз зонная структура такова, что зона проводимости, обуславливающая ее металлический характер, является практически двухмерной, т. е. на поверхности Ферми имеются плоские участки. В этом случае плотность состояний $[N(0)]$ и электронная плотность на поверхности Ферми (ϵ_F) растут с понижением температуры по закону

$$\epsilon_{q,i} \sim N(0)\ln(\epsilon_F/T). \quad (16.28)$$

¹ Wertheim G. K., Campagna M., Chazeviel J. M. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 44. P. 50; Campagna M., Wertheim G. K., Shanks H. R., Zumsteg F., Banks E. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34 (12). P. 7316.

В вольфрамовых бронзах, кроме того, сильно проявляются электрон-фононные эффекты, для описания которых, в принципе, необходимо учитывать и третью координату, равную нулю на плоскости. Поскольку вклад электрон-фононного взаимодействия (W_q) в устойчивость диспропорционированного состояния возрастает по мере увеличения атомного номера, причем для 4d- и 5d-элементов, а вольфрам относится именно к этим элементам, четко соблюдается следующее, второе условие проявления ВЗП (с учетом W_q):

$$W_q - (2U_q - V_q) \geq 1/\epsilon_q. \quad (16.29)$$

Соблюдение соотношения (16.29) не означает, однако, что в бронзах существуют статические разновалентные состояния: в них проявляются так называемые динамические ВЗП, носящие флуктуационный характер. При понижении температуры динамические ВЗП скачком переходят в статические ВЗП, на что указывает нестационарное распределение зарядов на соседних центрах.

Примерно такой же механизм существования ВЗП предполагается и для ряда халькогенидов, например, со структурой пирита. Так, в CuS_2 наблюдаются два фазовых перехода — первого рода при 40 К и второго рода при 160 К. Полагают, что ниже 160 К проявляется ВЗП, вызывающая эффект диспропорционирования меди.

В связи с динамическими волнами зарядовой плотности интересно рассмотреть ситуацию в высокотемпературных сверхпроводниках, типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (123).

А. Бианкони и др. на основании РЭС обнаружили, что в этих керамиках 3d-электроны меди сильно локализованы, имеется большой вклад в энергию гибридной 3d⁹L конфигурации (L-вакансия в зоне кислорода). Последнее соответствует делокализации состояний, близко расположенных с обеих сторон к уровню Ферми. Гессерих и др. на основании данных оптической спектроскопии показали, что в CuO_2 -слоях (в ВТСП существование этих слоев связывают с проявлением эффекта сверхпроводимости) существует перенос заряда¹, но статические флуктуации заряда типа $d^9 \rightleftharpoons d^8 + d^{10}$ подавлены. Обстоятельное исследование методом РЭС М. Субраманьяна и сотр. показало, что экспериментальные данные свидетельствуют в пользу представлений о существовании в 123 смешанной валентности, но динамического типа (динамические ВЗП). Здесь примерно та же ситуация, что и в вольфрамовых бронзах.

Флуктуирующая валентность, аналогично форкупрату калия, способствует образованию слоев CuO_2 и структурному переходу сверхпроводник \rightleftharpoons металл в перовскитоподобных системах.

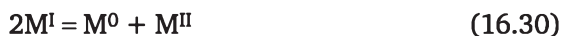
¹ Вероятно, типа $\pi(\text{O}) \rightarrow \text{M}$ (перенос заряда лиганд — металл).

Представления о волнах зарядовой плотности и эффекте диспропорционирования электронной плотности объясняют и многие другие свойства кристаллических соединений, в первую очередь физических.

16.7. Эффект диспропорционирования электронной плотности в растворах

Прежде чем рассматривать проявление волн зарядовой плотности в растворах, отметим, что в них традиционен способ описания процессов диспропорционирования электронной плотности с позиции термодинамики. Такое рассмотрение проведено Г. В. Ионовой для производных переходных и непереходных элементов.

Очевидно, что процесс диспропорционирования, например, по схеме



в растворе энергетически выгоден, если для него потенциал Гельмгольца меньше нуля и соблюдается уравнение

$$\Delta F = I(M^I) - I(M^{II}) + 2F(M^I) - F(M^0) - F(M^{II}) \equiv \Delta I + \delta F^*, \quad (16.31)$$

где I — энергия ионизации (ПИ) ионов металла в газе, F — энергии сольватации ионов.

Чем меньше ПИ ионов M^I , больше их сродство к электрону и выше энергии сольватации ионов M^0 и M^{II} , тем более выражена тенденция ионов M^I к диспропорционированию.

Уравнение (16.31) можно переписать в иной форме, учитывая полные электронные энергии комплексных ионов — E . Например, если ионы металла имеют октаэдрическое окружение, то имеем

$$\Delta F = -2E([K]a_{1g}^1) + E([K]a_{1g}^0) + E([K]a_{1g}^2) - \delta F^* = \delta E - \delta F^*, \quad (16.32)$$

где a_{1g} — МО с участием s -орбитали металла (для непереходных элементов); $[K]$ — внутренние МО.

СВ-состояние $\{s^0 + s^2\}$ для непереходных элементов устойчиво, если для него сумма энергий, включаемая в член δE уравнения (16.32), меньше нуля, если не учитывать смешивание a_{1g} и состояний внутренних электронов более глубоких МО, а также пренебречь влиянием лигандов и энергий сольватации.

С учетом энергий сольватации условие неустойчивости СВ-состояния записывается в форме совокупности неравенств

$$\begin{aligned} \delta E > 0; \quad \delta F^* > 0; \quad \delta E < 0; \\ \delta F^* > 0; \quad |\delta E| > |\delta F^*|. \end{aligned} \quad (16.33)$$

так как

$$I(s^1) = -E(a_{1g}^1) + E(a_{1g}^0) \quad -I(s^2) = -E(a_{1g}^1) + E(a_{1g}^2), \quad (16.34)$$

а разность $I(s^1) - I(s^2)$ больше нуля, причем без учета взаимодействия с растворителем суждение о стабильности СВ-состояний вывести нельзя.

В соответствии с указанными критериями с качественных позиций ясно, что при понижении энергии электронной конфигурации $[K]a_{1g}^2$, большем, чем в конфигурации $[K]a_{1g}^0$ (см. уравнение (16.34), стабильность состояния $\{s^0 + s^2\}$ повышается. В растворах при изменении геометрии ближнего окружения ионов M^0 и M^{II} по сравнению с M^I электронные энергии комплексов $E([K]a^0)$ и $E([K]a^2)$ могут быть ниже, чем $E([K]a_{1g}^1)$.

Г. В. Ионовна сделала вывод, что для двухэлектронных процессов $s^2 \rightarrow s^0 + 2e^-$ устойчивость ns^2 -электронного состояния возрастает с увеличением главного квантового числа n , т. е. при движении по группам Периодической системы элементов сверху вниз. Одновременно возрастает барьер для отрыва электронной пары, так как равновесие окислительно-восстановительных реакций сдвинуто, обычно в сторону ионов с конфигурацией s^2 . Поэтому диспропорционирование ионов непереходных элементов в растворах должно в максимальной степени быть характерным для In, Sb, Sn.

Однако такое заключение является, в общем, чисто качественным, так как в рассуждениях не учитывалось влияние лиганда, а также не рассматривалась конкретно геометрия исходных и конечных координационных полиэдров.

В то же время вывод Ионовой не противоречит известным закономерностям, так как известно, что при движении по группе Периодической системы сверху вниз усиливается тенденция к росту редокс-потенциалов, т. е. к возрастанию окислительной способности ионов.

Способность к диспропорционированию весьма характерна для переходных элементов с d^n -конфигурацией. В табл. 16.8 обобщены известные сведения о таких процессах. Видно, что только для наиболее высоких (экстремальных) валентных форм процессы диспропорционирования невозможны.

Последние исследования систем, даже в которых существуют очень мощные окислители (например, феррат(VI)-ионы), показывают, что можно подобрать условия стимулирования диспропорционирования. Как уникальный факт отметим только возможность диспропорционирования ионов Fe^{III} на Fe^{II} и Fe^V в пентаоксиде ванадия, зафиксированный методом мессбауэровской спектроскопии. Отметим также, что для растворов наиболее характерны ситуации, когда СВ-соединения распадаются и диспропорционируют преимуще-

ственно на фрагменты, содержащие ионы металлов только в какой-либо одной степени окисления.

Таблица 16.8

Состояния окисления *d*-переходных элементов и некоторые их свойства

Элемент	Состояния окисления металла							
	2+	3+	4+	5+	6+	7+	8+	9+
Sc		Э ²						
Ti	1,3	D ⁶	Э ²					
V	2,3	D ^{2,3}	D ⁶	Э ²				
Cr	1,3	2,3	D ¹	D ¹	Э ²			
Mn	7	D ⁸	8	D ¹	D ¹	Э ¹		
Fe	7	8,7	8	D ⁴	D ¹	??	Э ¹	
Co	D ^{7,1}	8	8	??	B ⁵	??	??	
Ni	7	D ²	B ²	??	??	??		
Cu	D ^{2,3}	D ⁶	B ⁶	??				
Y		Э ⁷						
Zr	D ^{1,3}	1,3	Э ⁷					
Nb	3	1,3	D ^{2,3}	Э ⁷				
Mo		2	2,3	D ^{1,3}	Э ⁷			
Tc		D ³	D ³	3	1	Э ²		
Ru		2,3	D ¹	D ⁶	D ^{2,3}	2	Э ¹	
Rh		2,3	2	D ⁶	B ⁶	??	??	
Pd	7	D ^{2,3}	8	B ⁶	??	??		
Ag	D ²	8	D ^{1,6}	B ⁶	??			
La	??	Э ⁷						
Hf	3	D ^{2,3}	Э ⁷					
Ta	D ³	1	D ¹	Э ⁷				
W	3	3	3	D ^{2,3}	Э ⁷			
Re	3	3	2,3	D ¹	D ^{2,3}	Э ²		
Os	1,3	1,3	2,3	D ²	D ²	D ¹	Э ¹	
Ir*	3	D ¹	D ⁶	6	B ⁶	??	??	?? 1,9
Pt*	7	D ^{2,3}	7	D ⁶	B ⁶		??	??
Au*	D ²	7	D ²	B ⁶	?? ⁶	?? ⁶		
Hg*	B ⁷	^a	?					

Надстрочные индексы характеризуют доступность состояния окисления.

^a Соединения элемента в данном состоянии окисления отсутствуют вовсе, вероятно, по причине диспропорционирования.

¹ Состояние окисления достигнуто в кислородных соединениях.

² В кислородных и фторидных соединениях.

³ В галогенидных соединениях, кроме фторидов.

⁴ При высоком давлении.

⁵ В оксидных матрицах.

⁶ Известно только во фторидах.

⁷ Обычное состояние окисления.

⁸ Окислитель.

⁹ Данные не подтверждены.

D — известность одного из проявлений эффекта ЗУ или ДЭП, по крайней мере в случае, указанном надстрочным индексом.

Э — экстремальное состояние окисления.

B — известно высокое состояние окисления.

? — существуют косвенные свидетельства, надежные доказательства не получены.

?? — сведения отсутствуют, но вероятность достижения данного состояния окисления не нулевая.

* — известны предсказания возможности достижения высоких состояний окисления.

Контрольные вопросы и задания

1. Поясните сущность эффекта смешанной валентности. Приведите примеры.

2. На примере берлинской лазури объясните возможные следствия наличия в таком соединении смешанной валентности (например, с точки зрения мессбауэровской спектроскопии).

3. Приведите классификацию Робина и Дэя и опишите возможные спектроскопические проявления эффекта смешанной валентности для систем разных классов.

4. Объясните эффект СВ с позиций представлений Хаша. Каким образом эффект описывается диаграммами зависимости потенциальной энергии от ядерной конфигурации для симметричных и асимметричных комплексов.

5. Приведите примеры координационных соединений, в которых проявляется эффект смешанной валентности. Как можно различить системы разного класса по спектроскопическим данным?

6. Опишите модель двух состояний и спектроскопические критерии, использующиеся при различении соответствующих классов, а также условия их существования.

7. Опишите сущность моделей трех и четырех состояний, а также их отличие от модели двух состояний. Насколько значимы следствия сложных моделей по сравнению с моделью двух состояний?

8. Опишите параметры, определяющие динамику термического переноса энергии в СВ-комплексах. Насколько точно определяются эти параметры по данным спектроскопии отражения?

9. Как определяется степень локализации электрона по спектроскопическим данным для СВ-систем разного класса?

10. Что означает наличие дробного состояния окисления? Возможно ли сопропорционирование «монометалльных» или «разнометалльных» соединений II и III классов по Робину и Дэю?

11. Ионы типа Кройц — Таубе содержат мостиковые лиганды. Какие лиганды помимо известных могли бы выступить в роли мостиковых в ионах указанного типа?

12. В электронных спектрах типичных СВ-комплексов существуют ИТ-полосы, представляющие собой полосы переноса заряда. Назовите и обоснуйте тип этих полос.

13. Увеличение радиуса координационной сферы ионов Кройц — Таубе в ряду пентаммин > тетраммин > триаммин сопровождается некоторым увеличением параметра λ . С чем это может быть связано?

14. Объясните роль собственного времени метода исследования при наблюдении эффекта смешанной валентности.

15. Как соотносятся характерные времена перескока электрона из одной потенциальной ямы в другую в СВ-комплексе и характеристичное время метода наблюдения?

16. В цепочках димеров, существующих в конденсированном состоянии, может возникнуть спонтанная поляризация электронов. В чем она может проявляться?

17. Приведите классификацию твердых СВ-производных по Хомскому.

18. В случае кристаллов с неоднородной СВ может происходить фазовый переход с разделением валентностей. Какого типа этот переход? Насколько он обратим?

19. В случае кристаллов с неоднородной СВ при определенных условиях происходит разделение валентностей. Каковы эти условия?

20. Опишите типы зарядового упорядочения в системах с вырожденными и невырожденными электронными состояниями.

21. Опишите эффект, называемый «волны зарядовой плотности», и соотнесите этот эффект с процессами зарядового или зарядово-орбитального упорядочения.

22. Как связать процессы электронного упорядочения с фазовым диспропорционированием? Качественно объясните энергетику этих процессов.

Упражнения

16.1. Существует обширный класс соединений с дробной валентностью. При изменении температуры или давления может произойти изменение степени окисления и электропроводности, сопровождающееся фазовым переходом изолятор — полупроводник (И—П), полупроводник — металл (П—М), металл — сверхпроводник (М—С). Эти эффекты были объектом внимания в прошлом столетии [Valence fluctuations in solids. / Eds by Falicov L., Hanke W., Maple M. N. Y. — North Holland Publ. Co. 1981]. Оцените возможность создания так называемых молекулярных машин (ММ) на основе переходов указанных типов в системах Ce — металлические α -Ce и γ -Ce; CeSn₃, CePd₃, CeAl₂, CeN, CeBe₁₃, CeB₆; Sm — SmS, SmSe, SmB₆Sm₃S₄; Eu — EuPd₂Si₂, EuFe₄Al₈; Tm — TmS, TmSe; Yb — YbAl₂, YbAl₃, YbCu₂Si₂, YbAlB₄. При проектировании ММ учтите следующую разницу в атомных объемах катионов (V_m ; см³ моль⁻¹):

Ln	Ce(III)	Ce(IV);	Eu(II)	Eu(III);	Yb(II)	Yb(III).
V_m	21,6	16,03	28,98	19,95	24,87	17,95

16.2. Нестехиометрические оксиды состава LnO_{2-x} , $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$ рассматриваются в качестве твердых электролитов. В подобных электролитах преобладает электронная проводимость за счет нестехиометричности и смешанной валентности лантанидов. Оцените возможность преобразования в таких объектах химической энергии в электрическую.

16.3. В 1996 г. опубликована работа [Godbole S. V. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters. 1996. V. 214 (1). P. 9—16], авторы которой методом ЭПР показали, что мощное γ -облучение (источник ^{60}Co)¹ монокристаллов $\text{Tl(I)} \text{Eu(III)} (\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 77 К приводит к образованию необычного окислительного состояния и парамагнетика Tl(II) . В тех же образцах γ -облучение вызывает восстановление европия до двухвалентного состояния. Чего следует ожидать при размораживании образцов до комнатной температуры? Что априорно можно предположить, касаясь локализации ионов Tl(II) в кристаллической структуре образца?

16.4. В задании 16.3 описан эксперимент, в котором при мощном γ -облучении монокристаллов $\text{Tl(I)} \text{Eu(III)} (\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (77 К) образуются необычные парамагнитные окислительные состояния таллия — Tl(II) и европия — Eu(II) . При размораживании образцов до комнатной температуры парамагнетизм исчезает. Объясните это явление, учитывая, что состояние Eu(II) в других объектах может быть устойчиво не только при комнатной, но и даже при более высокой температуре.

16.5. При мощном γ -облучении кварца, содержащего в качестве примеси ионы $^{57}\text{Fe(III)}$, образуется аметист. Исследование таких образцов [Dedushenko S. et al. // Hyperfine Interact. 2004. V. 156, P. 417] методом Мессбауэровской спектроскопии показало, что в полученных таким образом образцах аметиста содержатся ионы Fe(IV) . Попытайтесь объяснить это явление, учитывая, что (1) обычно γ -облучение вызывает восстановление ионов металла; (2) в упомянутом мессбауэровском исследовании содержание ионов железа оказалось настолько малым, что для достижения удовлетворительной статистики соответствующие спектры пришлось снимать непрерывно в течение примерно месяца при 77 К.

16.6. Нагреванием до $\sim 600^\circ\text{C}$ V_2O_5 и $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ с последующей эффективной закалкой (от 600°C — в металлическую ртуть при -196°C !) получены [Дедушенко С. К., Перфильев Ю. Д. // Изв. АН. Сер. физ. 2001. Т. 65. С. 1039] тонкодисперсные и рентгеноаморфные образцы $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{Fe}^V$, в которых наблюдали (Мессбауэровская спектроскопия) последствия диспропорционирования ионов Fe^{III} . Какие еще ионы железа должны наблюдаться в тех же спектрах? К какому типу смешанной валентности относятся ионы Fe(III) ? Какой механизм зарядового упорядочения можно предположить в этом случае?

16.7. В работе Е. Р. Житейцева [Казань, 2007] показано, что при выращивании из расплава легированных железом кристаллов BaF_2 , и содержании в исходной шихте $\sim 0,2$ ат. % примесного железа в совокупности с наличием избыточных ионов фтора, в финальных кристаллах стабилизируются димеры « $\text{Fe}^{3+}(3d^5) - \text{Fe}^+(3d^7)$ ». Они под действием рентгеновского

¹ Этот метод часто используется для получения низших окислительных состояний элементов.

излучения трансформируются в димеры с однородной смешанной валентностью « $\text{Fe}^{1,5+} - \text{Fe}^{1,5+}$ ». Возможна ли обратная трансформация? Можно ли зафиксировать соответствующий фазовый переход?

16.8. Шпинели — соединения общего состава AM_2O_4 ($\text{A} = \text{Mg}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$ и др.; $\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}, \text{V}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Ti}^{\text{IV}}, \text{Al}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{III}}$ и др.). Существуют нормальные (A^{II} располагается в тетраэдрическом, а M^{III} — в октаэдрическом окружении) и обращенные шпинели (A^{III} расположены в тетраэдрическом и октаэдрическом окружениях). Определите тип следующих шпинелей: MgFe_2O_4 , FeCr_2O_4 .

16.9. См. задание 16.8. Определите тип следующих шпинелей: MnFe_2O_4 , MgCr_2O_4 .

16.10. В стеклянных банках при очень длительном хранении солей ионов Hg_2^{2+} (в том числе и комплексных) происходят некие превращения. Что это за превращения и как их можно предотвратить?

16.11. Молекулярная электрическая проводимость раствора аддукта $\text{PCl}_5 \cdot \text{ReCl}_5$ в ацетонитриле соответствует проводимости двух однозарядных ионов. Предположите их состав.

Тема 17

ДИЗАЙН КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

17.1. Типы химического дизайна

Под «дизайном» обычно имеют в виду проектирование объектов, направленных на использование в сфере промышленности, быта или архитектуры. Этот термин имеет также смысл процесса, направленного на достижение максимальной эффективности взаимодействия потребительских свойств и эстетических качеств среды или объекта. Термин берет свое начало в технической эстетике и означает также художественное конструирование в области эргономики, материаловедения, электротехники и др. Безусловно, проектирование неразрывно связано с технологическими процессами, по крайней мере в промышленности.

В сфере дизайна выделяют несколько категорий: *образ, функцию, морфологию, технологическую форму и эстетическую ценность*. При этом под образом имеют в виду замысел дизайнера, его представление об объекте дизайна. *Функция* определяет назначение этого объекта, *морфология* имеет смысл органического сочетания формы и функции, а *технологическая форма* — прообраза изделия с учетом технологии производства. Наконец, *эстетическую ценность* определяет потребитель при использовании объекта дизайна¹.

О химическом дизайне вначале заговорили химики-органики, которые, исходя в первую очередь из эстетических соображений, попытались получить необычные для своего времени трехмерные углеродсодержащие соединения типа кубана. Что касается химии координационных соединений, то использование этого термина началось в середине 1980-х гг.²

Итак, *предметом химического дизайна* является конструирование (сборка) соединений из неких молекулярных фрагментов (блоков) типа детского конструктора. Отметим, что к понятию «химический

¹ См., например, сайты: <http://www.az-studio-art.ru/design>, <http://www.contractdesign.ru/content2.php>, <http://www.chem.isu.ru/leos/base/glmed.html>.

² См., например, подборку статей в Журн. Всесоюзн. хим. общества им. Д. И. Менделеева за 1991 г. Т. 36. № 3.

дизайн» близко словосочетание «получение вещества (или материала) с заданными свойствами», но без выраженной эстетической составляющей.

При рассмотрении проблемы химического дизайна необходимо знать хотя бы общие ее черты и ответить на вопрос о целесообразности проведения конкретной работы. Второй вопрос: что же в настоящее время известно о сути проблемы и есть ли она вообще? Мы полагаем (и это показано ниже), что проблема все же существует, а это предполагает рассмотрение соответствующих методических приемов синтеза. Так как в настоящем пособии методы синтеза координационных соединений принципиально не рассматриваются из-за невозможности охвата всего круга важных и интересных объектов координационной химии, очертим общие приемы, применяемые при проведении работ по дизайну.

Как отмечают В. Смит, А. Бочков и Р. Кейпл¹, одной из главных задач химика-синтетика является выбор реакции, наиболее подходящей для создания нужной связи (или связей) в требуемом месте собираемой молекулы. Комплектация сложных молекул может проводиться ступенчато, т. е. постадийно, причем на каждой отдельной ступени образуется только один компонент искомой структуры. Иначе говоря, в основе дизайна любого сложного соединения лежит структура, т. е. этот аспект является базисным².

Заметим, что при этом вовсе не обязательно, чтобы собственная устойчивость каждого отдельного фрагмента была высока. Вполне достаточно, чтобы ее хватило для встраивания этого фрагмента в финальный объект, т. е. здесь можно говорить об определенной стабилизации отдельного фрагмента в конечной структуре. Смит, Бочков и Кейпл отмечают, что иногда нет необходимости в отдельном формировании собираемых фрагментов. Они приводят пример полимеризации этилена: получение полимера происходит одномоментно (одностадийно). Среди координационных соединений можно также найти множество подобных примеров. Те же химики, констатируя отсутствие общераспространенной формулировки термина «молекулярный дизайн», для удобства выделяют два направления, сложившиеся в этой области, и которые они называют «структурно-ориентированным дизайном» и «функционально-ориентированным дизайном».

К структурно-ориентированному дизайну они относят «работы по созданию молекул с необычными структурными характери-

¹ Смит В., Бочков А., Кейпл Р. Органический синтез. Наука и искусство. М. : Мир, 2001. С. 367—541.

² Мы рассматриваем «химический дизайн» исключительно как прогнозирование химических объектов и их свойств. Более общая проблема, в том числе, включающая описание собственно принципов моделирования, описана в книге: Leach A. Molecular modelling: Principles and applications. 2nd edition. 2020.

ками, причем не обязательно в связи с какими-то полезными свойствами получающихся новых веществ... Цель исследований в этом направлении состоит в том, чтобы придумать и затем синтезировать некоторые нетривиальные молекулы, имеющие определенные уникальные особенности». Уникальность рассматриваемого подхода состоит не только в поиске путей реализации совершенной формы искомой молекулы, но и в том, что их прямым результатом является существенное расширение многообразия изучаемых объектов, что может быть важно, в том числе, и для прикладных целей¹.

Функционально-ориентированный дизайн нацелен на получение соединений, обладающих набором заранее заданных свойств, для реализации такого строения (или структуры) искомого соединения, чтобы в нем реализовался максимально возможный эффект для выполнения требуемой функции. Это могут быть такие важные физические свойства, как, например, электропроводность, магнитные свойства, способность образовывать жидкие кристаллы, каталитическая активность (например, подобная активности биологических катализаторов — ферментов), или просто реакционная способность, отвечающая тем или иным нуждам синтеза, или биологическая активность.

Достаточно часто в начале подобных проектов применяют методы молекулярного моделирования, позволяющие устанавливать набор структурных параметров, наличие которых может обеспечить искомому соединению способность выполнять заданную функцию. Результаты пробных экспериментов используют далее для уточнения исходных планов и дальнейшей фокусировки направлений исследования.

17.2. Молекулярное моделирование

Молекулярное моделирование заключается в расчете поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) молекулярной системы, как функции координат ядер q , и поиске соответствующих минимумов на ППЭ. При этом получают набор возможных равновесных молекулярных структур. Относительно недавно в работе М. Б. Дарховского и А. Л. Чугреева² был проведен обзор действующих методик моделирования различных объектов, включая и координационные соединения: используют методы молекулярной механики (ММ), квантовой химии, как неэмпирические, включающие метод функционала плотности, так и полуэмпирические методы самосогласованного поля (ССП).

¹ Например, в случае комплексов двух- и трехвалентных хрома, марганца, железа, кобальта и никеля реализуется спин-кроссовер (см. рис. 3.1).

² Дарховский М. Б., Чугреев А. Л. // Росс. хим. журн. 2004. Т. 48. С. 93—103.

17.2.1. Квантово-химические неэмпирические методы ССП

Неэмпирические методы ССП при моделировании ППЭ опираются на описание электронной структуры, задаваемой набором одноэлектронных базисных функций, числом электронов в системе и зарядом ядер. Рассчитываются матричные элементы электронного гамильтониана $H_e(q)$, исходя непосредственно из базисных функций. Энергия системы есть сумма кинетической энергии электронов (T_e), энергия кулоновского притяжения электронов к ядрам (V_{ne}), энергии кулоновского отталкивания ядер (V_{nn}) и энергии межэлектронного отталкивания (V_{ee}):

$$E_0(q) = \langle \hat{T}_e(q) \rangle + \langle \hat{V}_{ne}(q) \rangle + \langle \hat{V}_{ee} \rangle + V_{nn}(q). \quad (17.1)$$

При расчете ППЭ этими методами для построения начального вида матриц плотности (ρ) основного электронного состояния¹ обычно используют приближение Хартри — Фока, учитывающее средне-полевую часть межэлектронного кулоновского взаимодействия. В дальнейшем матрицы ρ уточняются методами конфигурационного взаимодействия, по теории возмущений Меллера — Плессета, методами связанных кластеров или другими способами. Примеры применения такого подхода известны.

Так, например, в работе А.И. Дементьева и др.² выполнены неэмпирические расчеты низколежащих электронных состояний молекулы OsO_4 и изоэлектронного ей иона IrO_4^+ в приближении квазирелятивистского псевдопотенциала. Энергии возбуждений найдены в рамках дифференциальной схемы конфигурационного взаимодействия, а полученная энергия возбуждения $35\,045\text{ см}^{-1}$ для перехода в первое синглетное состояние OsO_4 хорошо согласуется с экспериментальным значением $35\,000\text{ см}^{-1}$.

Правда, последующие эксперименты³ показали, что соответствующее соединение с оцененным электронным спектром с помощью общепризнанных методик и приемов получить не представилось возможным. Однако не исключено, что Вангу с соавт. все же удалось показать образование в твердых «благородногазовых» матрицах при криогенных условиях ионов IrO_4^+ .

Как отмечают М. Б. Дарховский и А. Л. Чугреев, в «целом примеры расчета неэмпирическими методами комплексных соединений немногочисленны и свидетельствуют о принципиальных затруднениях в расчетах многоатомных систем. Это связано в большей степени с ограничениями, присущими самому приближению

¹ По мнению М. Б. Дарховского и А. Л. Чугреева, именно эти функции имеют в виду, когда говорят об электронной структуре молекул.

² Дементьев А. И., Зайцевский А. В., Киселев Ю. М. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74 (1). С. 84.

³ Wang G., Zhou M., Schrobilgen G. J. et al. // Nature, 2014. V. 514. P. 475.

Хартри — Фока». Особенно это касается комплексов, содержащих «ионы металлов с открытой *d*-оболочкой, для которых возбужденные состояния совсем не похожи на одноэлектронные, характерные для органических молекул».

В последние годы для расчета электронной структуры координационных соединений широко используется теория функционала плотности (ТФП). Это во многом связано с применением расширенных базисов для расчетов и с появлением удачных составных параметризаций обменного функционала плотности (B3LYP, BP88). Принимается, что методы ТФП дают более надежные результаты, чем неэмпирические методы ССП, в которых учтены поправки теории возмущений. Так, в работе Д. А. Панкратова и др.¹ именно таким образом анализируются структурные и спектральные данные для кластеров состава $\text{Pt}(\text{OH})_n^{2-}$ ($n = 2, 1, 0$). Полученные данные для $n = 2$ хорошо согласуются с данными литературы для гексагидроксоплатинатов(IV). Отметим, однако, что, по мнению Дарховского и Чугреева, «в рамках ТФП не удастся учесть мультиплетную структуру *d*-оболочки, а имеющиеся в литературе попытки сделать это представляются малоубедительными».

Правда, проводя расчеты в кластерном приближении, иногда удается минимизировать имеющиеся недостатки. Об этом, в частности, свидетельствует существующий опыт, иллюстрируемый расчетами граничных орбиталей комплексов рутения, применяемых в фотогальванических материалах для так называемых «Ячеек Гретцеля».

17.2.2. Ячейки Гретцеля (DSSC)

Оригинальная версия солнечного элемента создана в 1988 г. Михаэлем Гретцелем и Брайаном О'Реганом в Беркли. В 1991 г. те же авторы продемонстрировали уже коммерчески реалистичную систему преобразования энергии и описали фотоэлектрический элемент. Устройство строится на оптически прозрачной пленке из частиц диоксида титана (полупроводник) толщиной 10 мкм и размером несколько нанометров, покрытой монослоем красителя, в котором происходит перенос заряда для повышения чувствительности пленки при сборе света.

В ячейках Гретцеля в качестве основного фотогальванического материала используются различные красители, которые и поглощают солнечное излучение. В качестве красителя опробовано множество различных классов соединений, это: металлокомплексы (производные Ru^{II} , Os^{II} , Pt^{II} , Re^{I} , Cu^{I} , и Fe^{II}); органические красители

¹ Панкратов Д. А., Дементьев А. И., Киселев Ю. М. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. С. 242.

(кумарины, гемицианины, индолы, триариламины); фталоцианины; порфирины. Наиболее эффективные устройства созданы с красителями на основе комплексов рутения(II).

Н. Робертсоном опубликованы следующие требования к красителю:¹:

1) должна быть обеспечена прочная связь с поверхностью полупроводника — TiO_2 (как правило, с помощью карбоксильной, фосфоновой и др. групп) и достигнут эффективный переход электрона с красителя в зону проводимости полупроводника;

2) низшее из возбужденных состояний красителя должно располагаться выше по энергии, чем край зоны проводимости полупроводника;

3) ВЗМО красителя должна быть ниже соответствующего редокс-потенциала электролита, чтобы движущая сила восстановления красителя была достаточно велика;

4) ВЗМО красителя располагаться вдали от поверхности полупроводника, а НСМО — на лиганде, связанном с поверхностью ;

5) интенсивное поглощение должно охватывать как можно более широкий диапазон длин волн (ниже 920 нм);

6) наконец, должна быть обеспечена термическая, фотохимическая и электрохимическая стабильность комплекса-красителя.

При модификации DSSC подбирают лиганды и соответствующие комплексы (функциональный дизайн!) по данным квантово-химических расчетов методом ТФП, когда критичны энергии граничных орбиталей² и энергетические расстояния между ними (оцениваются в кластерном приближении в предположении прочих равных условий). Поэтому для эффективного функционирования «ячеек Гретцеля» пункты 3 и 4 перечисленных требований к красителю имеют первостепенное значение.

Ориентируясь на относительные расположения редокс потенциалов основного и возбужденного состояния красителей, а также на энергии границы зоны проводимости и энергии Ферми полупроводника сделан прогноз³ эффективности комплексов рутения в роли красителя. Также обнаружено, что эффективность восстановления красителя растет с увеличением разности потенциалов, а повышение энергии ВЗМО прямо связано с понижением потенциала окисления красителя. Поэтому результаты расчетов по ТФП представляются важными при оценке значимости критичных электронных переходов в красителях и в проблеме выбора соответствующих лигандов и собственно комплексов. Так, в рутениевых комплексах, пригодных в качестве красителей, самый вероятный переход в длинноволновой области соответствует переносу заряда типа металл-лиганд (ПЗМЛ) преимущественно с первых трех ВЗМО на пер-

¹ Robertson N. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V.45. P.2338—2345.

² Это высшие заполненные молекулярные орбитали — ВЗМО и низшие свободные молекулярные орбитали — НСМО.

³ Aghazada S., Nazeeruddin M. K. // *Inorganics* 2018, 6, 52; doi:10.3390/inorganics6020052

вые три низшие свободные МО. По данным ТФП–расчетов полоса ПЗМЛ батохромно сдвигается в ряду комплексов с циклометаллированными лигандами $[\text{Ru}(\text{L15})(\text{H}_2\text{dcbpy})_2](\text{PF}_6) \rightarrow [\text{Ru}(\text{L14})(\text{H}_2\text{dcbpy})_2](\text{PF}_6) \rightarrow [\text{Ru}(\text{L16})(\text{H}_2\text{dcbpy})_2](\text{PF}_6) \rightarrow [\text{Ru}(\text{L4})(\text{H}_2\text{dcbpy})_2](\text{PF}_6)$. Эта тенденция совпадает с данными циклической вольтамперометрии, что позволяет прогнозировать ценность соответствующих лигандов и красителей в рассматриваемых ячейках (Агазаде С., Долженко В. Д., 2012).

17.2.3. Полуэмпирические методы ССП

В связи с трудностями, которые возникают при расчетах электронной структуры комплексов переходных металлов (КПМ) различными неэмпирическими методами, определенное значение имеют полуэмпирические методы, которые позволяют иметь дело со сложными объектами. В то же время для детального исследования ППЭ комплексов они не могут применяться, так как не воспроизводят качественные проявления корреляций.

В настоящее время активно развивается другое направление моделирования КПМ, основанное на так называемых гибридных методах квантовой механики/молекулярной механики (QM/MM)¹. В рамках этих методов взаимодействие атома металла со своим ближайшим окружением моделируется методами квантовой химии, тогда как периферийные атомы описываются силовыми полями ММ. Главной проблемой методов такого рода является описание переходной области между выделенными подсистемами, рассчитываемыми, соответственно, методами квантовой химии и ММ. Трудности возникают там, где моделирование должно быть применено к атомам металлов.

В связи с этим требуются иные стратегии теоретического осмысления проблемы дизайна координационных соединений, пусть даже и требующие существенных вычислительных и интеллектуальных ресурсов.

17.2.4. Метод молекулярной механики²

В приложении к координационным соединениям метод состоит в попытке непосредственного построения ППЭ молекулы. При этом молекула рассматривается как классическая механическая система взаимодействующих атомов, а потенциалы взаимодействий могут переноситься из одной молекулы в другую³ при наличии в последней аналогичных атомов и фрагментов. Параметры потенциалов подбирают эмпирически так, чтобы наилучшим образом передать

¹ Darhovskii M. B., Razumov M. G., Pletnev I. V., Tchougreff A. L. // Int. J. Quantum Chem. 2002. V. 88 (5). P. 588—605.

² Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. М. : Мир, 1986; Дашевский В. Г. Конформационный анализ органических молекул. М. : Химия, 1982.

³ Термин «трансферабельность» означает переносимость.

геометрию (в ряде случаев и энергию) широкой выборки экспериментальных структур.

Предполагается, что в моделируемой молекуле существуют выраженные двухцентровые связи, а параметры силовых полей трансферабельны¹. Общая энергия задается в виде следующей суммы энергетических инкрементов:

$$E_{MM} = \sum E_b + \sum E_{ang} + \sum E_{tors} + \sum E_{nb} + \sum E_{imp} + \sum E_{rep}, \quad (17.2)$$

где E_b — энергии растяжения связей; E_{ang} — энергия деформации валентных углов; E_{tors} — энергия торсионных взаимодействий; E_{nb} — энергия невалентных взаимодействий (парные потенциалы Леннарда — Джонса); E_{imp} для сопряженных систем — энергия выхода из плоскости; E_{rep} — энергии отталкивания.

Иными словами, считается, что в потенциальную энергию вносят вклад: сжатие или растяжение связей, деформация валентных углов, вращение вокруг связей, взаимодействия валентно несвязанных атомов, неплоские деформации для сопряженных систем. Для нахождения наиболее выгодных конформаций используют программу нахождения минимума энергии E_{MM} , оптимизируя геометрические параметры молекулы. Метод является стандартным² для конформационного анализа органических молекул и биополимеров, а в химии координационных соединений он применяется для анализа строения и устойчивости комплексов металлов и установления влияния стерических факторов на комплексообразование.

Обращаем внимание, что в настоящее время система эмпирических параметров силовых полей (включают в себя ионные и ковалентные радиусы, межъядерные расстояния, связевые углы, силовые постоянные и т. п.) хорошо разработана и широко используется для решения различных задач, так как большинство прогнозируемых свойств соединений аддитивны.

Несмотря на популярность метода ММ, существует ряд проблем, обусловленных спецификой координационных соединений. Главная трудность заключается в описании строения координационной сферы. Это связано с множественностью и атомов, и их стереохимических характеристик, что вызывает многопараметричность. Это же и «ахиллесова пята» метода, базирующегося на предположениях,

¹ Так называемое «Универсальное силовое поле (UFF)» предложено в следующей работе: Rappe A. K., Casewit C. J., Colwell K. S., et al. // J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 10024. Эта статья процитирована более чем в 7000 публикациях, а индекс цитирования (индекс Хирша) некоторых авторов близок к 100.

² К середине 1980-х гг. молекулярной механике комплексов металлов был посвящен один обзор и несколько десятков публикаций. В настоящее время выпущен ряд монографий и обзоров, а также несколько сотен журнальных статей. В 2001 г. выпущен специальный номер журнала Coordination Chemistry Reviews, посвященный ММ координационных соединений. В 2000 г. состоялся первый симпозиум по молекулярной механике комплексов металлов, а в 2005 г. — второй.

многим из которых трудно приписать физический смысл. Так, например, в валентно-силовых полях, описывающих энергетику молекулы, для обеспечения правильного описания октаэдрических (или квадратных) *цис*- и *транс*-комплексов оказывается необходимым вводить двойной набор оптимальных валентных углов¹. Недостатки связаны также и с «идеализацией» координационной геометрии соединения, в связи с чем плохо воспроизводится строение комплексов металлов с сильно искаженными координационными полиэдрами.

В связи с этим в последние годы возрос интерес исследователей к модернизации традиционной схемы метода ММ. Одним из перспективных путей такой модернизации является встраивание в метод ММ модели Гиллеспи — Киперта. Так, И. В. Плетнев и др.², предложившие такую процедуру, при описании ряда свойств комплексов Fe(II) и Ni(II) с amino- и пиридилсодержащими лигандами, применяют силовое поле, в котором полной конформационной энергии отвечает выражение (17.2).

При этом для описания деформаций валентных углов у металла используют модель Гиллеспи, в рамках которой предполагается, что расположение донорных атомов вокруг центрального иона обусловлено взаимным отталкиванием всех связей металл-лиганд. В качестве параметра, определяющего положение эффективного центра отталкивания связи i (рис. 17.1), берут отношение

$$d_i = r_{\text{eff},i}/r_i. \quad (17.3)$$

Потенциал отталкивания связей i и j определяют как

$$E_{\text{rep},ij} = A_{ij} / R_{ij}^{6\text{eff}}, \quad (17.4)$$

где A_{ij} — константа (в первом приближении считается $A_{ij} = 1$; при этом параметрами модели остаются только коэффициенты d_i , d_j); R_{ij}^{eff} — расстояние между эффективными центрами отталкивания, которое связано с углом $i - M - j$ между связями i и j соотношением

$$R_{ij,\text{eff}}^2 = r_{\text{eff},i}^2 + r_{\text{eff},j}^2 + 2r_{\text{eff},i}r_{\text{eff},j} \cos(iMj); \quad (17.5)$$

Для описания деформаций длин связей металл — донорный атом используют гармонический потенциал:

$$E_b = 0,5K_b(r - r_0)^2,$$

¹ Hay B. // Coord. Chem. Rev. 1993. V. 126. P. 177; Comba P., Hambley T. Molecular modeling of inorganic compounds. VCH, 1995.

² Плетнев И. В. // Коорд. химия. 1996. Т. 22 (5). С. 354—356; Мельников В. Л., Плетнев И. В. // Изв. Акад. наук, сер. хим. 1997. С. 1278; Плетнев И. В., Мельников В. Л. // Коорд. химия. 1997. Т. 23. С. 205.

где r_0 — «идеальное»; r — фактическое значение длины связи. Общая энергия отталкивания связей в координационной сфере металла находится суммированием $E_{rep} = \sum E_{rep,ij}$. Параметры для координационной сферы металла подбирают так, чтобы наилучшим образом воспроизвести геометрию эталонных структур, в качестве которых берут комплексы Zn(II) и Cd(II). Нетрудно убедиться в том, что опора на массив эмпирических данных в данном случае (впрочем, как и в классической теории), не очень перспективна с точки зрения предсказательной способности теории.

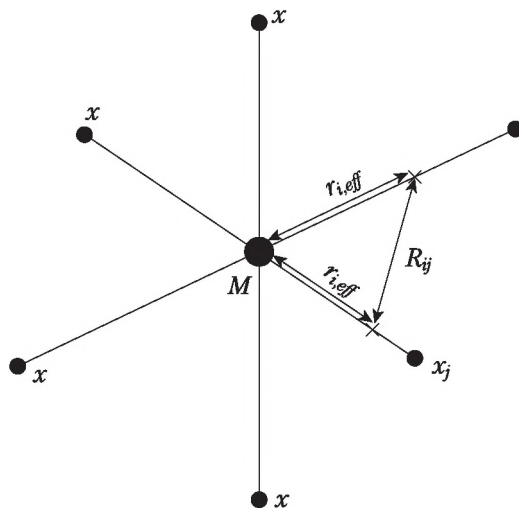


Рис. 17.1. «Отталкивание связей» в координационной сфере металла

* * * * *

Подводя предварительные итоги, обратим внимание на «свежий» обзор 2019 г. П. Комбе и Б. Мартина¹, опубликованный в *Advances in Inorganic Chemistry*, в котором рассматривались различные подходы к моделированию структуры, электронных свойств и реакционной способности комплексов переходных и редкоземельных элементов с использованием методов молекулярной механики, теории поля лигандов, теории функционала плотности (ТФП) и неэмпирических квантово-химических методов. Обсуждение иллюстрируется тремя примерами, а именно:

1) при определении строения изомерных каркасных комплексов гексаминокобальта(III) с различными электронными и электрохимическими свойствами и похожей стабильностью показано, что простой и быстрый расчет методом ММ в сочетании с теорией поля

¹ Combe P., Martin B. // *Advances in Inorganic Chemistry*, 2019, V. 73; doi:10.1016/bs.adioch.2018.11.001.

лигандов (модель углового перекрытия, МУП) приводит к точному результату;

2) второй пример показывает, что для интерпретации электронных и магнитных свойств комплекса диспрозия (III) и его оптимизации в качестве молекулярного магнита предпочтительным является неэмпирический расчет в сочетании с теорией поля лигандов. Важно, что эти результаты подтверждаются анализом спектроскопических данных на основе теории поля лигандов;

3) в третьем примере рассматривается реакционная способность комплексных соединений Fe^{IV} с органическими лигандами, которая анализируется с помощью расчетов по ТФП, и показано, что этот тип анализа является более проблематичным, чем обычно считается.

Подчеркнем, что метод молекулярной механики для координационных соединений является одним из наилучших расчетных методов по «соотношению эффективность — стоимость». С этой точки зрения выигрышной выглядит обобщающая работа И. В. Плетнева¹, в которой помимо методической стороны проблемы дизайна (рассмотрение ППЭ для комплексных соединений методами ММ) разработаны новые подходы к молекулярному дизайну комплексных соединений с органическими лигандами.

17.3. Молекулярный дизайн координационных соединений с органическими лигандами

Говоря о молекулярном дизайне координационных соединений, следует разделить две проблемы. Во-первых, это дизайн в моноядерных системах, когда предметом является подбор полидентатного лиганда, способного образовать желательную для исследователя форму координационного полиэдра. Во-вторых, это дизайн полиядерных систем, когда имеющиеся структурные фрагменты, содержащие центральные атомы металла, комбинируются в более сложные, иногда и надмолекулярные структуры.

Дизайн в моноядерных системах. В работах, касающихся дизайна моноядерных координационных соединений, традиционное внимание уделяется *стереохимии комплексообразования* и выбираются лиганды типа краун-эфиров или подандов. Во многом это объясняется историей вопроса, когда макроциклические и другие стереохимически жесткие лиганды (середина 1980-х гг.) впервые

¹ Плетнев И. В. автореф. докт. дисс. М. : МГУ, 2006. Разработал надстройку к языку программирования Python для работы с молекулярными объектами (COSMOS).

привлекли внимание исследователей из-за наличия в них жестко структурированных полостей. До того в координационной химии рассматривались преимущественно более простые лиганды. Появление и дальнейшее широкое распространение краун-эфиров и подантов в химической практике дало толчок к формулированию общих концепций структурного соответствия.

Принцип структурного соответствия утверждает, что наиболее устойчивые комплексы образуются, когда размеры полости в объемном лиганде (например, в макроцикле) и иона металла, входящего в эту полость, близки. В неорганической кристаллохимии аналогичный подход описан в теории плотнейших шаровых упаковок и кладок (Белов Н. В., 1940-е гг.¹).

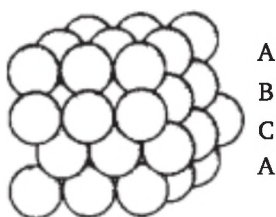


Рис. 17.2. Плотнейшая упаковка как кладка сферических ионов А, В, С

Например, на рис.17.2 показана поверхность (111) гранецентрированной решетки — типичная поверхность кристалла с гексагональной плотнейшей упаковкой атомов. Для молекулярных кристаллов (к ним относится большое число координационных соединений с органическими лигандами) этот принцип также связывают с плотностью упаковки кристаллов (Китайгородский А. И., 1970-е гг.²). Действительно, давно известно стремление молекул в кристаллах к наиболее эффективному заполнению пространства, обеспечивающему максимум возможных энергетически выгодных межмолекулярных контактов. В этом случае молекулы в кристалле часто располагаются таким образом, что «выступ» одной молекулы приходится на «впадину» другой. Э. Фишером (1894) введен аналогичный принцип, названный им «ключ к замку», означающий геометрическое (стереохимическое) соответствие³ «рецептора» и «субстрата»⁴ (см. рис. 17.3 и материал к рис. 15.4).

¹ Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М. : Изд. АН СССР, 1947.

² Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971; Китайгородский А. И. Смешанные кристаллы. М. : Наука, 1984.

³ В этом случае часто используют термин «комплементарность», имея в виду возможность образования водородных связей и осуществление межмолекулярных взаимодействий.

⁴ Fischer E. // Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1894. Bd. 27. S. 2985

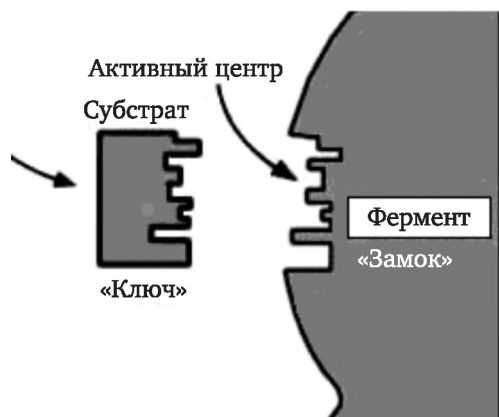


Рис. 17.3. Иллюстрация принципа Фишера «ключ к замку»

Принцип плотной упаковки во многих случаях справедлив и для молекулярной биологии: он удовлетворительно объясняет структуру биоорганических молекулярных комплексов.

Топология полидентатного лиганда жестко регулирует его координационные свойства. Концепции хелатного и макроциклического эффектов легко учитывают пространственные ограничения координационных возможностей лигандов. Ряд аспектов селективности также можно рассматривать с таких позиций. Так, распространенные триаза- (триокса- и т. п.) макроциклы неспособны давать плоско-квадратные или *тет*-октаэдрические комплексы по чисто стерическим причинам. В этом случае невозможно сформировать полиэдр так, чтобы соседние гетероатомы лиганда оказались в соседних же вершинах.

В работе И. В. Плетнева на основе комбинаторики и теории графов проведена оценка числа топологически возможных геометрий для лигандов с дентатностью от трех до восьми. Из табл. 17.1 видна множественность возможных вариантов строения соответствующих координационных полиэдров комплексных соединений, поскольку форма полиэдра в случае полидентатного лиганда во многом определяется именно им.

Таблица 17.1

Число топологически различных схем для 4-8-дентатных лигандов

Число схем	Дентатность лиганда				
	4	5	6	7	8
Всего	6	10	29	64	194
Нециклические	2	2	4	6	11

Число схем	Дентатность лиганда				
	4	5	6	7	8
Циклические:					
3-членные	1	2	5	9	20
4-членные	3	3	6	12	33
5-членные	—	3	5	11	26
6-членные	—	—	9	14	35
7-членные	—	—	—	12	37
8-членные	—	—	—	—	32

Один из подходов к полуколичественному стереохимическому анализу и молекулярному дизайну связан с учетом закономерностей в стереохимии отдельных хелатных циклов и их взаимном влиянии. Так, для весьма распространенного этилендиаминового цикла оптимальна симметричная *гош*-форма (возможны две хиральности), для триметилендиаминового цикла возможны конформации, аналогичные известным для циклогексана (кресло, ванна) и т. д. Например, в оптимальной *гош*-форме этилендиаминового хелатного цикла наблюдается отклонение атомов углерода на одинаковую величину по разные стороны плоскости N—M—N (примерно на 15°).

В полихелатной конструкции конформации отдельных циклов могут сшиваться по общим связям в целостную структуру. При этом конформации отдельных циклов могут искажаться, например, из-за эффекта «зацепления». Так, в случае этилендиаминового цикла за счет этого может образоваться энергетически менее выгодный «конверт». Существенно, однако, что искажение идеальной формы хелатного цикла протекает предсказуемо так, что существует зависимость между углами вращения (обозначим их как φ и ψ) вокруг связей гетероатом-металл, определяющих конформацию комплекса. На рис. 17.4 показана зависимость $\varphi = \Phi(\psi)$ для этилендиаминового хелатного цикла.

Наиболее выгодная структура комплекса содержит максимально возможное число хелатных циклов в оптимальных конформациях. Возможность реализации такой структуры зависит в первую очередь от возможности «сшивки» всех хелатных циклов по общим ребрам. Это же определяется конформациями соседних хелатных циклов и геометрической конфигурацией донорных атомов — тетраэдрической, плоской тригональной и т. д.

В результате, зная только конформации отдельных циклов и пути их искажения, схему связности реагента и стереохимию координационного полиэдра, можно проанализировать варианты искажения конформации, т. е. определить основные черты всей структуры комплекса и выявить соответствующие изомеры. Можно также предска-

зять возможность «сборки» комплекса с данным лигандом полиэдра с заданной геометрией; можно попытаться даже сконструировать лиганд, предназначенный для конкретного полиэдра. Такой анализ позволяет определить возможные конформации координированного лиганда в комплексах и даже ранжировать их по стерической напряженности.

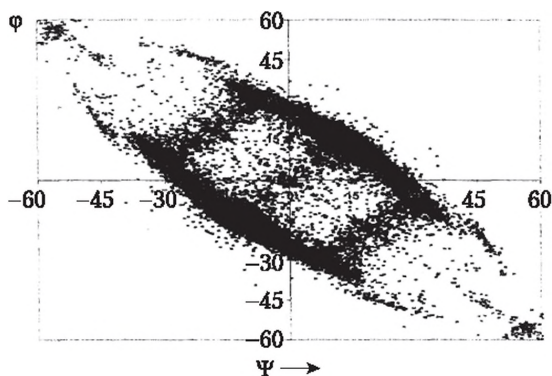


Рис. 17.4. Корреляция $\varphi = \Phi(\Psi)$ для углов вращения этилендиаминового хелатного цикла (~13 000 индивидуальных циклов; данные Кембриджского структурного банка; Плетнев И. В., 2006)

Так, например, анализ методом ММ возможной геометрии шестикоординационных бис-комплексов триазациклононана показывает, что строение должно определяться стремлением всех хелатных циклов принять оптимальную конформацию, а «сшивка» всех циклов может проводиться «на октаэдрическом шаблоне». Предсказанные еще до проведения структурного эксперимента основные черты строения *трис*-комплексов с триазациклононаном (рис. 17.5) совпали с найденными по данным рентгеноструктурного анализа.

Решается и обратная задача нахождения сочетаний хелатных циклов, стабилизирующих данную координационную геометрию.

Ярким примером решения такой задачи является предсказание в 1988 г. образования комплексов с лигандом $\text{BzI}_2\text{—I}$ (рис. 17.6, а), имеющих бисфеноидальную координационную геометрию («качели» — фрагмент *цис*-октаэдрической, квадратно-пирамидальной или искаженной тригонально-бипирамидальной координации). В комплексе с этим лигандом все хелатные циклы должны принимать оптимальные конформации, *гош*- для 5-членных и *кресла* для 6-членных. Существенно позже аналоги такого лиганда были синтезированы, а затем получены комплексы с различными ионами металлов и решена структура (1996—1999 гг.). Прогноз полностью подтвердился — во всех шести известных структурах лиганд обеспечивает бисфеноидальную координацию, причем значения ведущих торсионных углов, т. е. строение отдельных хелатных циклов,

весьма близки к предсказанным (в качестве примера на рис. 17.6, б показана структура $[\text{Cu}(\text{Bzl}_2\text{—I})\text{Cl}]^+$).

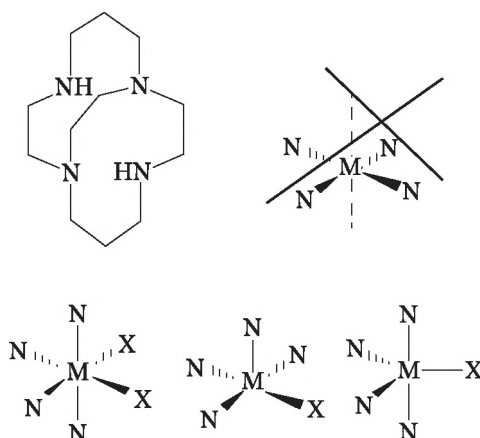


Рис. 17.5. Предсказанные основные черты строения *трис*-комплексов с лигандом триазициклононаном (слева показано строение лиганда)

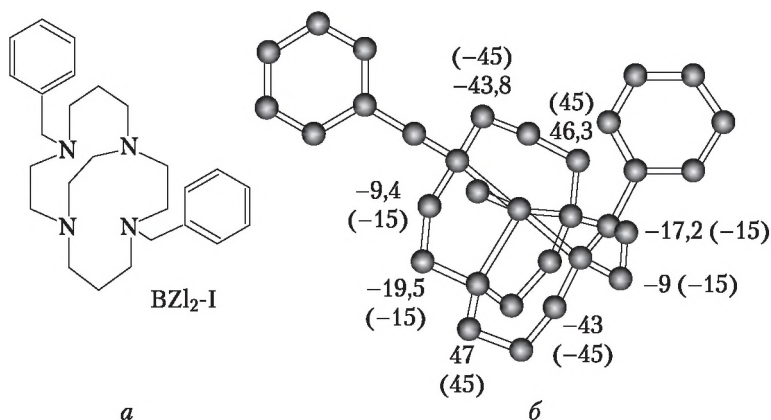


Рис. 17.6. Строение лиганда $\text{Bzl}_2\text{—I}$ (а) и структура комплекса $[\text{Cu}(\text{Bzl}_2\text{—I})\text{Cl}]^+$ по данным РСА (б)¹, в котором атомы азота занимают вершины бисфеноида: возле атомов углерода проставлены экспериментальные (в скобках — предсказанные) значения торсионных углов хелатных циклов

Еще одним интересным примером комплексообразования с краун-эфирами является реализация своеобразных «крокодилоподобных» фосфинтиолатных комплексов Au(I) состава $[\text{Au}_2(\text{Ph}_2\text{PN}(\text{nPr})\text{PPh}_2)(\text{S-бензо-15-краун-5})_2]$ или $[\text{Au}_2(\text{dcrn})(\text{S-бензо-15-краун-5})_2]$ (здесь dcrn \equiv дициклогексилфосфино нафталин), в котором ли-

¹ Weisman G. R., Wong E. H., Hill D. C., Rogers M. E., Reed D. P. Calabrese J. C. // Chem. Commun., 1996. P. 947.

ганды как бы зажимают ионы K^+ двумя фрагментами краун-эфира (рис. 17.7). Атомы Au связаны с атомами фосфора и серы, а в конечном комплексе связаны также и между собой, как показано на рис. 17.7.

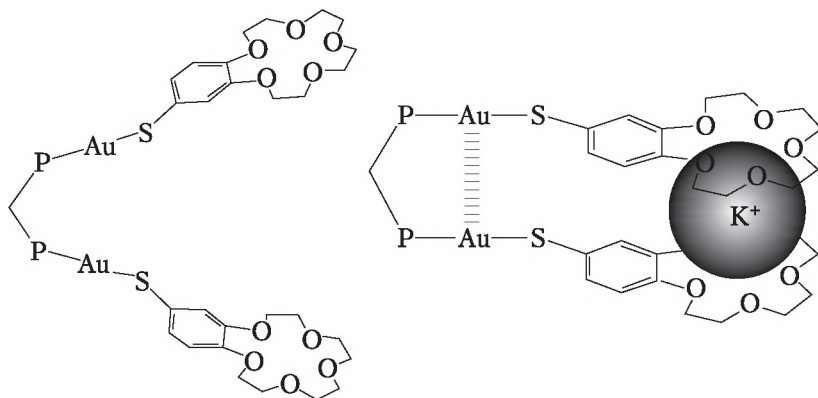


Рис. 17.7. Геометрия комплекса золота (I) с краун-эфиром¹

О внутримолекулярном взаимодействии $Au \cdots Au$ свидетельствуют данные люминесцентной спектроскопии. Наблюдаемые эмиссионные полосы при низкой энергии отнесены к переходу с переносом заряда типа лиганд — металл $[RS \rightarrow Au_2]$.

Помимо подхода, связанного с прямым расчетом энергетических поверхностей, достаточно часто вероятность получения того или иного координационного соединения определяют с помощью других, в общем, косвенных критериев, базирующихся на свойствах собственно лигандов. В первую очередь это относится к дизайну полиядерных систем.

Дизайн полиядерных систем

Говоря о полиядерных системах, подразумевается, что речь идет о координационных олигомерах, полимерах или даже супрамолекулярных соединениях. Термин «дизайн» в данном случае используется для обозначения процедуры компоновки соединений из блоков (фрагментов), как содержащих собственные центральные атомы металлов, так и их не содержащих. С точки зрения координационной химии наиболее интересен именно вариант с наличием металлического координационного центра.

Форма координационного олигомера с полиядерными лигандами определяется (1) строением и пространственной жесткостью самих лигандов, а также (2) предпочтением к выбору центральным

¹ Wing-Wah Yam V., Chan Ch.-L., Li Ch.-K., Man-Chung Wong K. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 216—217. P. 173.

атомом строения собственной координационной сферы. Еще одним существенным фактором является способность реализации так называемой *реакции самосборки*. Безусловно должен соблюдаться упомянутый выше принцип структурного соответствия, который особенно в случае полимерных соединений оказывается во многом определяющим успех синтеза.

17.4. Молекулярные «библиотеки»

Дизайном с применением библиотек структурных фрагментов увлечены, особенно в последнее время, химики-органики. Ими сформулированы подходы к конструированию органических молекул с требуемыми свойствами. Стандартные методы, применяемые на различных этапах конструирования таких объектов, включают компьютерные методы создания библиотек фрагментов, экспериментальные и расчетные методы выявления таких фрагментов, а также методы генерации соответствующих финальных структур. Иными словами, решается задача установления и применения корреляции «структура — свойство». Например, в 2012 г. появился большой обзор веществ, пригодных в качестве лекарств¹.

С применением так называемых «молекулярных библиотек» (некоторые такие «библиотеки» составил, например, П. Стэнг и соавт.²) ряд исследователей проводил синтез также и координационных соединений.

Возможность использования указанных «библиотек» базируется на том факте, что энергии химических соединений в большинстве случаев (в особенности для органических соединений) — величины аддитивные. Действительно, общая энергия может быть представлена в виде некой суммы инкрементов, причем указанные инкременты вполне переносимы от одной группы гомологов к другой. Поскольку каждому инкременту ставится в соответствие определенный структурный фрагмент, переносимы и эти фрагменты. Это означает возможность составления разумных комбинаций лигандов с разным взаимным расположением донорных центров и металлов, образующих координационные полиэдры желательной формы. При этом существует возможность конструирования олигомеров требуемого состава и пространственного строения.

¹ Фильц О. А., Поройков В. В. Конструирование молекул с заданными свойствами с использованием библиотек структурных фрагментов // Успехи химии. 2012. Т. 81 (2). С. 158—174.

² Stang P. J., Olenyuk B. // Acc. Chem. Res. 1997. V. 20. P. 502—518; Seidel S. R., Stang P. J. // Acc. Chem. Res. 2002. V. 35, P. 972—983; Leininger S., Olenyuk B., Stang P. J. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 853—908.

Например, жесткий линейный лиганд (L), содержащий 2 фрагмента 2,2'-бипиридила, взаимодействует с лабильными соединениями Cu(I) в растворе дихлорметана с образованием равновесной смеси трех полиядерных координационных соединений. Из рис. 17.8 видно, что биядерное координационное соединение $[\text{Cu}_2(\text{L})_2]^{2+}$ имеет спиральное строение, трехъядерный олигомер $[\text{Cu}_3(\text{L})_3]^{3+}$ существует в виде треугольника, а четырехъядерное соединение $[\text{Cu}_4(\text{L})_4]^{4+}$ — в виде квадрата. Образование трех равновесных форм в растворе, вероятно, обусловлено тем, что ион Cu(I) не имеет существенных предпочтений к образованию координационной сферы той или иной формы.

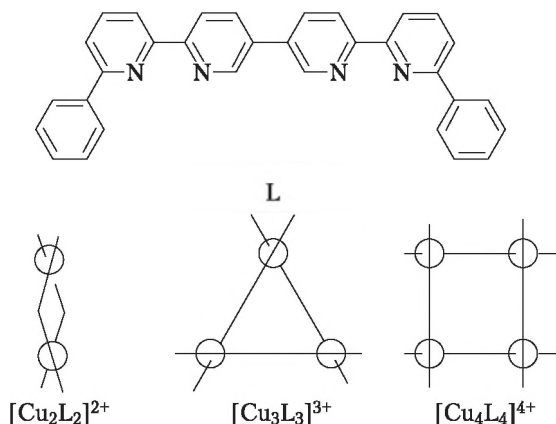


Рис. 17.8. Строение полиядерных комплексов меди (I)

Еще одним примером комплекса, но в котором атомы переходного металла уже имеют предпочтительную форму координационного полиэдра, служит образование 12-ядерного соединения состава $[\text{Pd}_9\text{Cl}_{12}(\text{L}^1)_6(\text{L}^2)_2(\text{L}^3)]$. Здесь в качестве лигандов выступают порфирины цинка с пиридиновыми заместителями (рис. 17.8). Пространственное строение олигомера палладия (рис. 17.10) обусловлено наличием донорных атомов азота сложных лигандов и разной «топностью» этих лигандов¹.

¹ «Топность» лиганда определяется наличием определенного числа донорных групп, расположенных в определенном порядке и способных образовывать координационные связи с центральными атомами металла. Топные отношения (подробнее см. сайт <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2650.html>) характеризуют отношения симметрии определенных частей молекулы, а именно отношения групп (или атомов) и сторон. Две или более идентичных группы могут быть по-разному расположены относительно остальной части молекулы. В этих отношениях участвуют только одинаково расположенные идентичные группы. Они могут быть гомотопными, диастереотопными и энантиотопными (гетеротопными).

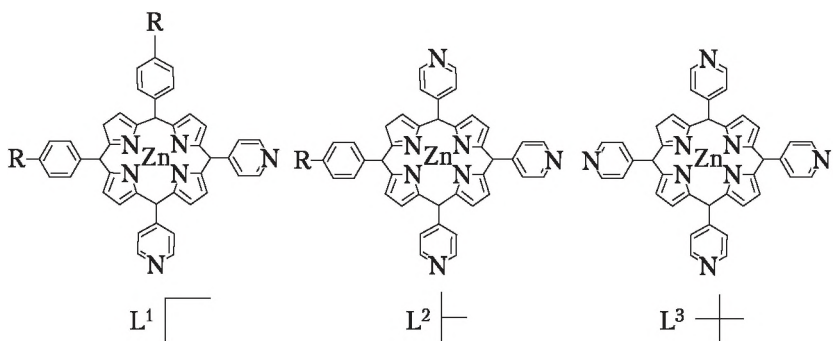


Рис. 17.9. Структура используемых лигандов:

L^1 — дитопный, L^2 — тритопный, L^3 — тетратопный лиганды

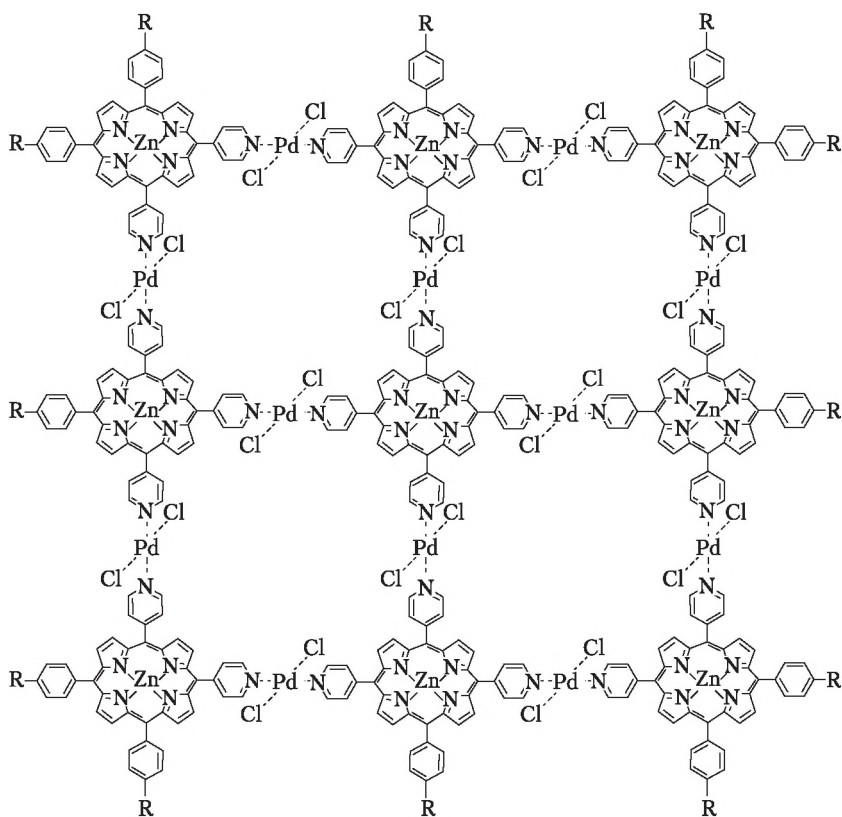


Рис. 17.10. Структура 12-ядерного комплекса палладия состава $[Pd_9Cl_{12}(L^1)_6(L^2)_2(L^3)]$
(строение лигандов L^n показано на рис. 17.9)

Так, лиганд L^1 с двумя расположенными под прямым углом донорными атомами азота способен давать биядерное соединение с расположением координационных сфер $Pd-Zn-Pd$ в виде прямого

угла. Лиганд L^2 с тремя расположенными взаимно перпендикулярно донорными атомами азота пиридиновых фрагментов способен образовывать трехъядерное соединение Т-образной формы. Наконец, лиганд L^3 с четырьмя расположенными взаимно перпендикулярно донорными атомами азота пиридиновых фрагментов может давать четырехъядерное соединение.

Все упомянутые лиганды являются пространственно жесткими. Для координационной сферы комплексов Pd(II) предпочтительно плоское строение. Оба названных фактора обуславливают образование единственного продукта в форме плоской квадратной решетки 3×3 . В этом соединении 4 лиганда L^1 образуют углы внешнего квадрата, 2 лиганда L^2 образуют ребра внешних квадратов, а лиганд L^3 образует центральное ядро.

Молекулярные «библиотеки» для дизайна полиядерных и циклических олигомеров показаны на рис. 17.10 и 17.11. При пользовании этими библиотеками считается, что структурные и функциональные особенности получаемых объектов заключены в строении и свойствах их компонентов, диктуемых присутствующими функциональными группами. Так как переходные металлы имеют координационные положения с определенной геометрией, зависимой от их электронного строения, они служат акцепторами, связывающимися между собой через стандартные донорные блоки с образованием жесткой структуры продукта. Донорные блоки должны быть по меньшей мере бидентатными, т. е. занимать в координационной сфере металла не менее двух координационных мест. В этом отношении перспективны азотсодержащие гетероарилы, цианзамещенные ароматические лиганды типа *o*-катехолов и некоторые тиокатехолы.

Прогноз объектов, содержащих переходный металл, требует оценки углов между связывающими позициями каждого донора и акцептора. Эти позиции можно классифицировать в зависимости от величины указанного угла: (1) в случае линейных ($\angle 180^\circ$) и (2) уголкового блока (\angle меньше 180°). При объединении стандартных блоков этих типов структура образующихся частиц должна зависеть исключительно от симметрии и числа связанных позиций в пределах каждого структурного фрагмента. Симметрия финального ансамбля должна зависеть от комбинации и сферического распределения главных осей симметрии каждого стандартного блока. Так, моноциклические объекты могут быть построены путем объединения фрагментов с осями симметрии не выше второй, в то время как образование полициклических структур требует по крайней мере наличия одного фрагмента с осью симметрии выше второй. При этом форма моноциклических объектов напоминает выпуклые многоугольники, а форма полициклических структур — канонические многогранники.

Собирание плоских треугольников требует комбинации трех линейных стандартных блоков и трех угловых (углы поворота $\sim 60^\circ$). Как видно из рис. 17.11, 17.12, угловые лиганды ($\angle 120^\circ$) можно применять как для синтеза циклических тетра- и гексагонов, так и для кубооктаэдра и усеченного тетраэдра. Молекулярный квадрат можно собрать либо из четырех линейных фрагментов с четырьмя угловыми стандартными блоками, либо комбинируя два различных угловых фрагмента. Молекулярные пятиугольники могут быть построены из пяти линейных компонентов с пятью угловыми ($\angle 108^\circ$ между связями). Аналогично, молекулярные шестиугольники могут быть построены при комбинации шести линейных компонентов и шести угловых ($\angle \sim 120^\circ$) или из двух различных угловых блоков с углами в 120° между связями.

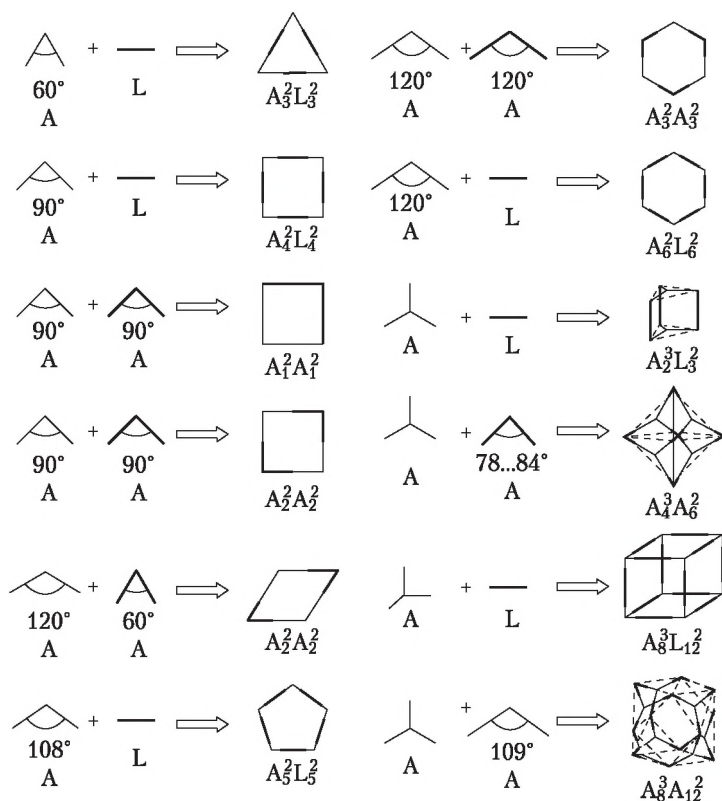








































Рис. 17.11. Молекулярная библиотека для дизайна полиядерных соединений с заданным пространственным строением

Дизайн трехмерных многогранников более сложен, так как требует взаимодействия многих компонентов и по крайней мере одного типа стандартных полидентатных блоков с несколькими связывающими позициями. Так, например, получение тригональной

призмы может включить комбинацию двух тридентатных и трех линейных фрагментов. Если последние нелинейны, то ожидается получение тройной спирали.

Дитоп- ные лиганды ↓	 60°	 90°	 109,5°	 120°	 180°
 60°					
 90°					
 109,5°					
 120°					
 180°					

a

Дитопные лиганды ↙ Тритопные лиганды	 80...90°	 109°	 180°
 60°		 тригональная бипирамида	 тетраэдр
 90°	 тригональная бипирамида		 куб
 109,5°	 «двойной квадрат»	 адамантоид	 додекаэдр
 120°	 усеченный тетраэдр	 кубооктаэдр	

б

Рис. 17.12. Молекулярная библиотека для дизайна циклических молекулярных многогранников:

a — систематические комбинации дитопных лигандов;
б — трехмерные ансамбли из ди- и тритопных лигандов

Обратим внимание, что такой подход оперирует углами между связывающими позициями в рамках каждого исходного блока и экстраполирует их на финальную структуру. Поэтому величина угла направления в пределах каждого такого блока в финальной структуре существенно не меняется. Это положение базируется на начальном требовании конформационной жесткости используемых структурных фрагментов. В действительности, однако, могут произойти небольшие искажения связевого угла, хотя в большинстве случаев ими и можно пренебречь, поскольку слабое дативное взаимодействие с переходными металлами обычно предотвращает образование сильно искаженных структур.

Ряд конкретных примеров использования указанных принципов приведено в пособии А. Ю. Цивадзе и соавторов¹, следуя обзорам П. Стэнга и соавторов.

Так, в этом пособии для циклического олигомера правильной треугольной формы состава $M_3A_3L_3$ (М — металл) рекомендуется использовать дитопный лиганд A^{60} с угловым расположением донорных атомов и линейный дитопный лиганд L с расположенными на концах донорными атомами. Для получения плоско-квадратных комплексов можно использовать четыре линейных и четыре угловых (A^{90°) дитопных лиганда или два одинаковых или разных угловых A^{90° .

Трехъядерный циклический олигомер треугольной формы легко собирается из трех угловых лигандов и трех молекул $FeSO_4$ (рис. 17.13), правда, при этом образуется еще и тетрамер.

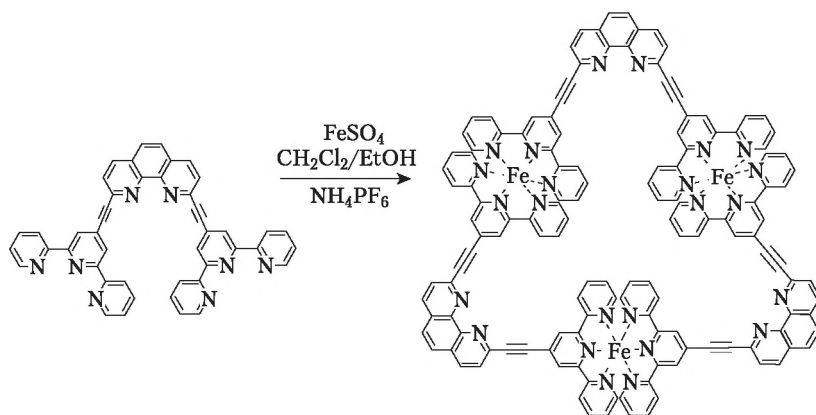


Рис. 17.13. Схема синтеза координационного олигомера железа(II) треугольной формы

Аналогичным образом многие исследователи пытались получить сложные олигомерные комплексы, а также некоторые супрамолекулярные соединения, классифицирующиеся по структурному мотиву

¹ Скопенко В. В., Цивадзе А. Ю., Савранский Л. И., Гарновский А. Д. Координационная химия. Киев : Академкнига, 2007.

«вешалки», «лестницы», «сетки» (рис. 17.14). На рис. 17.15 приведены некоторые примеры таких олигомеров.

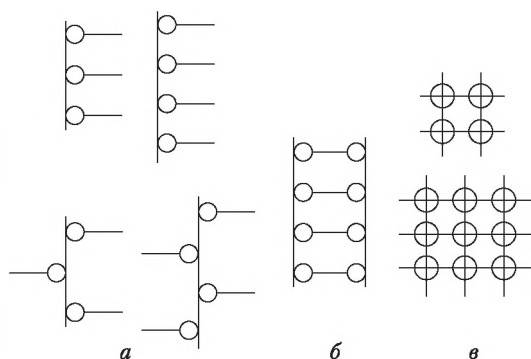
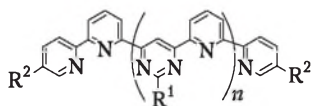


Рис. 17.14. Структурные мотивы некоторых супрамолекулярных комплексов:

a — вешалка; *б* — лестница; *в* — сетка



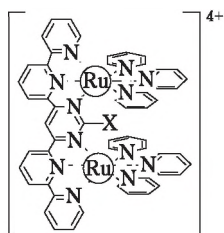
L^1 : $R^1 = R^2 = H$; $n = 1$

L^2 : $R^1 = R^2 = H$; $n = 1$

L^3 : $R^1 = \text{антрацил}$; $R^2 = H$; $n = 1$

Лиганды

a

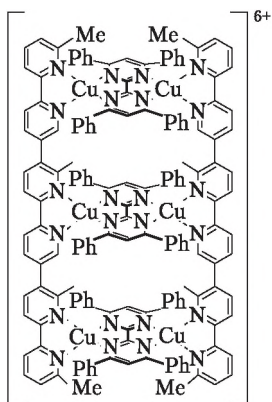


$[\text{Ru}_2(L^1, L^3)(\text{tpy})]^{4+}$

$X = H, \text{антрацил}$

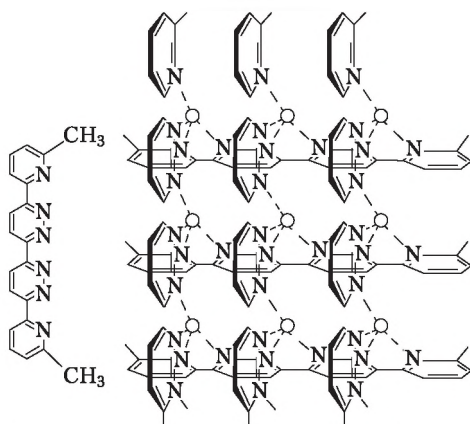
Комплекс — «вешалка»

б



Комплекс — «лестница»

в



L

$\bigcirc = \text{Ag}^+$

$[\text{Ag}_6\text{L}_6]^{9+}$

Комплекс — «сетка»

г

Рис. 17.15. Некоторые примеры супрамолекулярных комплексов, построенных по разным мотивам

Общим для всех них является образование взаимно параллельных координационных связей. Например, при реализации сетчатой структуры металл должен находиться в тетраэдрической или октаэдрической координации с политопным жестким и линейным лигандом, причем координационные центры должны располагаться вдоль лиганда. Образование указанных связей строго необходимо при формировании жестких ортогональных структурных элементов. Так, для реализации структуры «вешалки» и «лестницы» необходимо использование дополнительных лигандов (они в том числе показаны и на рис. 17.15).

В последние годы, обычно в связи с исследованиями в области «супрамолекулярной химии», интенсивно изучаются также соединения, содержащие разнообразные чисто органические или металлоорганические лиганды. Это металломакроциклы, полимакроциклические соединения (циклофаны и металлоциклофаны), геликаты, катенаны, ротаксаны, узлы, дендримеры (макромолекулы) и т. д. Интересный очерк таких объектов дан в упомянутом пособии А. Ю. Цивадзе и соавторов.

17.5. Супрамолекулярные и координационные соединения

Поскольку выше было затронуто понятие «супрамолекулярная химия», следует отметить ее отличие от координационной химии, в рамках которой в пособии и проводится рассмотрение.

Основные понятия «супрамолекулярной химии» введены Ж.-М. Леном (1978 г.¹).

По Ж.-М. Лену, «супрамолекулярная химия — это химия за пределами молекулы, изучающая структуру и функции организованных ансамблей и ассоциатов двух или более химических частиц, удерживаемых межмолекулярными силами». По мнению Лена, такие «ансамбли характеризуются определенными структурными, конформационными, термодинамическими, кинетическими и динамическими свойствами. В них могут быть выделены различные типы взаимодействий, различающиеся силой, направленностью, зависимостью от расстояний и углов: координационные взаимодействия с ионами металлов, электростатические силы, водородные связи, ван-дер-ваальсовы, донорно-акцепторные взаимодействия и т. д. Сила взаимодействий может варьировать в широком диапазоне — от слабых или умеренных (водородные связи) до сильных и очень сильных (координационные связи с металлом). За счет слабых взаимодействий образуются ассоциаты, устойчивость которых сравнима с устойчивостью комплексов фермент — субстрат. Из-за сильных

¹ Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы / пер. под ред. В. В. Власова и А. А. Варнека. Новосибирск : Наука, 1998.

взаимодействий возникают ассоциаты, в которых одна единственная связь с металлом обеспечивает такую же (или даже более высокую) устойчивость, как устойчивость комплексов антиген — анти-тело, связанных множеством отдельных взаимодействий. Однако в целом межмолекулярные взаимодействия слабее, чем ковалентные связи, так что супрамолекулярные ассоциаты менее стабильны термодинамически, более лабильны кинетически и более гибки динамически, чем молекулы».

Из приведенной длинной цитаты следует, что отдельные блоки (фрагменты) супрамолекулярных ансамблей могут содержать химические частицы (фрагменты), которые, безусловно, относятся к координационным, поскольку содержат металлический координационный центр. В общем случае супрамолекулярных соединений это не обязательно. Это, в первую очередь, касается аморфных или коллоидных систем, а тем более биологических объектов, которые часто рассматриваются в «супрамолекулярных» рамках. Таким образом, координационные соединения являются лишь частным случаем супрамолекулярных, а граница между ними размыта. Например, трудно сразу согласиться с пропагандируемым Ленем тезисом о координационной химии анионов.

Он считает, что «хотя анионы играют важную роль в химии и биологии, особенности их связывания долгое время оставались неизученными, в то время как активно изучалось комплексообразование с участием ионов металлов, а в последнее время и молекулярных катионов... Ожидается, что координационная химия анионов приведет к синтезу разнообразных новых структур с новыми свойствами, имеющими как химическое, так и биологическое значение..., а координационная химия анионов успешно оформляется в новый самостоятельный раздел координационной химии». При этом Лен обычно ссылается на собственные работы¹.

В то же время говорить о координационной химии анионов даже как-то неудобно, поскольку координационные соединения характеризуются в первую очередь именно центром координации, а анионы в них играют лишь подчиненную роль. Они, например, определяют силу кристаллического поля (в теории поля лигандов), но в рамках

¹ Lehn J.-M. // Science. 1985. V. 227. P. 849; Lehn J.-M. // Pure Appl. Chem. 1978. V. 50. P. 871; Lehn J.-M. // Acc. Chem. Res. 1978. V. 11. P. 49; Parker D. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1983. V. 27. P. 1; Dietrich B. in Inclusion Compounds / Edf. J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. McNicol. Lnd. : Academic Press. 1984. V. 3. P. 337; Graf E., Lehn J.-M. // JACS. 1976. V. 98. P. 6403; Vögtle F., Sieger H., Müller W. M. // Topics Curr. Chem. 1981. V. 98. P. 107; Saigo K. Kagaku to Kogyo (Osaka). 1982. V. 35. P. 90; Pierre J.-L., Baret P. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1983. T. 11. P. 367; Kimura E. // Topics Curr. Chem. 1985. V. 128. P. 113; Schnidttchen F. P. // Topics Curr. Chem. 1986. V. 132. P. 101; B. Dietrich // Pure Appl. Chem. 1993. V. 65. P. 1457.

симметрии этого поля, диктуемой центральным ионом — комплексообразователем, который определяет и тип расположения энергетических уровней молекулы. От последнего, впрочем, не отказывается и Лен, говоря про наличие для «координационных фрагментов» предпочтительной симметрии, определяемой электронной конфигурацией центрального иона.

Понятно, что при ориентации на образование молекулярных ассоциатов, логична и мысль об лигандных взаимодействиях и даже о специфичной, собственной химии лигандов. Лен, правда, говорит не столько о лигандах, сколько о рецепторах, привлекая этот термин из биологии и определяя их как «органические структуры с ковалентными связями, способные к селективному связыванию с ионными и (или) молекулярными субстратами посредством различных межмолекулярных взаимодействий с образованием ансамбля из двух (или более) частиц, супермолекулы» ... «химия рецепторов, химия искусственных молекул-рецепторов, представляет собой обобщенную координационную химию, не ограничивающуюся в круге своих объектов только ионами переходных металлов, но распространяющуюся на все виды субстратов: катионы, анионы или нейтральные молекулы органической, неорганической, биологической природы».

На наш взгляд, последнее высказывание Лена означает призыв к отказу от вернеровского принципа координации и от специфики координационной химии вообще, в связи с чем требуется дискуссия по этому вопросу.

17.6. От молекулярного к кристаллохимическому дизайну

Заметим, что в настоящее время в чистом виде не существует ни «структурно-ориентированного дизайна», ни «функционально-ориентированного дизайна». Все работы в области дизайна, помимо эстетического удовлетворения исследователей, содержат прежде всего функциональную составляющую, которая заметно преобладает. Как правило, все получаемые в этом случае координационные соединения пытаются применить в различных приложениях: химических (реакционная способность, катализ и др.) и физических (электрическая проводимость, магнетизм и др.).

То же характерно и для дизайна в кристаллических соединениях, которые содержат центральные атомы металлов, и поэтому их необходимо рассматривать в рамках химии координационных соединений. В этом случае говорят о кристаллохимическом дизайне, который в большой степени является функционально-ориентированным (заметим, что собственно дизайн часто совмещается с процедурой оптимизации, которую мы не затрагиваем).

Известно довольно много примеров кристаллохимического дизайна, задачей которого является направленный синтез новых соединений и материалов с заданными физико-химическими характеристиками с позиций установления корреляций «состав — строение — свойство». Обычно рассматриваются проблемы получения таких материалов как люминофоры, химические сенсоры, сверхпроводники, катализаторы, полупроводники, пьезо- и сегнето-электрики, твердые электролиты, материалы для хранения информации и т. д., т. е. в данном случае дизайн является функционально-ориентированным.

При этом ставятся цели, исходящие из необходимости реализации для данных веществ, а, тем более, материалов, свойств, отличающих эти конкретные материалы. Это относится к сверхпроводникам (в частности, с повышенной температурой перехода в сверхпроводящее состояние, либо с высоким критическим током), к сенсibilизированным красителям для «солнечных элементов» (с повышенной эксплуатационной стабильностью при т. н. «циклировании» в соответствующих ячейках), к люминофорам определенной цветности, к веществам с повышенной бактерицидной активностью (по отношению к конкретным группам бактерий), и т. д., и т. п.

К настоящему времени установлены структуры более 15 000 неорганических соединений и, по-видимому, определены основные мотивы построения этих структур.

Усложнение химического состава соединения часто вызывает увеличение или искажение субъядерки при сохранении общего порядка чередования катионов и анионов. Это обстоятельство и позволяет проводить работы по дизайну, обычно путем самосборки разнообразных структур, в том числе и структур срастания, в которых сочетаются разные структурные мотивы. Подчеркнем, что процедура *самосборки* типична для проблемы химического дизайна в целом.

17.7. Принципы самосборки и самоорганизации

В работах по химическому дизайну широко используются экспериментальные приемы, согласно которым при получении упорядоченных массивов, блоков или сверхкластеров достаточно простого смешения исходных реагентов. Иными словами, достаточно ввести в реакционную систему (не обязательно растворную) реагенты в определенном соотношении, чтобы на выходе можно было ожидать получения продукта. На практике это означает перебор вари-

антов синтеза и условий протекания процесса. Важно лишь, чтобы процесс протекал без существенных особенностей и непосредственно приводил к ожидаемому продукту. Понятно, что при этом совсем не обязательно наличие одностадийных (в классическом смысле) процессов.

Термины «самосборка» (self-assembling) и «самоорганизация» (self-organization) введены Ж.-М. Леном в ходе изучения спонтанного образования двойных геликатов и заимствованы из биохимии¹. Самосборка и самоорганизация описывают два различных, но частично перекрывающихся класса явлений, причем «самосборка» считается им более общим термином по сравнению с термином «самоорганизация».

Самосборка определяется как процесс образования упорядоченной надмолекулярной структуры или среды, в котором в практически неизменном виде принимают участие только компоненты (элементы, блоки) исходной структуры, аддитивно составляющие или «собирающие», как части целого, результирующую сложную структуру («сборку»). Например, в работе Е. Г. Раписа обнаружена и описана новая аллотропная неравновесная форма белка путем самосборки кластерных белковых пленок в процессе конденсации *in vitro*².

Самоорганизацию Лен определяет как упорядоченную самопроизвольную ассоциацию, которая:

- включает системы, в которых возможно спонтанное возникновение порядка в пространстве и (или) во времени;
- охватывает пространственный (структурный) и временной (динамический) порядок;
- затрагивает только супрамолекулярный (нековалентный) уровень;
- является многокомпонентной.

Движущей силой процесса ассоциации является большая термодинамическая устойчивость упорядоченной фазы по сравнению с механической смесью исходных компонентов.

Многие авторы к «невалентным» относят и «нековалентные» взаимодействия, например, лабильные координационные связи³ молекулярных соединений, молекулы, компоненты которых сосуществуют «без химической связи». Это характерно для катенанов (механически связанных макроциклических молекул), ротаксанов (механически связанных

¹ Наиболее яркое проявление самосборки в живой природе — самосборка молекул нуклеиновых кислот, матричный синтез белков; на определяющую роль самосборки указывает строго определенная пространственная структура ферментов и рецепторов.

² Рапис Е. Г. // Журнал технической физики. 2000. Т. 70 (1). С. 12.

³ Harrowfield J., Matt D. // J. Includ. Phenom. 2004. V. 50. P. 133—150.

макроциклов и продетых в них линейных молекул с объемными концевыми группами) и узлов (макроциклические молекулы в форме узла). Большое число исследований посвящено дендримерам — каскадным макромолекулам с ветвистой трехмерной структурой. Дендримеры способны выступать в качестве компонентов-хозяев, искусственных ферментов и элементов физических устройств.

Процедура самосборки имеет важное значение не только для координационной химии, но и для химии твердого тела, биохимии и других разделов науки. В химии твердого тела она известна с середины 1960-х гг., когда В. Б. Алесковский разработал метод молекулярного наслаивания¹. Процедура в настоящее время широко используется в разных приложениях вплоть до получения фотонных кристаллов, например, из наночастиц серебра. В биохимии, например, именно путем самосборки получают хиральные сетки, образующиеся в водных растворах за счет водородных связей при восстановлении надмолекулярных мембран².

Базисными здесь являются теории консервативной и диссипативной самоорганизации. Процессы самоорганизации имеют разную физическую природу и, несмотря на видимое сходство конечных результатов, могут различаться как по механизму, так и по условиям протекания. По механизму и движущим силам процессы самоорганизации классифицируются на «консервативные» (протекают вблизи термодинамического равновесия) и «диссипативные» (существуют в условиях, далеких от термодинамического равновесия). Диссипативная самоорганизация происходит в условиях, далеких от термодинамического равновесия, а образование совершенных структур происходит, когда термодинамическое пересыщение превышает некий критический порог³. Движущей силой консервативной самоорганизации служит процесс минимизации свободной энергии системы, достигаемый при формировании кристаллоподобных объектов. Структурное совершенство при этом реализуется безбарьерно при минимальном термодинамическом пересыщении.

17.8. Дизайн перовскитоподобных систем

Проблема кристаллохимического дизайна в перовскитоподобных структурах тесно связана с вопросом стабилизации в них необычно высоких окислительных состояний.

Перовскиты — известные оксидные тройные соединения состава ABO_3 (родоначальник — собственно перовскит, $CaTiO_3$), в которых

¹ В англоязычной литературе метод называется «atomic layer epitaxy».

² Nobuo K., Toyoki K. // J. Amer. Chem. Soc. 2001. 123. № 28. С. 6792—6800.

³ Brinker C. J. et al. // Advanced Materials. 1999. V. 11. P. 579; Murray et al. // IBM J. Res. & Dev. 2001. V. 45. P. 47.

атомы В располагаются в кислородном октаэдрическом окружении. Довольно давно уже было обнаружено, что в родственных соединениях состава ABX_3 (см. рис. 17.16), возможно существование разновалентных ионов переходных металлов (от +3 до +6). С точки зрения стабилизации состояний окисления здесь интересны приемы решения проблемы конструирования новых соединений.

Конструирование осуществляется на основании того факта, что ионы металлов в разных состояниях окисления при разных КЧ имеют различающиеся размеры (ионные радиусы); далее, предполагается, что действует не только размерный фактор, но и общий состав «металлической» подрешетки не должен отклоняться от задаваемого исходной формулой ABX_3 при соблюдении правила электронейтральности всей системы в целом. *Размерный фактор напрямую определяется термодинамикой системы* и предполагает при наличии устойчивого соединения достаточно плотную упаковку иона или ионного фрагмента в структуре.

Все перовскитоподобные структуры содержат общие признаки: слои, пакеты или каркасы из связанных вершинами октаэдров VX_6 (В — катион, X — анион) или их остатков (пирамид VX_5 или квадратов VX_4 в анион-дефицитных соединениях). Это открывает возможность образования так называемых структур срастания, состоящих, например, из чередующихся блоков типа перовскита со слоями, состоящими, например, из фрагментов структур хлорида натрия и флюорита (типичный пример см. рис. 17.16, а). Дизайн здесь заключается в реализации разнообразных комбинаций фрагментов структуры.

При этом подбирают:

- ионы, подходящие по размеру (опираясь на ионные радиусы или типичные межъядерные расстояния $M-X$, $A-X$, $B-X$);
- подходящие состояния окисления, сообразуясь с правилом электронейтральности элементарной ячейки;
- соответствующую стехиометрию.

Здесь можно ориентироваться на правило построения смешанных кристаллов Полинга — Брегга, которое гласит (в формулировке Ф. Крёгера): *если в структуре имеются катионы разных типов (C_i), окруженные анионами числом γ_i , а валентные формы катионов и анионов составляют, соответственно, z_{C_i} и z_A , то*

$$-Z_A + \sum_i \frac{Z_{C_i}}{\gamma_i} = 0. \quad (17.6)$$

Далее чисто эмпирическим путем устанавливают подходящие условия и методики синтеза, варьированием температуры, давления, прекурсоров, режимов термообработки (включая «рванные»), ампульный или иной вид синтеза и т. д.

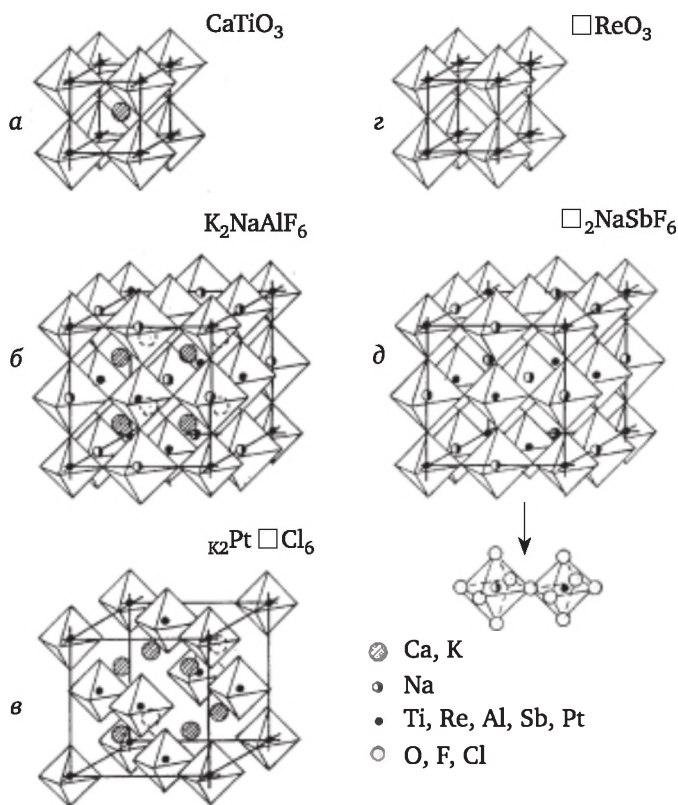


Рис. 17.16. Структуры типа перовскита ABX_3 (а) и его ближайших родственных соединений¹:

б — эльпасолита $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ (полностью упорядоченного перовскита);
 в — типа $\text{K}_2\text{Pt}\square\text{Cl}_6$ с упорядоченными вакансиями В'; з — типа $\square \text{ReO}_3$;
 д — $\square_2\text{NaSbF}_6$ с вакансиями по катионам А
 (на рисунке катионные вакансии не показаны)

Именно таким образом в работах П. Хагенмюллера, Ж. Демазо и др. в условиях высоких давлений были получены тройные оксиды состава $\text{La}_2\text{LiFe}^{\text{v}}\text{O}_6$ и $\text{A}_2\text{MlIr}^{\text{vi}}\text{O}_6$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$; $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn}$), содержащие ионы переходных металлов в высоких окислительных состояниях.

17.9. Дизайн высокотемпературных медь-оксидных сверхпроводников

Прием самосборки широко используется в перовскитоподобных соединениях, представляющих структуры срастания, которые состо-

¹ Александров К. С., Безносиков Б. В. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39 (5). С. 785.

ят из чередующихся блоков (слоев) — фрагментов других структур (рис. 17.17, а). Отметим, что ряд такого рода соединений проявляет свойства высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Этим они и им подобные интересны¹.

Интерес к ним возник после открытия (1986 г.) И. Г. Беднорцем и К. А. Мюллером² эффекта ВТСП в соединении $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$. В дальнейшем были синтезированы другие «медь-окисные сверхпроводники»: $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$, $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{R}_{x-1}\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ln}$; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) и т. д. (типичная схема структуры срастания и структура Hg-ВТСП состава $\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{2+\delta}$ представлены на рис. 7.17, а и б, соответственно).

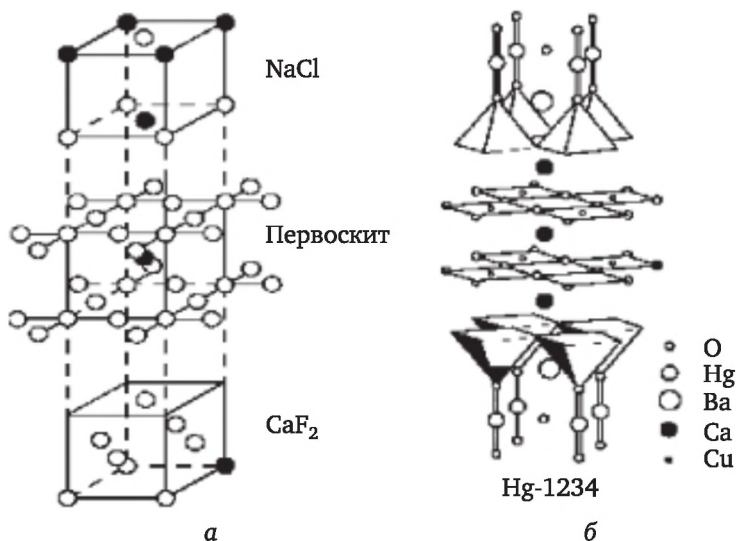


Рис. 7.17. Типичная схема структур срастания (чередование блоков типов NaCl, слоев $(\text{CuO}_2)_\infty$ и CaF_2) (а) и структура Hg-ВТСП состава $\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{2+\delta}$ (б)

В этой связи интересно рассмотреть логическую цепочку умозаключений по поиску сверхпроводников, типичную как для кристаллохимического дизайна, так и для проведения работ по синтезу веществ (или материалов) с заданными свойствами. Соответствующая поисковая работа проведена в Московском государственном университете в 1988—1996 гг.

На большом массиве данных еще до 1989 г. было установлено, что замена катионов в структуре может дать не только изменение температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c), но и изменение самой структуры соединения.

¹ Абакумов А. М., Антипов Е. В., Ковба Л. М. и др. // Успехи химии. 1995, Т. 64(8). С. 769

² Bednorz J. G., Müller K. A. // Z. Phys. B., Condens. Matter. 1986. Bd. 64. S. 189.

Так, введение в систему Y–Ba–Cu–O вместо иона Y³⁺ большего по размеру иона Bi³⁺ при одновременной замене Ba²⁺ на Ca²⁺ и Sr²⁺ приводит к получению ВТСП, но уже в системе Bi–Sr–Ca–Cu–O, причем отличной по структуре от YBa₂Cu₃O_{7–δ}. Висмут в этом случае подходит из-за склонности его оксидов к образованию слоистых структур. Аналогично и для таллиевых ВТСП.

Таблица 17.2

**Некоторые ряды и типичные представители ВТСП
(1989 г., Мощалков В. В., Поповкин Б. А.)**

Фаза	Критическая температура, T _c , К
La _{2–x} M _x CuO _{4–δ} (M = Ca, Sr, Ba)	20 (Ca), 38 (Sr), (x = 0,15), 32 (Ba)
Nd _{2–x} Sr _{x–y} Ce _y CuO _{4–δ}	23
La _{2–x} CuO _{4–δ}	37–42 (x ≈ 0,1; δ < 0,1)
RBa ₂ Cu ₃ O _{7–δ} (R = Y, La — Lu)	85—95
Bi ₂ Sr ₂ Ca _{n–1} Cu _n O _{2n+4}	20 (n = 1), 80 (n = 2), 100 (n = 3)
Tl ₂ Ba ₂ Ca _{n–1} Cu _n O _{2n+4}	70 (n = 1), 100 (n = 2), 120 (n = 3)
TlBa ₂ Ca _{n–1} Cu _n O _{2n+2,5+δ}	90 (n = 2), 116 (n = 3), 120 (n = 4)
Pb ₂ Sr ₂ R _x M _{1–x} Cu ₃ O _{8+δ} (R = Y, La — Lu; M = Ca, Sr)	40—70

Особенностью строения рассмотренных ВТСП является генетическая близость их структур и слоистый характер: в их кристаллической структуре присутствуют неразрывные связи –M–O–M–O– (M = Cu, Bi или Tl). Кроме того, в них наличествуют электропроводящие плоские слои сеток (CuO₂)_∞, ответственные за проявление эффекта сверхпроводимости, поскольку именно они обеспечивают анизотропный транспорт носителей. В структурах всех рассматриваемых соединений сетки (CuO₂)_∞ разделены между собой изолирующими прослойками из катионов M²⁺ или M³⁺ и ионов кислорода. Правда, простое чередование слоев изолятор – проводник в направлении, перпендикулярном оси с кристаллической решетки наблюдается только в La_{2–x}M_xCuO_{4–δ} (структурный тип K₂NiF₄) и родственных структурах. В других «медь – оксидных» ВТСП существуют более сложные комбинации.

Для проявления эффекта ВТСП характерны нецелочисленные окислительные состояния металлов в слоях –M–O–M–O–: в Ba_{1–x}K_xBiO₃ присутствуют ионы Bi^{(4+ε)+}, в La_{2–x}M_xCuO_{4–δ} и RBa₂Cu₃O_{7–δ} при δ > 0,5 существуют ионы Cu^{(2+ε)+}, а в RBa₂Cu₃O_{7–δ} при δ < 0,5 и в фазах ряда Pb₂SrR_{1–x}M_xCu₃O_{8+δ} — ионы Cu^{(1+ε)+}. Вероятно, учитывая высокую ковалентность связи Cu–O, правильнее говорить о существовании в этих кристаллах *смешанной валентности меди* (см. тему 16) или наличии необычного кислорода в слое (CuO₂)_∞.

На основании подобных соображений в работе В. В. Мощалкова и Б. А. Поповкина (1989) обсуждались эмпирические критерии поиска новых ВТСП¹, которые, по их мнению, заключаются в следующем. Новое оксидное соединение может проявлять свойство ВТСП, если:

1) структура соединения – слоистая и среди последних присутствуют слои, хорошо проводящие электрический ток, причем между слоями отсутствуют свободные носители заряда, но есть поляризуемые ионы типа Ba^{2+} ;

2) химическая природа элементов, входящих в проводящий слой, обеспечивает ковалентную связь в слое и допускает возникновение смешанно-валентных состояний атомов, образующих слой;

3) соединение в электронном спектре характеризуется узкими зонами, связанными либо необычным состоянием окисления кислорода («дырки на кислороде»), либо с неустойчивостью типа волн зарядовой или спиновой плотности;

4) электрическая проводимость находится в узкой области составов вблизи перехода металл-диэлектрик;

5) в соединении существуют локальные магнитные моменты $3d$ - ($4d$ -, $5d$ -) элементов, входящих в соединения в немагнитном состоянии.

Предлагались два основных направления поиска новых ВТСП. Первое касалось получения медь-оксидных ВТСП с конструированием усложненных систем плоских сеток $(CuO_2)_\infty$ с различными конфигурациями слоев, их числом, характером чередования в блоке и связи между слоями, а также с различными диэлектрическими свойствами изолирующих прослоек между блоками.

Другое направление предполагало замену слоя $(CuO_2)_\infty$ на слои, состоящие из других двух или более элементов, но сохраняющие проводящие свойства. Осуществимость этого направления представлялась очевидной, так как ко времени составления прогноза был известен пример «безмедного» сверхпроводника состава $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-y}$ с температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c \approx 30\text{ K}$ ($x = 0,4$).

Иначе говоря, в обоих случаях предлагался кристаллохимический дизайн, причём первое направление в то время представлялось наиболее перспективным. Оно заключалось в подборе новых комбинаций двух-, трех- и четырехвалентных катионов и поиске подходящей стехиометрии. 1993 г. ознаменовался серьезным успехом: была получена серия перовскитоподобных ртутьсодержащих медь-

¹ Мощалков В. В., Поповкин Б. А. // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1989. Т. 34. С. 451. Критерии, предлагаемые А. Слейтом [Sleight A. W. // Chemotronics, 1987, V. 2, P. 116] и основанные на чисто физических соображениях, для прогнозирования новых ВТСП малопригодны, так как базировались на параметрах, априорное применение которых просто невозможно.

оксидных ВТСП, а ртутный сверхпроводник $\text{HgBa}_2\text{RCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ($\text{R} = \text{РЗЭ}$), открытый в МГУ Е. В. Антиповым и С. И. Путилиным в 1993 г., на тот момент являлся рекордным по температуре перехода в сверхпроводящее состояние при обычном ($T_c = 135 \text{ K}$) и высоком давлениях ($T_c = 164 \text{ K}$).

По второму направлению к настоящему времени также достигнут определенный успех: ВТСП был обнаружен в бориде магния, фуллеридах, и в 2008 г. в арсенидах $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. Железосодержащие сверхпроводники замечательны тем, что несмотря на, в общем, низкие температуры перехода в сверхпроводящее состояние, последнее сохраняется без особых изменений в сильном магнитном поле (примерно до 10 Тесла). Таким образом, прогнозы химиков 1989 г. оправдались, правда, лишь частично.

Дело в том, что основную сложность при разработке стратегии дизайна ВТСП представляла неопределенность в природе эффекта высокотемпературной сверхпроводимости¹, в связи с чем не представлялось возможным связать физику явления («бозе-конденсацию куперовских пар») с ее химическим проявлением. Поэтому при «данном раскладе» фактов на 1986—1989 гг. химиками была принята к разработке наиболее вероятная физическая идея, это: представление о волнах зарядовой плотности (или смешанной валентности), которая и сработала на фазах срастания при получении ртутных медь-оксидных ВТСП. Вероятно, тем самым был достигнут частный эффект, поскольку, как стало известно позднее, рекордный сверхпроводящий переход фиксируется в твердом сероводороде при 203 K (фрагмент « H_2S » с пространственной группой $Im\bar{3}m$) и давлении 100 ГПа (2015 г.)², а несколько позже (2017 г.) явление сверхпроводимости было установлено даже в графене при толщине в два атомных слоя, которые повернуты друг относительно друга на угол $1,1^\circ$. Попутно был установлен новый критерий поиска³: металлы с высоким T_c должны обладать прочными ковалентными связями и высокочастотными модами в фононном спектре, подобно тому, как это реализуется в MgB_2 ⁴. Но это уже не относится к рассматриваемой здесь проблеме, хотя и интересно само по себе.

Стехиометрия (массовые соотношения исходных реагентов) здесь имеет подчиненное, хотя и важное значение. Структуру же продукта (перовскитоподобную или иную другую) определяют стехиометрия и условия синтеза: т. е. режимы термообработки исходных реагентов.

¹ Попутно заметим, что по мнению Ф. Андерсона «единственный консенсус, который здесь существует, это полное отсутствие консенсуса» (см., например, обзор: Максимов Е. Г. // Успехи физических наук, 2000, Т. 170(10), с. 1036).

² Drozdov A. P. et al. // Nature. 2015. V. 525, P. 73.

³ Einaga M et al. // Nature Phys. 2016. V.12, P. 835; arXiv:1509.03156

⁴ An J. M., Pickett W. E. // Phys. Rev. Lett. 2001, V.86, P. 4366.

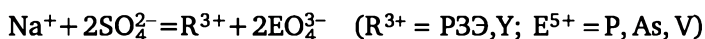
Так, синтез соединений состава $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ проводится по крайней мере пятистадийно в сложных, ступенчатых режимах при различных температуре и давлении (от $\sim 10^3$ Па до ~ 100 мм рт. ст.)¹.

Обращаем внимание, что при кристаллохимическом дизайне (на примере ВТСП) во главу угла ставилась, прежде всего, природа катионов и анионов, составляющих искомое соединение. При этом указанная природа фактически определяет структуру кристаллических блоков и соответствующих слоев (например, в случае «медных» ВТСП это: $\text{Cu}-\text{O}$, $\text{Bi}-\text{O}$, $\text{Tl}-\text{O}$, $\text{Hg}-\text{O}$ и т. п.), поскольку присутствие того или иного иона металла (при данном лиганде — кислороде) фактически означает наличие вполне определенной преимущественной симметрии ближнего координационного окружения, а также характерного строения и размеров соответствующего блока структуры.

17.10. Дизайн других твердых неорганических соединений

Рассмотрим некоторые другие соединения, в которых дизайн заключается в организации структур срастания путем варьирования природы (размер и заряд) ионов, входящих в ту или иную кристаллическую структуру. Это продемонстрировано в обзоре Б. И. Лазорья (1996)² на большом числе примеров. Рассмотрим только два из них.

Замена анионов. Так, известен природный минерал глазерит $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ (пространственная группа $\text{P}\bar{3}\text{m1}$). При замещении в нем по схеме



образуются соединения $\text{K}_3\text{R}(\text{EO}_4)_2$ с глазеритоподобной структурой. В зависимости от набора катионов в кристаллах реализуются разные искажения исходной структуры — от тригонального у $\text{K}_3\text{R}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Lu}$) до моноклинного у $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$. При этом у соединений Lu и Sc элементарная ячейка увеличивается в три раза, а у Nd — в два. В этом примере число атомов в субъединице не меняется, а все катионные позиции полностью заселены.

Замена катионов. Для получения новых соединений с заданным строением и свойствами популярен структурный тип NASICON³

¹ Kim S. W., Kamihara Y., Yoon SAG., et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 2008. V. 717. Suppl. C. P. 23.

² Лазорья Б. И. // Успехи химии. 1996. Т. 65 (4). С. 307.

³ Название происходит от первого синтезированного представителя семейства с валовым составом $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ — Na^+ -superionic conductor [Goodenough J. B., Hong H. Y.-P., Kafalas J. A. // Mat. Res. Bull. 1976. V. 11. P. 203]. Позднее было показа-

(рис. 17.18). К нему относятся соединения состава $A_xM_2(EO_4)_3$, где A — катионы Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Cu^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} ; M — Mg^{2+} , Sc^{3+} , V^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} или Nb^{5+} , Ta^{5+} ; $E = Si, Ge, P, As$; $0 \leq x \leq 4$, многие из которых являются суперионными проводниками. В этом классе соединений заселенность части катионных позиций может меняться от 1 ($x = 4$, $Na_4Zr_2(EO_4)_3$, $E = Ge, Si$) до 0 ($x = 0$, $Sc_2(MoO_4)_3$). В зависимости от ассортимента катионов симметрия ячейки может существенно меняться, но замещение одних катионов на другие обычно происходит с сохранением общей архитектуры структуры.

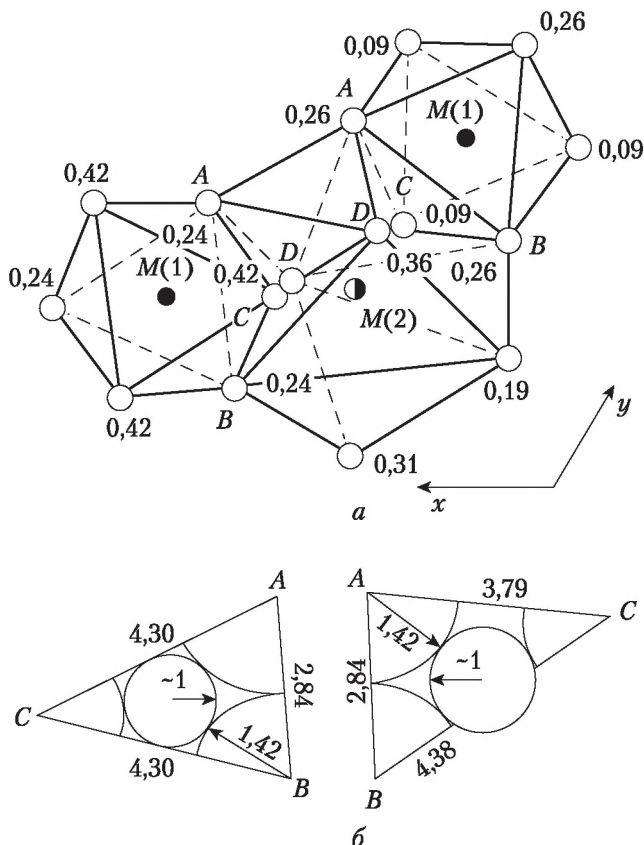


Рис. 17.18. Структурный тип NASICON: показано окружение позиций $M(1)$ и $M(2)$

но, что соединения, относящиеся к семейству, могут проявлять не только высокую ионную проводимость, но и малое термическое расширение, и высокую жаростойкость. К началу XXI века на основе данного структурного типа были разработаны перспективные материалы для литий-ионных ($Li_3V_2(PO_4)_3$) и натрий-ионных аккумуляторов ($Na_3V_2(PO_4)_3$). [Zakharkin M. V., Drozhzhin O. A., Tereshchenko I. V. et al. Enhancing Na^+ Extraction Limit through High Voltage Activation of the NASICON-Type $Na_4MnV(PO_4)_3$ Cathode // ACS Applied Energy Materials, 2018. V. 1(11), P. 5842].

Размеры полиэдров позволяют предсказать подвижность катионов, чем и интересен структурный тип NASICON. В частности, уменьшение размера структурообразующего катиона (М) затрудняет перемещение подвижных ионов Na^+ в соответствующих каналах. Эффект ослабления ионной проводимости экспериментально действительно обнаружен при переходе от $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ к $\text{Na}_3\text{MgZr}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{MnZr}(\text{PO}_4)_3$. Радиусы структурообразующих катионов с КЧ = 6 (r_{VI}) составляют: Zr^{4+} — 0,72 Å, Mn^{2+} — 0,83 Å, Mg^{2+} — 0,72 Å. При замещении четырехзарядного катиона на двухзарядный каналы в структуре сужаются и соответственно уменьшается проводимость. Сведения о размерах этих каналов позволяют направленно изменять проводимость в структурах типа NASICON.

Известны также примеры структур, в которых часть катионных позиций может быть вакантной. Так, в $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$, $\text{Cd}_5(\text{PO}_4)_2\text{EO}_4$ (E = Ge, Si) и других, изоструктурных $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$, одна из позиций заселена частично. Эти вакансии могут заполняться другими катионами, причем можно рассчитать предельный состав образующихся фаз. Существуют и структуры, из которых можно «изъять» рассчитанное число катионов в неструктурообразующих позициях и предсказать предельный состав новых фаз.

Образование и заселение вакансий в кристаллической решетке дает возможность моделирования новых соединений в широких областях составов. Таким образом, при моделировании новых фаз на базе кристаллохимических данных важное значение имеет анализ размеров заселенных и свободных полиэдров и их числа и вывод кристаллохимической формулы данной структуры, на основе которой путем изо- или гетеровалентного замещения можно прогнозировать состав и свойства возможных фаз, по крайней мере в части расположения атомов в кристаллической решетке.

Похожий подход, правда, для растворных систем, предлагается и для решения проблемы разделения РЗЭ, которая все еще существует в связи с расширением применения этих элементов, в частности, в современных гаджетах.

17.11. О разделении РЗЭ¹

В настоящее время разделение лантанидов выполняется методом многократной экстракции-реэкстракции азотнокислых растворов. С уменьшением радиуса катиона прочность комплексов уменьшается, это свойство используют для разделения, а в раствор вводят лиганды с алкильными заместителями. Их координация позволяет катионам металлов экстрагироваться в органический

¹ Этот раздел написан при участии доцента В. Д. Долженко.

растворитель. Чем прочнее комплекс, тем большая доля катиона экстрагируется¹.

Наряду с использованием констант устойчивости комплексов в ряду РЗЭ возможно непосредственное использование размерного фактора для селективного выделения катионов определенного размера («Size-Based»-подход). Для этого необходим дизайн лигандов, которые бы селективно связывались с катионами определенного размера. В случае РЗЭ радиусы меняются не так значительно, поэтому необходимо использование структурно-жестких лигандов. При этом применение крупных циклических лигандов не позволяет полностью удовлетворить координационные возможности катиона.

Так, например, в работе Ху и др.² использование жестких лигандов с различным расстоянием кислород-кислород позволило разработать гибридные материалы селективно сорбирующие Ce-Sm и Tm-Lu (*d*-металлы в силу значительно меньших размеров катионов не мешают).

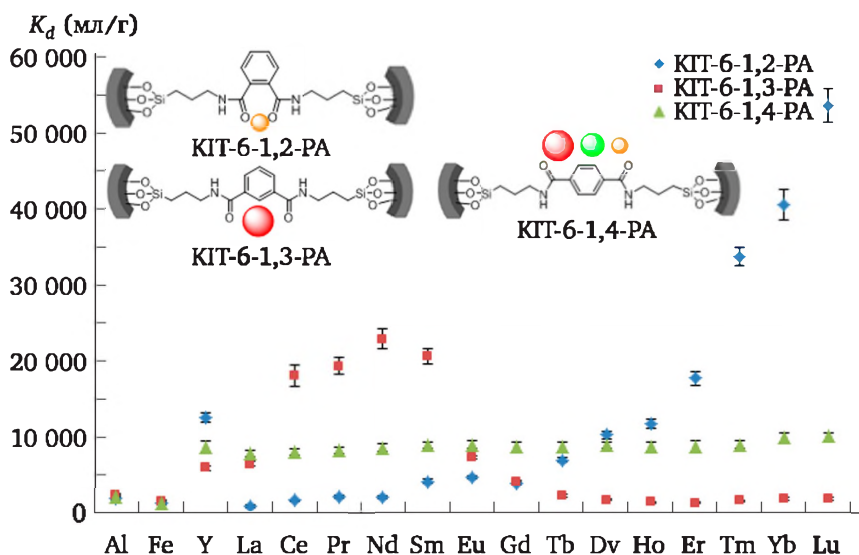


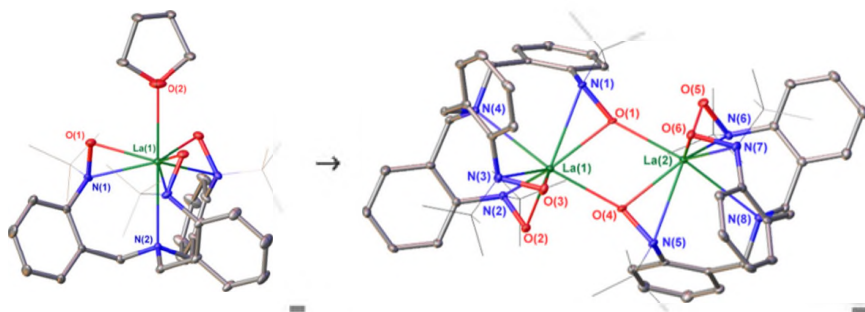
Рис. 17.19. Значения коэффициента распределения (K_d) для функционализированного гибридного материала в присутствии конкурентных ионов (Al^{3+} и Fe^{3+})

Кроме использования «Size-Based»-подхода, возможна его комбинация с рассмотренным ранее подходом, основанным на устойчиво-

¹ Актуальна задача выделения трехзарядных катионов актинидов ядерного топлива и отделения их от катионов РЗЭ (например, изотопов актиния, используемых в онкологии). Эта задача аналогична предыдущей, но масштаб использования технологии несоизмеримо меньше, что позволяет шире варьировать используемые методы и использовать более дорогие реагенты.

² Hu Y., Drouin E., Larivière D., et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017, 9, 44, 38584; doi: 10.1021/acsami.7b12589.

сти комплексов в ряду РЗЭ. Примером такой работы может служить работа Богарта и др.¹ Структура лиганда позволяет получить димер, имеющий высокое сродство к неполярным растворителям, как показано на следующей схеме:



Величины коэффициентов распределения (K_d) функционализированного гибридного материала в присутствии конкурирующих ионов (Al^{3+} и Fe^{3+}) показаны на рис. 17.20. Лиганд плотно «обволакивает» катион металла, причем с уменьшением радиуса катиона расстояние N(2) — Lp уменьшается и катион металла в большей степени «проваливается» в полость, образованную лигандом. Димеризация требует координационной ненасыщенности катиона РЗЭ, которая с уменьшением радиуса катиона падает. Кроме того, димеризация требует отрыва дополнительного нейтрального лиганда, а с уменьшением радиуса прочность этой связи возрастает, т. е. в ряду РЗЭ затраты на образование димера увеличиваются, а выигрыш падает. Это приводит к значительному снижению константы димеризации с $3 \cdot 10^3$ для La до 10^{-9} для Lu (см. рис. 17.20).

Для создания жесткого каркасного «лиганда» можно использовать не только сложные органические молекулы, но и полиядерные комплексы, в которых ионы 3d-металлов соединены небольшими, а значит, достаточно жесткими мостиковыми лигандами.

В качестве таких мостиков предлагается использовать аминокислоту в силу того, что благодаря наличию донорного атома азота они координируются к атому 3d-металла, а наличие двух донорных атомов кислорода позволяет координироваться и к иону РЗЭ. В результате самосборки образуется жесткий металлокомплексный каркас $\langle M_6(AA)_{12} \rangle$ стабилизированный катионом РЗЭ, причем благодаря фиксированному размеру полости внутри оказываются только катионы определенного размера²:

¹ Bogart J. A., Cole B. E., Boreen M. A. et al. // PNAS 2016, 113(52),14887; doi: 10.1073/pnas.1612628113.

² Bezzubov S. I., Churakov A. V., Belousov Yu. A. et al. // Cryst. Growth Des. 2017, 17, 3, 1166 doi: 10.1021/acs.cgd.6b01563; Bezzubov S. I., Bilyalova A. A., Zharinova I. S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017, 62(9):1197-1201; Bezzubov S. I., Doljenko V. D., Churakov A. V. et al. // Acta Cryst. Sec.E. V. 71(10), 2015, pp. m183-m184.

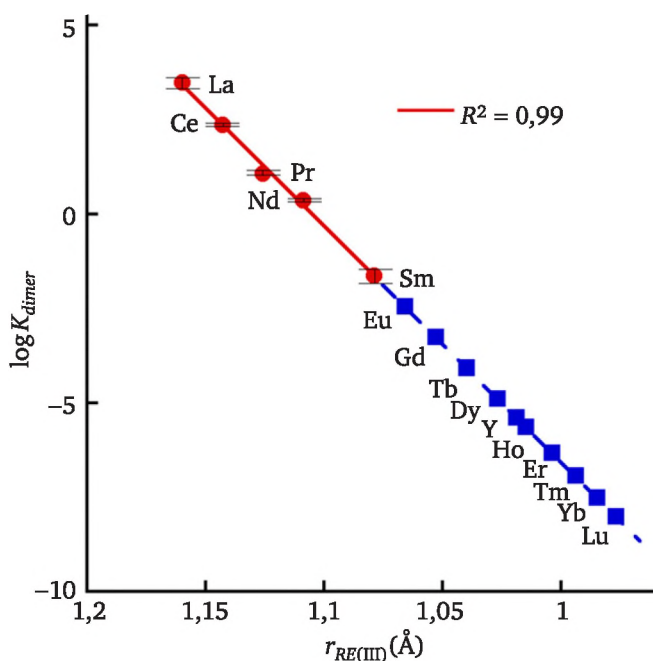
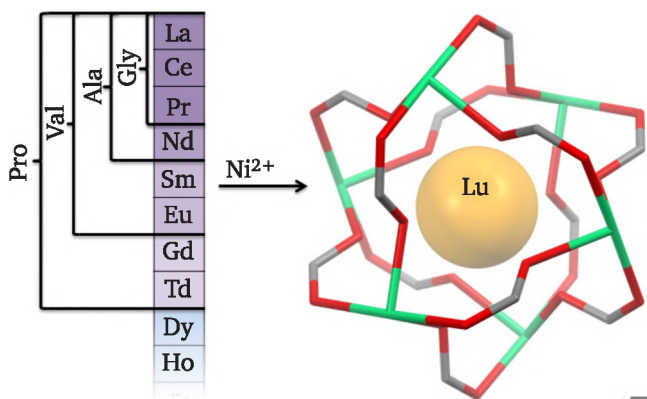


Рис. 17.20. Коэффициенты распределения (K_d) функционализированного гибридного материала в присутствии конкурирующих ионов (Al^{3+} и Fe^{3+})

Продemonстрировано, что варьирование природы аминокислоты позволяет генерировать металлокомплексный каркас *in-situ* с полостью заданного размера¹. Это открывает широкие возможности для дизайна O,N-донорных лигандов, позволяющих тонко настраивать размер полости металлокомплексного каркаса (см., например, рис. 1.1, а).

¹ Bezzubov S. I., Bilyalova A. A., Zharinova I. S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017, 62(9):1197–1201; Yukawa Ya., Aromí G., Igarashi S. et al. // Angew. Chem. 2005, V. 117(13), pp. 2033; DOI: 10.1002/ange.200462401.

В заключение темы отметим, что, по мнению В. А. Сипачева¹, «химический дизайн все же отличается от художественного: в нем замысел и мастерство еще не гарантируют успеха. Гармония наших архитектурных проектов должна «Поверяться алгеброй» энергетики микроансамблей — иначе их реализация может превратиться в дорогостоящее и бесплодное занятие. Большей частью это делается неосознанно учеными — носителями так называемой химической интуиции. Химия в действительности гораздо ближе к искусству, чем принято считать. Однако достигнутый уровень знаний о веществе и его композициях, а также практические нужды все решительнее подталкивают нас на путь поиска более эффективного проектирования и создания атомных конструкций, гарантирующих наличие определенных свойств у конечного продукта.

Эта задача распадается на ряд фундаментальных проблем, далеких от решения.

1. Мы не умеем «вычислять» свойства веществ с известным пространственным расположением атомов.

2. Мы не можем с уверенностью сказать, какая структурная организация гарантирует реализацию необходимого комплекса свойств.

3. Мы не очень хорошо умеем строить энергетические поверхности даже для очень простых систем, а, следовательно, если и найдем ответ на предыдущий вопрос, не в состоянии будем оценить осуществимость полученного решения...

4. Современная теория слишком громоздка, чтобы использовать ее для вычисления потенциальных функций систем, представляющих практический интерес».

Безусловно, с момента публикации этих тезисов прошло много времени, сейчас бурно развивается компьютерное обеспечение исследовательских работ, говорят об искусственном интеллекте, разрабатываются новые сложные расчетные программы, но, однако, приведенный перечень проблем все же в основном остается справедливым.

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте проблему дизайна координационных соединений. Чем отличаются структурно-ориентированные и функционально-ориентированные исследования в области дизайна?

2. Сформулируйте задачи химика-синтетика и выделите из них главные.

¹ Подборка статей в Журнале Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. 1991. Т. 36. № 3.

3. Опишите принципы известных методов молекулярного моделирования.

4. Опишите недостатки и достоинства использования неэмпирических квантово-механических методов для расчета поверхностей потенциальной энергии многоатомных систем.

5. Опишите недостатки и достоинства использования полумэмпирических квантово-механических и гибридных методов для расчета поверхностей потенциальной энергии многоатомных систем.

6. Опишите принципы метода молекулярной механики. Насколько этот метод похож на методы классической теории химического строения (в варианте Татевского)? Укажите трудности этого метода.

7. Опишите применение модели Гиллеспи в методе ММ для описания строения комплексных соединений. Укажите параметры модели ММ в этом случае.

8. Опишите принципы молекулярного дизайна координационных соединений с органическими лигандами, в том числе отличия дизайна в мономерных и полиядерных системах. Приведите примеры применяемых для этого органических лигандов.

9. В чем заключается принцип структурного соответствия? Приведите примеры. Покажите возможность использования хелатного и макроциклического эффектов для предсказания строения первой координационной сферы центрального атома.

10. Строение комплексов с полидентатными лигандами должно определяться стремлением всех хелатных циклов принять оптимальную конформацию. Насколько этот оптимум может быть обусловлен электростатическим расталкиванием циклов?

11. Опишите принципы молекулярного дизайна с применением «молекулярных библиотек».

12. На чем основана возможность использования «молекулярных библиотек»?

13. На рис. 17.7 даны полидонорные лиганды, представляющие комплексные соединения. Приведите примеры других подобных лигандов.

14. Попробуйте воспользоваться приведенными в тексте библиотеками для оценки пути синтеза треугольных, тетрагональных и тетраэдрических комплексов.

15. Попробуйте воспользоваться приведенными в тексте библиотеками для оценки пути синтеза призматических и кубических комплексов.

16. Сформулируйте различие между координационными и супрамолекулярными соединениями. Можно ли говорить о координационной химии анионов? Если можно, то в каком смысле?

17. Насколько вернеровский принцип координации устарел? Может быть, действительно следует начать разрабатывать обобщенную координационную химию, распространяющуюся на все виды субстратов: катионы, анионы и нейтральные молекулы? Сделайте собственное заключение.

18. В чем заключается сущность кристаллохимического дизайна?

19. Чем различаются термины «самосборка» и «самоорганизация»? Проиллюстрируйте эти различия на примере медь-оксидных и безмедных ВТСП.

20. Проиллюстрируйте применение приема самосборки на примерах дендримеров и гигантских палладиевых кластеров.

21. Изложите сущность теорий консервативной и диссипативной самоорганизации.

22. Опишите современное состояние проблемы высокотемпературных сверхпроводников и проблему дизайна применительно к ним.

23. Опишите современное состояние проблемы синтеза перовскитоподобных систем для стабилизации в них необычно высоких валентных форм d -переходных элементов и проблему дизайна применительно к ним. Спрогнозируйте возможность реализации иона Fe(VII) в подобных кристаллах.

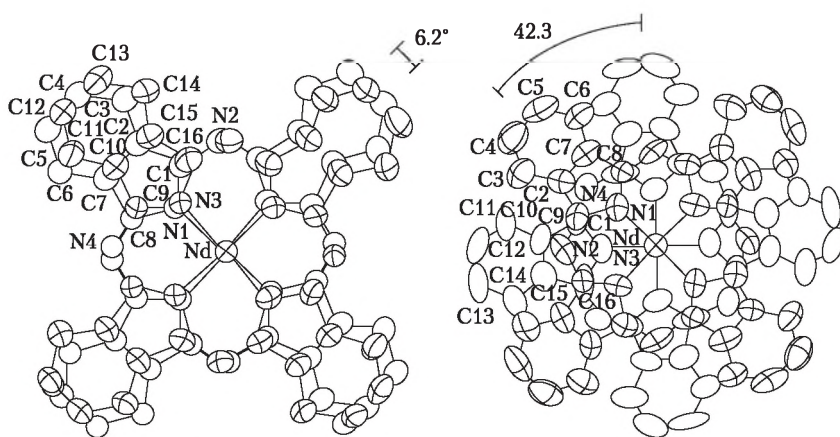
Упражнения

17.1. Существует обширный класс молекулярных систем, состоящих из связанных частей, способных вращаться или смещаться друг относительно друга в результате внешнего воздействия — теплового, электрохимического, светового, химического. Относительно недавно стала развиваться идея использования таких систем в качестве молекулярных машин [Kottas G. S., Clark L. I., Horinek D., Michl J. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 1281]. Одно из уникальных и, возможно, наиболее значимых направлений — создание устройств хранения и высокоскоростной выдачи информации. В них планируется использовать материалы, механизм записи и поиска в которых основан на оптических, фоторефрактивных или полупроводниковых свойствах¹. Высокоскоростная оптическая запись и поиск осуществлены, например, в запоминающем устройстве на основе Eu^{III} : Y_2SiO_5 [Shen X. A., Kastrer R. // J. Alloys and Compounds. 1997. V. 250. P. 435]. Однако исследования в этом направлении проводились только с ионами лантанидов $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$. Почему остановились на производном европия? Оцените возможность применения других подходящих материалов.

17.2. См. задание 17.1. Фталоцианины, нафталоцианины, порфирины (см. рис. 1.4) с двумерным молекулярным остовом стабильны, гибки, образуют широкий класс соединений с элементами d - и f -серий. Это обеспечивает им практическое применение [Torre G., Vazques P., Agulo-Lopes F., Torres T. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 3723]. Недавно была выдвинута идея создания устройств на основе фталоцианинов (Pc) — молекулярных роторов и электрохимически управляемых «искусственных мускулов» [Цивадзе А. Ю. и сотр. // Доклады на XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. 2007]. Молекулярный ротор может производить полезную работу и относится к классу молекулярных моторов [Kottas G. S., Clark L. I., Horinek D., Michl J. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 1281]. Предполагается использовать сэндвичевые фталоцианиновые комплексы лантанидов, состоящие из двух колец, которые могут вращаться друг относительно друга. В них возможно изменение угла между кольцами (до 42°) (см. рисунок на следующей странице).

За счет чего это возможно? Оцените возможность применения других подходящих материалов.

¹ Скорость записи и выдачи информации в оптических голографических устройствах оценивается в 10^9 бит \cdot с^{-1} ; для полупроводниковой памяти — 10^7 — 10^8 бит \cdot с^{-1} ; для фоторефрактивной памяти — 10^6 бит \cdot с^{-1} .



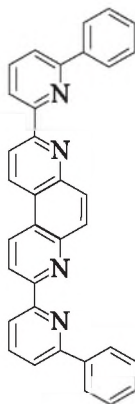
Молекулярный ротор на основе PcNdPc

17.3. Полиядерные комплексы с органическими лигандами образуются в процессе самосборки. Процедура получения комплексов требует (а) выбора политопного лиганда с требуемым пространственным расположением координационных центров и (б) подборе металлов, образующих координационные полиэдры требуемой формы. Рассмотрите варианты синтеза циклического олигомера, имеющего форму правильного треугольника.

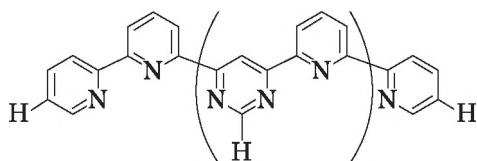
17.4. См. ответ к заданию 17.3. Рассмотрите варианты синтеза циклического олигомера, имеющего форму правильного треугольника.

17.5. Многие координационные соединения синтезированы с применением 4,4'-бипиридина. Динитратоэтилендиаминовые комплексы платины(II) и палладия(II) по реакции с этилендиамином в водном растворе при обычных условиях дают сложный комплекс квадратной формы. Прогнозируйте его состав.

17.6. Приведите пример дизайна координационных соединений меди со структурным мотивом сетки, если лиганд имеет следующее строение:

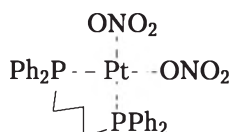


17.7. Приведите пример дизайна координационного соединения рутения со структурным мотивом вешалки, если лиганд имеет следующее строение.



17.8. Прогнозируйте состав и строение продукта взаимодействия динитрато-1,3-пропил-дифенилфосфин-платины(II) с 4,4'-бипиридином в водном растворе при обычных условиях.

17.9. Можно ли использовать следующий комплекс в качестве дитопного лиганда?



17.10. Почему магнитный момент октаэдрического моноиокарбаматного комплекса железа(III) претерпевает резкое изменение от $5,8\mu_B$ (300—150 K) до $4\mu_B$ (78 K) при понижении температуры?

Тема 18

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Проблемы стехиометрии, геометрии, стереохимии и устойчивости, рассмотренные выше, впрочем, как и реакционной способности не могут быть решены без использования тех или иных методов исследования вещества: химических или физических. В дополнение к информации, получаемой химическими методами, и, в принципе, позволяющими установить элементный состав соединения, с помощью физических методов можно получить сведения о геометрии и размерах координационных полиэдров, т. е. о пространственном распределении ядер, или информацию о характеристиках связей, т. е. о пространственном и энергетическом распределении электронов. Фактически это и есть свойства, которые интересуют химиков с практической точки зрения.

В отечественной литературе неоднократно рассматривались основы и приложения разнообразных физических методов исследования и по ним имеется множество пособий — классических и новейших. Для помощи исследователям в рациональном выборе физического метода, наиболее подходящего для решения конкретных задач, мы сочли целесообразным провести краткое общее обсуждение методов и рассмотрение наиболее часто используемых приемов исследования комплексных соединений, которые применяются для получения сведений о составе (стехиометрии) комплексов, существующих в растворе, в твердой или газовой фазе, а также их строении.

18.1. Общие замечания об использовании физических методов исследования

Известные физические методы можно подразделить, по меньшей мере, на три группы: спектроскопические, дифракционные и методы, использующие другие способы наблюдения свойств вещества.

Спектроскопические методы базируются на возбуждении (тем или иным способом) и регистрации интенсивности поглощенного,

испускающегося или рассеянного излучения в зависимости от энергии (в этом случае соответствующая картина называется *спектром*). Они позволяют по энергии наблюдаемых переходов (полос поглощения, испускания или линий, в зависимости от используемого метода) судить о разности энергетических уровней химических частиц, которые можно связать с переходами разного типа — электронными, колебательными, вращательными и др.

Соответствующие методы называют в зависимости от способа получения спектра, от его назначения или по фамилии исследователя, открывшего эффект, на котором базируется метод. К примеру, говорят о спектрах поглощения, комбинационного рассеяния (КР), ультрафиолетовых (УФ) или инфракрасных (ИК) спектрах, спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), или об электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА), методах колебательной спектроскопии; известна также мессбауэровская спектроскопия, Рамановская спектроскопия (западная традиция в наименовании спектроскопии комбинационного рассеяния).

Дифракционные методы основаны на упругом рассеянии излучения (или потока частиц) от некой организованной совокупности центров рассеяния, называемой часто дифракционной решеткой. В эксперименте фиксируется дифракционная картина или зависимости интенсивности рассеянного излучения от угла развертки счетчика-регистратора этого излучения.

Различают рентгено-, электроно- и нейтронографию в зависимости от типа выбранного излучения. В последние годы приобретает все большую популярность использование ускорителей элементарных частиц — синхротронов — для проведения исследования различных объектов из-за возможности варьирования в очень широких пределах длины волны (энергии) излучения на выходе из этого устройства и его монохроматичности. Это позволяет, в принципе, проводить как дифракционные, так и спектроскопические исследования единичных образцов.

Методы, которые можно отнести к третьей группе, включают в себя из широко известных группу термических методов (дифференциальный термический анализ — ДТА, дифференциальная сканирующая калориметрия — ДСК, термогравиметрия — ТГ), группу термохимических (методы калориметрии растворения, сгорания и т. д.), группу электрохимических (вольтамперометрия, кулонометрия, полярография и т. д.), масс-спектрометрию и некоторые другие методы. Подробнее на них мы здесь не останавливаемся.

18.1.1. Теоретические проблемы

Теории, на которых основаны отдельные физические методы, сильно различаются. Поэтому в зависимости от используемого метода можно получить либо «общую», либо «детальную» картину

электронных или ядерных взаимодействий в изучаемых системах. Во многих случаях один и тот же метод можно использовать для решения различных задач. Так, для установления электронного строения соединения требуется метод, который был бы способен к сканированию электронного распределения в согласии с адекватной теоретической моделью в рамках, например, теории молекулярных орбиталей (МО). При определении равновесных положений ядер обычно используют соображения симметрии или правила отбора, не зависящие от выбранной теоретической модели.

Например, рентгеновские дифракционные методы обычно применяют для установления геометрического расположения ядер. Аналогично, базируясь на определенных правилах симметрии и правилах отбора с помощью спектроскопических методов, например ИК-спектроскопии или спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), по числу наблюдаемых линий иногда можно получить вполне достаточное количество информации для установления геометрии изучаемого соединения. Проблемы же установления распределения электронной плотности (по данным рентгенографии) или описания интенсивностей полос поглощения (по данным ИК-спектроскопии), в принципе, также разрешимы с применением подходящей теории.

Для комплексных соединений наиболее широко используется теория поля лигандов, в качестве же экспериментальных методов — абсорбционная электронная спектроскопия, способная в дополнении к данным о симметрии дать информацию и об электронном строении соединения. Правда, имеется вполне обоснованное недоверие к данным о межъядерных расстояниях и симметрии, полученным с помощью только этого метода. Их желательно подтверждать подходящим независимым методом, например, с помощью спектроскопии КР или, в подходящих случаях, данными ЭПР или ЯМР.

При теоретическом анализе экспериментальных данных, в принципе, можно получить сведения о пространственном и энергетическом распределении электронов. Однако в связи с различиями в теоретической основе разных методов, картины распределения электронной плотности и геометрического расположения ядер в одной и той же молекуле могут не совпадать, если они получены с помощью разных физических методов и проанализированы на основе соответствующих теоретических представлений, обслуживающих каждый метод. Это связано с (1) природой изучаемых явлений и (2) с недостатками используемых теоретических представлений.

Что касается природы явлений, то фундаментальной и, следовательно, непреодолимой причиной, ограничивающей возможности физических методов, является *принцип неопределенности*: обрат-

но пропорциональная зависимость между энергией перехода (ΔE) и временем жизни (τ) состояния:

$$\Delta E \cdot \tau \geq \hbar, \quad (18.1)$$

где $\hbar = h/2\pi$.

Следствием этого является то, что с помощью спектроскопических методов, в которых используются высокие энергии, можно «наблюдать» молекулу в течение времени порядка $10^{-14 \pm 2}$ с, тогда как при исследовании той же молекулы методом ЯМР время наблюдения составляет $\approx 10^{-8}$ с, а в мессбауэровской спектроскопии — порядка 10^{-7} с (табл. 3.5 и 8.6).

Хорошим примером здесь служит молекула PF_5 : по данным электронной дифракции она построена в виде тригональной бипирамиды, а данные ЯМР показывают эквивалентность всех атомов фтора (это случай так называемого псевдовращения Берри, который рассматривался в теме 3).

Относительно теоретических причин, затрудняющих получение одинаковых данных о пространственном и энергетическом распределении электронов при исследовании с использованием различных физических методов, то основной здесь является очень широкий энергетический интервал, характерный для разных методов. Из табл. 18.1 видно, что при переходе от мессбауэровской спектроскопии к рентгеновской спектроскопии величина измеряемой энергии изменяется на 11 порядков. Даже при разработанности современных полуэмпирических квантово-химических методов (в основном в рамках теории МО) и известных успехах в неэмпирическом моделировании, указанный интервал энергий естественно дифференцирует экспериментальные методы.

Таблица 18.1

Характеристики различных спектроскопических методов

Спектроскопия	Измеряемый интервал энергий, эВ
Рентгеновская абсорбционная	$\geq 10^3$
Фотоэлектронная	0—20
Электронная абсорбционная	1—10
Колебательная (ИК-, СКР)	10^{-2} —1
ЭПР	$\sim 10^{-4}$
ЯМР	$\sim 10^{-7}$
Мессбауэровская	$\sim 10^{-8}$

Кроме того, теории со временем модернизируются в свете появляющихся новых задач, причем в зависимости от обслуживаемого метода исследования весьма неравномерно.

Например, давно известно, что при интерпретации спектров ЭПР комплексов переходных металлов используются представления теории поля лигандов. Однако соответствующие приемы интерпретации данных разработаны в основном для высокоспиновых состояний, а теория для низкоспиновых систем еще разрабатывается. Так, только в 1996 г. появилась теория для низкоспиновой электронной d^5 -конфигурации (Бернгардт Э., Комозин П.), а для d^3 -конфигурации она еще не создана. Точно так же пока не охвачены теорией и более сложные объекты — многоядерные системы с разным числом d -электронов, на которые все чаще наталкиваются исследователи.

18.1.2. Экспериментальные проблемы

В каждом конкретном методе важными, помимо теоретических, являются проблемы источников энергии, систем детектирования и регистрации, а также способы достижения максимально достижимой чувствительности, разрешающей способности, точности, воспроизводимости и применимости к разнообразным объектам. В настоящее время имеется аппаратура, позволяющая провести соответствующую статистическую обработку, добиться и высокой чувствительности, и высокого разрешения спектра либо дифракционной картины. Тем не менее, остаются проблемы, связанные с применяемыми в каждом методе экспериментальными приемами, концентрацией раствора, с количеством вещества, взятого для исследования, со специфическими особенностями приготовления образцов и обработки спектров. При этом весь комплекс имеющихся проблем обусловлен физическими основами методов — интервалом энергий, который охватывает используемый метод, или принципом возбуждения требуемого сигнала (спектра либо дифракционной картины).

Из-за весьма широкого интервала энергий, доступного для *спектроскопических исследований* (это: рентгеновская или оптическая абсорбционная спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения, кругового дихроизма, фото- и рентгеноэлектронная спектроскопия, методы EXAFS, EELS и т. д.), в разных энергетических областях приходится сталкиваться с совершенно различными проблемами.

В ЯМР или ядерном квадрупольном резонансе (ЯКР), в которых измеряются переходы с очень малой энергией, сигналы (а) имеют низкую чувствительность и (б) требуется использование образцов с высокой концентрацией исследуемого объекта.

Если используется электромагнитное излучение с более высокой энергией, например, в методе ЭПР, где проблема чувствительности не столь серьезна, важность приобретают вопросы, связанные с ре-

лаксационными явлениями¹. Времена релаксации сильно зависят от окружения парамагнитных частиц и от температуры. При этом быстрая релаксация приводит к ухудшению разрешения спектра вследствие уширения линий, а иногда даже к ненаблюдаемости сигнала ЭПР.

В колебательной спектроскопии разность энергий основного и возбужденного состояний достаточно велика, так что для переходов, разрешенных по правилам отбора для данной точечной группы симметрии, не возникает проблемы чувствительности. Здесь сталкиваются с ограничениями, которые связаны с необходимостью пропускания через исследуемый образец достаточно интенсивного излучения (современные спектрометры КР оснащены лазерами с разной длиной волны). Проблема же заключается чаще всего в поиске запрещенных переходов, но все же проявляющихся в спектрах из-за наличия несовершенства кристаллов, вызывающих искажение локальной симметрии группировки и изменение же правил отбора.

В более явном виде эта проблема проявляется в электронной спектроскопии поглощения, где по данным о разрешенных переходах делаются попытки оценок энергий запрещенных и не наблюдаемых переходов.

Принципиальной трудностью в области высоких энергий является проблема разрешающей способности, поскольку одновременное возбуждение колебательных и вращательных переходов наряду с исследуемыми электронными переходами приводит к значительному уширению линий. В некоторых случаях подобные проблемы удается преодолеть путем понижения температуры исследуемого образца.

Для методов, связанных с очень высокими энергиями, таких, как резонансная или рентгеновская спектроскопия, возникают проблемы, связанные с получением и передачей большого количества энергии, совместного возбуждения и перекрывания полос, приводящего к понижению разрешающей способности, и даже разложению вещества в ходе исследования.

Мессбауэровская спектроскопия — уникальный спектроскопический метод исследования, так как в нем используются источники высоких энергий для обнаружения очень малых изменений энергии. В этом методе остаются проблемы, связанные с разрешением спектра, однако основной трудностью является очень низкая плотность фотонного излучения источника и связанные с этим проблемы детектирования сигналов.

Выбор дифракционного метода часто определяется физическим состоянием изучаемого вещества и даже экономическими сообра-

¹ Релаксация — неравновесный процесс установления статистического равновесия в системе из большого числа частиц, например, под действием радиочастотного излучения. В твердом теле (или замороженных растворах) в релаксационных явлениях, наблюдаемых в ЭПР, участвуют фононы и (или) электроны.

жениями — нейтронография привязана к источнику излучения — атомному реактору. Наибольшие трудности в случае всех дифракционных методов обычно вызывает обработка экспериментальных данных для получения сведений о строении вещества.

Разложение вещества в ходе исследования, либо его загрязнение (например, парами влаги) — слабое место многих методов. Этому имеется масса примеров. Весьма показательны примеры, представленные ниже, когда именно технические накладки, не ожидавшиеся экспериментаторами, не позволили получить достоверных данных о веществе.

Таким образом, общей проблемой для всех методов, использующих излучение высокой энергии, является разрешение спектра или дифракционной картины, которое требуется для интерпретации соответствующих сигналов и установления связи между ними и параметрами, характеризующими геометрическое и электронное строение молекул.

18.1.3. Проблемы идентификации и анализа

Наиболее естественный способ использования любого физического метода состоит в идентификации вещества или определении его чистоты по характерному для данного соединения спектру поглощения или испускания, либо по характерной дифракционной картине. Метод является тем более ценным, чем больше экспериментов с его помощью можно выполнить, чем выше разрешение и чем в большей степени данный метод включает взаимодействие излучения со всем соединением в целом, безусловно, при условии, что он доступен с экономической точки зрения.

С этих позиций помимо рентгеновских дифракционных часто используют методы колебательной и абсорбционной спектроскопии либо по отдельности, либо в комбинации. Та же ИК-спектроскопия позволяет обнаруживать колебания, относящиеся к отдельным фрагментам соединения. В электронных спектрах поглощения часто проявляются переходы, обусловленные геометрией ближнего окружения комплексобразователя. По совокупности данных можно получить сведения о комплексе в целом.

При исследовании геометрического и электронного строения комплексных соединений спектроскопическими методами первой проблемой является отнесение линий и полос с опорой на подходящую теорию. Так, при решении задачи о геометрии полиэдра по данным ИК-спектроскопии опираются на теорию групп, хотя в качественном варианте ограничиваются отнесением по данным о групповых частотах. Электронные спектры комплексов переходных металлов интерпретируют обычно на основе теории поля лигандов.

Подчеркнем, что при интерпретации спектров важным является соотношение между числом наблюдаемых линий или полос и числом определяющих их параметров.

В теории кристаллического поля для описания $d-d$ -спектра иона с конфигурацией d^n в кубическом поле при отсутствии заметного спин-орбитального взаимодействия необходимо знать три параметра: радиальный интеграл Dq и два параметра межэлектронного отталкивания (параметры Рака B и C). Однако часто из-за плохого разрешения трудно сделать достаточно надежное отнесение даже для трех полос; в системах же с более низкой симметрией ситуация может оказаться еще более сложной.

Безусловно, не следует переоценивать возможности используемых теорий. Так, например, нет уверенности в том, что определяемые по экспериментальным данным константы этих моделей, (например, значения Dq) имеют непосредственный физический смысл.

Впрочем, не следует переоценивать и возможности используемых физических методов. Так, единичные методы исследования, какими бы мощными сами по себе они ни были (за редким исключением) для установления электронного и геометрического строения комплексов не в полной мере пригодны, так как чаще всего характеризуют лишь какое-то одно их свойство, и приходится использовать ту или иную комбинацию методов.

Ниже комментируется вопрос о применении разных методов исследования в связи с проблемой идентификации единичных соединений и установления их индивидуальности.

18.2. Установление химической индивидуальности комплексов

Вопрос об индивидуальности получаемых комплексов является принципиальным, в особенности при изучении их свойств различными физическими методами. Здесь можно различить два случая. Первый — когда имеют дело с твердыми комплексами, неважно, выделенными из растворов или полученными иными способами. Второй — касается комплексов, существующих в растворе.

Установление индивидуальности комплекса в первом случае возможно с применением так называемых «фазовых» методов — методов, позволяющих различить соединения (фазы), находящиеся в смеси. При этом имеется в виду, что спектры или дифракционные картины смесей представляют собой суперпозицию спектров же или дифракционных картин веществ, составляющих эту смесь. Если принцип «суперпозиции» соблюдается, то можно провести качественный (и, реже, количественный) анализ и различить фазы. Это касается, в первую очередь, дифракционных (например, рентгено-

фазовый анализ), а также кристаллооптических (микроскопия) измерений и других методов, позволяющих обнаруживать в образце кристаллы разных форм (электронная микроскопия — сканирующая или просвечивающая, а также электронная дифракция).

При использовании рентгеновских дифракционных методов необходимо учитывать возможность присутствия в изучаемых образцах фаз с размером кристаллитов, находящихся в области когерентного рассеяния рентгеновского излучения, или, проще говоря, рентгеноаморфной фазы. Именно наличие последней в «непримесных» количествах может свидетельствовать о необходимости дальнейшей очистки получаемого вещества.

К числу фазовых относятся также нейтронография и электронография, но сравнительно с рентгенографией они требуют на порядки более сложной аппаратуры и поэтому используются реже, и, как правило, не для целей становления индивидуальности соединений, а для их структурного изучения. Это же касается и так называемого синхротронного излучения.

Фазовыми, в принципе, являются методы колебательной спектроскопии — ИКС и СКР. В случае ацидо-лигандов иногда удается провести теоретико-групповое рассмотрение и из имеющегося набора линий в СКР или полос поглощения в ИКС выделить фундаментальные частоты, свидетельствующие о той или иной симметрии комплексов, а также интерпретировать остальные сигналы (например, как относящиеся к составным частотам или обертонам). Тогда другие линии и полосы поглощения приписываются другому соединению. В случае сложных или органических лигандов об образовании комплексов по данным этих методов можно судить, например, по сдвигу групповых частот колебаний, относящихся к лиганду, а фазовый анализ чаще всего затрудняется. Необходимо иметь в виду еще и невысокую точность методов колебательной спектроскопии, обычно не фиксирующих примеси в количестве менее 15—10 %.

В зависимости от свойств полученных соединений их конгруэнтное испарение, фиксирующееся, соответственно, масс-спектрометрически или одним из термических методов анализа (например, с применением дифференциального термического анализа — ДТА, дифференциальной сканирующей калориметрии — ДСК с визуальной или инструментальной фиксацией изменений при нагревании), а также способность к перекристаллизации (неважно, через газовую или жидкую фазу) может свидетельствовать об индивидуальности соединения.

Понятно, что постоянство таких параметров как температура плавления само по себе не может характеризовать индивидуальность, так как эта температура может отвечать, например, плавлению эвтектической либо азеотропной смеси. Точно также методы,

способные охарактеризовать лишь общий состав препарата (например, методы химического анализа), либо свойство какого-либо отдельного химического элемента, входящего в состав образца, не свидетельствуют об индивидуальности (если нельзя получить сведения о симметрии всего комплекса в целом).

Стандартной является ошибка начинающего исследователя, когда об индивидуальности полученного вещества он судит по исчезновению в спектре или на рентгенограмме полос поглощения или линий, отвечающих исходным соединениям.

Перечислим методы, которые чаще всего позволяют судить о фазовом составе:

- рентгенография, нейтронография, электронография (в различных вариантах);
- методы колебательной спектроскопии (ИКС и СКР) и методы электронной спектроскопии (в разных вариантах и комбинациях), позволяющие сделать вывод о симметрии присутствующего в образце комплекса;
- препаративные и термические методы, в том случае, когда при наличии оснований для исключения из рассмотрения примесных веществ удастся охарактеризовать специфические свойства получаемых соединений, например, термические константы.

Таким образом, индивидуальным всегда является однофазное соединение (пусть даже оно и содержит небольшие — 1—5 % — количества примесей).

Особняком стоят способы доказательства индивидуальности комплексов, присутствующих в растворах, поскольку при их взаимодействии с растворителем возможны дополнительные процессы. В первую очередь, это диссоциация, а затем образование разнообразных конформеров, поскольку раствор — динамическая система.

Здесь волей-неволей приходится ориентироваться на особенности изучаемых систем. В ряде случаев о наличии единичного комплекса в растворе можно судить по данным ядерного магнитного резонанса — ЯМР (преимущественно для диамагнетиков) или электронного парамагнитного резонанса — ЭПР (для парамагнетиков), или по данным абсорбционной спектроскопии в видимой и ближних ИК- и УФ-областях.

Отметим, что в последнем случае не всегда удастся идентифицировать конформеры, между которыми в растворе может установиться динамическое равновесие. Особенно это сложно, когда в спектрах поглощения присутствуют только полосы с переносом заряда, маскирующие слабые *d-d*-переходы. В этом случае приходится привлекать дополнительно, например, данные потенциометрического титрования (либо проводить электрохимические измерения — вольтамперометрические, кулонометрические и др.) и рассчитывать константы равновесий, возможных в данном рас-

творе, или, не проводя таких трудоемких расчетов, попытаться использовать метод изомолярных серий, применимый только к растворам с единственным комплексом.

Особенно сложно проводить идентификацию в растворах (расплавах), когда в изучаемой системе принципиально невозможно существование отдельного комплекса, т. е. когда в результате синтеза образуется смесь продуктов разной устойчивости и необходимо получить сведения об их соотношении в данных конкретных условиях. Это связано, в первую очередь, с отсутствием прямых методов идентификации существующих в растворах соединений.

18.3. Методические особенности исследования растворных систем

В растворе в зависимости от величины молярного соотношения металла и лиганда $[M] : [L]$ или (если L — слабое основание) кислотности могут образоваться один или несколько комплексов M_nL_m . Поэтому при проведении комплексного исследования, включающего использование различных подходящих химических и (или) физических методов, необходимо:

- выяснение типа образующихся в данных условиях комплексов (нахождение стехиометрии, т. е. величин m и n);
- определение соответствующих констант устойчивости;
- установление распределения различных комплексов в зависимости от концентрации L или кислотности.

Ситуация оказывается наиболее простой, когда в растворе образуется только одно комплексное соединение или когда образуются соединения, области существования которых отделены друг от друга достаточно большими концентрационными интервалами. Значительно сложнее обстоит дело в наиболее частом случае, когда в равновесии одновременно находятся несколько комплексов.

Количественному всегда предшествует качественное исследование системы.

Качественное исследование обычно сводится:

- к установлению принципиальной возможности образования ионом металла в данном состоянии окисления комплексов с данным лигандом;
- подбору химического или физико-химического метода наблюдения за этим процессом, а также
- получению первичных данных о составе существующих в растворе комплексов.

Так, если комплексообразование протекает с изменением окраски, то это позволяет привлекать спектроскопические или любые другие цвето-зависимые методы. В других случаях можно чисто

химическим путем установить изменение концентраций того или иного компонента системы, возможность «маскировки» одного реагента другим (особенно в системе с участием нескольких компонентов) и др.

Например, при добавлении цианида калия к раствору CuSO_4 с характерной окраской акваионов Cu^{2+} вначале выпадает желтый осадок (мы знаем теперь, что это $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CN})_2$), который в избытке ионов CN^- растворяется, давая бесцветный раствор. При его обработке H_2S сульфид меди не выпадает. То есть в данном случае образуется прочный цианокомплекс меди.

Далее, известно, что $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CN})_2$ переходит в бесцветный $\text{Cu}^{\text{I}}\text{CN}$ с отщеплением газообразного $(\text{CN})_2$. Так как выделение того же газа обнаруживается и в избытке раствора KCN , можно сделать вывод о наличии в образовавшемся комплексе Cu^{I} (в приведенном примере в избытке ионов CN^- образуется комплекс состава $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN}_4^{3-})$). Теперь можно с использованием химических методов установить стехиометрию вещества, выпавшего в осадок, подтвердить одним из физических методов вывод о состоянии окисления, либо провести более углубленное исследование уже с точки зрения первичной целевой установки исследователя.

Если в исходном растворе одновременно присутствуют ионы Cu^{2+} и Cd^{2+} (последний бесцветен), то в конечном итоге в избытке CN^- -иона также образуется бесцветный комплексный цианид кадмия. Иначе говоря, ионы Cu^{2+} маскируют ионы Cd^{2+} на всех стадиях рассматриваемого процесса, так как аналогичный $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CN})_2$ осадок дает и кадмий ($\text{Cd}(\text{CN})_2$ малорастворим). Только при сероводородной обработке смеси комплексов наличие в ней кадмия удастся зафиксировать из-за меньшей прочности соответствующего комплекса и осаждении CdS .

Иногда удается прямо или косвенно ответить на вопрос о составе координационного полиэдра, определяя молекулярный вес или электропроводность в растворе, по спектроскопическим (колебательная, электронная, мессбауэровская спектроскопия, ЯМР, ЭПР и др.) и магнитным данным.

Классический пример: комплексы состава $\text{M}(\text{CO})_3(\text{TTAS})\text{X}_2$ (где $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{TTAS} = [\text{o}-(\text{CH}_3)_2\text{AsC}_6\text{H}_4]_2\text{AsCH}_3$; $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) в растворе нитрометана диссоциируют на X^- и $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{TTAS})\text{X}]^+$ ионы, что позволяет приписывать металлу $\text{KЧ} = 7$.

«Количественность» исследования подразумевает расчет констант устойчивости. Они, в принципе, могут определяться с помощью как кинетических, так и равновесных методов. Если в растворе содержится только один комплекс, а также можно измерить скорости образования (k^+) и диссоциации (k^-), то $\beta_1 = K_1 = k^+/k^-$ (уравнение Гульдберга — Вааге). Однако по сравнению с равновесными кинетические методы имеют меньшее значение, так как требова-

ние единственности существования комплекса здесь является ключевым, но редко реализующимся на практике.

Большинство встречающихся систем лабильно. В этом случае равновесные концентрации одного или двух веществ (не более) определяют с помощью физических методов, не вызывающих смещения равновесия. Искомые константы устойчивости получают комбинированием этих данных с полными концентрациями металла c_M и лиганда c_L , известными из титриметрических определений в исходных растворах. Далее, по расчетной функции образования или, соответственно, кривой образования $\bar{n} = f(p[L])$, находят ступенчатые или общие константы образования (K_1, K_2, \dots, K_N или $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N$, соответственно). Функция образования

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} \beta_n [L]^n}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n [L]^n} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} \beta_n [L]^n}{\sum_{n=1}^{n=N} \beta_n [L]^n} \quad (\text{при } \beta_0 = 1)$$

представляется в виде

$$\sum_{n=0}^{n=N} (\bar{n} - n) [L]^n \beta_n = 0. \quad (18.2)$$

Каждой точке кривой образования отвечает уравнение 18.2, в котором содержится N неизвестных $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N$. Тогда для N точек имеем N линейных уравнений, достаточных для определения N констант, причем система уравнений может быть представлена в виде детерминанта:

$$|D| = \begin{vmatrix} (\bar{n}_1 - 1)[L_1] & \dots & (\bar{n}_N - 1)[L_1]^N \\ \dots & \dots & \dots \\ (\bar{n}_1 - 1)[L_N] & \dots & (\bar{n}_N - 1)[L_N]^N \end{vmatrix} \neq 0 \quad (18.3)$$

Понятно, что решение однозначно лишь в том случае, когда значения столбцов детерминанта не равны нулю и не равны между собой. Из-за трудоемкости часто (особенно до 1980-х гг.) пользовались приближенными методами.

Методы расчета констант изложены во многих пособиях (краткий перечень приведен в теме 7 и приложении. Математические программы, используемые для расчета констант кратко упомянуты в теме 7 и на с. 742—745).

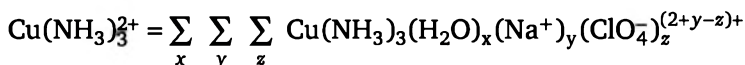
Здесь же отметим важную особенность исследования равновесий в растворах — это трудность (а иногда и невозможность) установления числа молекул растворителя, вошедших в состав комплекса, в особенности «протонов»¹.

¹ Широко используемый жаргон. Имеется в виду гидратированный ион H^+ .

Так, возникают затруднения при изучении однозарядных ионов BO_2^- , H_2BO_3^- или $\text{B}(\text{OH})_4^-$ в водных растворах по данным измерения электропроводности или электронной спектроскопии. Здесь может помочь метод спектроскопии СКР, правда, при наличии достаточно концентрированных растворов.

Разбавление, особенно сильное, очевидно, может изменить состав существующих в растворе ионов и дезавуировать выводы, сделанные по СКР. Впрочем, с этой трудностью приходится сталкиваться очень часто, так как вполне обычными оказываются ситуации, когда свойства образующихся комплексов ограничивают число возможных методов исследования. Например, свойство парамагнетика для комплекса сразу исключает из списка возможных такой мощный метод, как ядерный магнитный резонанс. Поэтому обычно применяют вероятностные формулы, которые иногда (впрочем, довольно редко) могут быть подтверждены структурными данными. В связи с этим, при исследовании растворов в состав комплексов растворитель не включают, если он прямо не сказывается на виде, например, спектров поглощения — не изменяет симметрию системы.

Аналогично обстоит дело и с многими другими ионами, присутствие которых в растворе нельзя исключить. Еще в начале 1960-х гг. обсуждался вопрос о включении ионов Na^+ и ClO_4^- в состав комплексов в том случае, когда для получения необходимой ионной силы применяют NaClO_4 . Тогда же на примере системы $\text{Cu}^{2+}/\text{NH}_3$ при образовании иона $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ предлагалось учитывать содержание воды, а также ионов Na^+ и ClO_4^- , а формулу комплексного иона записывать следующим образом:



Отметим, что до сих пор остается неясным, каким образом учитывать молекулы H_2O и ионы ClO_4^- : то ли как лиганды первой координационной сферы, то ли как составные части ассоциата во внешней сфере. Мы склоняемся ко второму варианту.

Ответ на вопрос об участии анионов среды в комплексообразовании, хотя и косвенный, в принципе, можно получить при изучении влияния солевой среды разных типов на расчетные константы равновесия.

Их независимость от применяемой среды может свидетельствовать об отсутствии координации анионов среды, впрочем, как и катионов. Иначе говоря, выводы, которые можно сделать о комплексообразовании и соответствующих константах, ограничены.

В растворе почти всегда происходит диссоциация или ассоциация частиц. В то же время, эффекты сольватации трудно фиксировать. Лишь в отдельных случаях спектроскопические и некоторые другие

методы позволяют получить скудные сведения об эффективном КЧ атома в растворе.

Среднее время жизни иона в растворе может изменяться от величины, соизмеримой с периодом одного колебания системы ион — молекула воды (10^{-11} с), как для катионов щелочных металлов, до 10^5 — 10^6 с для кинетически инертных ионов типа $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Правда, структурных данных для существующих в растворах комплексов мало, а основным источником сведений об их строении служат результаты рентгеновских дифракционных экспериментов (правда, для растворов с концентрацией > 1 — 5 моль/л).

Далее, лабильные комплексы, как единая связанная система, в жидких средах существуют ненамного дольше, чем длится одно неупругое столкновение между частицами растворенного вещества и растворителя, в особенности, если происходит быстрый обмен молекулами между внутренней координационной сферой и растворителем, в связи с чем понятие КЧ теряет смысл. Так называемые «числа гидратации» в лучшем случае соответствуют среднему числу молекул воды, находящихся вблизи данной частицы. Лишь в очень немногих случаях удастся определить гидратный состав аква-комплексов, существующих в растворах.

Например, для соответствующих аква-ионов лантанидов прямым рентгеноструктурным исследованием концентрированных растворов было показано вхождение во внутреннюю сферу от 8 до 9 молекул воды в зависимости от размера иона лантанида (чем он больше, чем больше КЧ). По данным ЭПР (на примере аквоиона гадолиния¹) оказалось, что и для более разбавленных растворов этот вывод справедлив, причем возможна динамика координационного полиэдра при $\text{pH} \sim 1$.

Традиционно считается, что при исследовании конкретной системы должны соблюдаться следующие условия:

- необходимо работать при постоянной и высокой ионной силе, чтобы коэффициенты активности оставались постоянными;
- применяемый метод должен обеспечивать максимально возможную точность измерений;
- все эксперименты должны проводиться в максимально широкой области концентраций.

Вопрос о соблюдении этих условий обсуждался неоднократно, в частности, еще Ф. и Т. Россотти (1960-е гг.), учитывался он также и при составлении базы данных по константам устойчивости, упомянутой в теме 4. Основной вопрос здесь — корректность истолкования полученных результатов.

Еще Г. Шлефер (1964) приводил пример неверной интерпретации измерений электропроводности и криоскопии при определе-

¹ Киселев Ю. М., Кокшаров Ю. А. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 1284.

нии констант диссоциации сильных кислот и солей (например, HCl и KCl). Оказалось, что эти данные отражают не столько процесс образования молекул HCl и KCl , сколько эффект электростатического взаимодействия между ионами.

Если Л. Силлен (в 1950-е гг.) лишь мечтал о методе, позволяющем обнаруживать отдельные типы комплексов при их совместном присутствии, то в настоящее время известно как минимум три метода, которые во многих случаях применимы для этой цели, это: ЯМР, ЭПР и СКР¹. Методом ЯМР, в принципе, может достаточно успешно детектироваться серия различных диамагнитных комплексов, присутствующих в растворе.

Современные варианты технического обеспечения метода СКР (с фурье-преобразованием) позволяют изучать даже интенсивно окрашенные растворы. Этот метод для растворов начал развиваться достаточно давно.

Например, еще в 1970-е гг. Гриффит и соавт.² получили и интерпретировали СКР растворов различных тетраоксоионов — перманганатов, хроматов и т. д. Уже в 1990-е гг. этим методом удалось зафиксировать и интерпретировать, к примеру, спектры темно-синих растворов биядерных гидроксокомплексов платины, содержащих супероксо-группировки³.

Метод ЭПР также достаточно давно применяется для установления строения присутствующих в растворе парамагнитных координационных соединений.

Его возможности для этих целей серьезно расширились после разработки теории ЭПР для низкоспиновой d^5 -электронной конфигурации (в рамках теории поля лигандов, 1996) и создания программы ЭПР- d^5 , которая позволяет рассчитывать магниторезонансные параметры каждого комплекса в смеси по крайней мере из трех комплексов. Это проиллюстрировано в работе П. Н. Комозина и др.⁴ на примере интерпретации трех ромбических супероксокомплексов Pt(IV) , образующихся при окислении различными реагентами соответствующих гидроксокомплексов в щелочных средах и находящихся в смеси с разным мольным соотношением в зависимости от «щелочности» раствора⁵.

¹ Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М. : Мир, 1991; Стенсел Дж. Спектроскопия комбинационного рассеяния в катализе. М. : Мир, 1994.

² Gonzalez-Vilchez F., Griffith W. P. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972. P. 1416.

³ Панкратов Д. А., Соколов В. Б., Киселев Ю. М. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. С. 1388.

⁴ Комозин П. Н., Панкратов Д. А., Киселев Ю. М. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. С. 2050.

⁵ Там же был зафиксирован интересный факт влияния изотопии металла на число линий в спектре за счет сверхтонкого взаимодействия (СТВ).

Подробное перечисление возможных методов и их комбинаций здесь мы не приводим из-за невозможности охвата всех типов существующих и планирующихся к синтезу комплексов и в связи с этим неконкретностью. Тем более что в оборот исследователей постоянно вводится громадное число необычных лигандов, требующих специфических подходов и методик распознавания. Тем не менее, из этого не следует, что классификация известных методов невозможна. Описано два способа классификации методов исследования. Первый — это дифференциация всех возможных методов на *прямые* и *косвенные*. Правда, все зависит от понимания сути этих терминов. Г. Шлефер предлагает следующую трактовку терминов.

«В *прямых* методах измеренные величины подставляются в систему уравнений, пригодных для данного метода. Из этих уравнений находят затем искомые величины, характеризующие исследуемую систему, — число лигандов и константы устойчивости имеющихся в растворе комплексов. При *косвенных* методах данные измерений пытаются истолковать на основании гипотетических уравнений реакций. Если это удастся — значит, предполагаемые уравнения реальны... *резкой границы между прямыми и косвенными методами нет*».

В другом варианте классификации Шлефер (с отсылкой к Силлену) предлагает проводить разбиение методов на следующие три группы, в которых:

1) измеряются концентрации компонентов, участвующих в комплексообразовании (электрохимические методы, включая измерение ЭДС, вольтамперометрию, кулонометрию, полярографию и т. п., по которым можно найти концентрации ионов M^{n+} , H^+ и некоторых лигандов);

2) определяются суммарные концентрации всех присутствующих частиц (криоскопия, эбулиоскопия), а также

3) находят функцию от $\sum_i u_i c_i$ (где u_i — индивидуальная константа, а c_i — концентрация i -той частицы) (методы спектрофотометрии, люминесценции, электропроводности, статической магнитной восприимчивости).

На наш взгляд, для исследования комплексов в растворах вообще отсутствуют прямые методы в том смысле, что о составе существующих там химических частиц мы судим все же по косвенным данным — по константам, вычисленным по МНК на основании какой-то модели, по характеристикам, относящимся, по большому счету, к тому или иному фрагменту комплекса, по симметрии системы, найденной на спектроскопическом основании и т. д.

Поэтому первый вариант классификации представляется непригодным. Второй же вариант не перспективен, поскольку группировка применяемых методов в каждом конкретном случае может

меняться в зависимости от разных обстоятельств. Далее, расчет констант устойчивости в большинстве случаев не проводят, так как задача количественного исследования растворных систем обычно не ставится. Это касается в том числе и всех металлоорганических координационных соединений.

Из растворов просто выделяют твердые соединения, с которыми в дальнейшем и работают.

18.4. Методические особенности исследования твердых комплексов

Чтобы судить об индивидуальности твердых комплексных соединений, необходимо помимо общего состава, который обычно определяется с помощью методов химического анализа, знать еще и строение внутренней координационной сферы. Отметим, что химическая формула комплекса редко позволяет определить форму координационного полиэдра и КЧ.

Даже в случае «простых», бинарных соединений это сложно. Например, возьмем соединение состава CeF_4 . Этот тетрафторид кристаллизуется в структурном типе UF_4 (рис. 18.1), координационный полиэдр которого представляет собой архимедову антипризму, а КЧ_У 8. Стехиометрический коэффициент при атоме фтора и КЧ численно не совпадают. Это и понятно, т. к. *формула отражает лишь молярное соотношение компонентов, но никак не внутреннее строение соединения.*

В то же время расположение частиц в ионном агрегате можно грубо оценить по составу соединения (опираясь на выбранную пространственную группу с ее набором элементов симметрии и с учетом правила электронейтральности элементарной ячейки), а также опираясь на известное правило *соотношения радиусов* (оно позволяет оценить нижний предел соотношения между радиусами центрального атома и атомов ближнего окружения для данного координационного полиэдра). Заметим, однако, что полученные выводы могут отличаться от реальности, так как катионы малого радиуса часто сохраняют высокое КЧ даже тогда, когда соотношение между радиусами оказывается меньше нижнего предела значений для данного КЧ.

Наиболее привычным в настоящее время является прием, связанный с выращиванием монокристаллов (из раствора, расплава, газовой фазы) изучаемого соединения с последующим его дифракционным исследованием. Однако важно, что из жидкой фазы (раствора, расплава) растут только наиболее устойчивые соединения и состав «маточной» фазы может не отвечать составу выросшего монокристалла. Особенное значение имеет это заключение при из-

учении реакций в растворах, в которых существует обычно сложная система равновесий, включающая несколько различных по составу и строению комплексов (это в особенности справедливо для больших по размеру центральных атомов — лантанидов, актинидов). Эффект связывают с сильным решеточным взаимодействием в твердом теле, когда стабилизируются структуры, не сохраняющиеся в жидкой фазе. Два теперь уже классических примера:

- КЧ In в кристалле $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ составляет 5, а в жидком и газообразном состоянии равно 3;

- в твердых CsTaF_6 , K_2TaF_7 и Na_3TaF_8 КЧ Ta составляет соответственно 6, 7 и 8, хотя в растворе в безводном HF существуют только анионы TaF_6^- и TaF_7^{2-} .

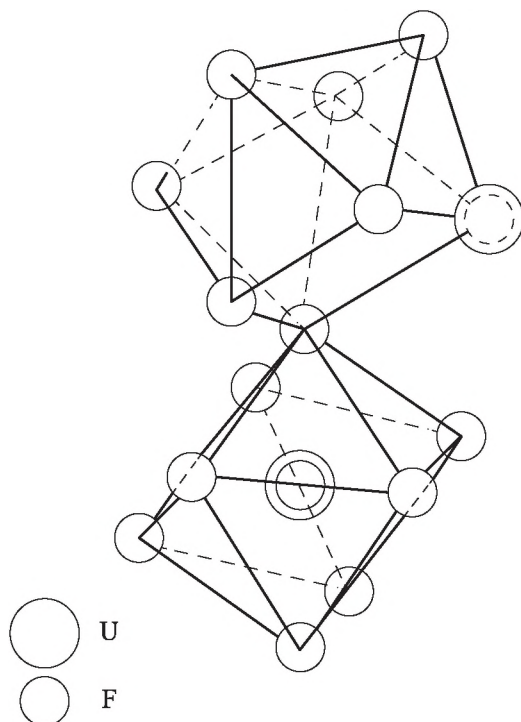


Рис. 18.1. Координационные полиэдры в структуре типа UF_4

Поэтому наличие монокристалльного исследования комплекса — лишь одна сторона любого исследования, так как из этого еще не следует, что мы знаем состав и симметрию комплекса в жидкой фазе.

¹ Большая работа по изучению фторидных комплексов ниобия и тантала была проведена Ю. А. Буслаевым и соавт. в 1970—80-е гг. Исследование фторниобатов и танталатов явилось предметом его докторской диссертации в 1979 г.

Известны случаи, когда при помещении в раствор порошка твердого комплекса (например, с целью роста соответствующих кристаллов), для которого известна структура, происходит изменение КЧ за счет внедрения во внутреннюю сферу молекул растворителя либо продуктов сольволиза с соответствующим перераспределением (или без такового) частиц внутри координационного полиэдра и изменением КЧ.

Так, для иона $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$, у которого в твердом состоянии КЧ $\text{Mo} = 8$, в водном растворе за счет сольватации КЧ Mo растет до 9 или даже 10. В комплексах с низким КЧ центрального атома в твердой или газовой фазе при переведении их в координирующий растворитель часто КЧ металла увеличивается, хотя в огромном большинстве случаев возникают проблемы с доказательством этого эффекта (в некоторых случаях это очевидно, как для HgCl_2 , HgI_2 и т. п.).

Особенно сложная для предсказания координационного полиэдра ситуация возникает в том случае, когда имеется разветвленный лиганд, в состав которого входят несколько донорных атомов, как например в комплексонатах: полидентатный лиганд может использовать не все свои донорные атомы для образования связей.

Описан пример такого эффекта. Так, для комплексов типа CrX_3Q (X = галоген, $\text{Q} = [o\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4]_3\text{P}$) хром(III), скорее всего, имеет КЧ не 7, а 6, так как связан только с тремя из четырех донорных атомов фосфина.

Далее, для достижения минимума энергии электростатического взаимодействия может оказаться необходимым искажение правильного координационного полиэдра (Белов Н. В., 1960), как, например, в бадделеите ZrO_2 (КЧ 7) или в V_2O_5 (КЧ 5). Особенностью кристаллического состояния является то, что кристаллическая решетка — пространственно протяженна. Поэтому, несмотря на то, что для иона с КЧ 8 энергетически наиболее выгодным является расположение лигандов в вершинах квадратной антипризмы, в кристалле более устойчива кубическая координация.

Еще один интересный пример — это ион ZrF_7^{2-} . Для него точечная группа симметрии — D_{5h} , т. е. координационный полиэдр — пентагональная бипирамида. Однако для кристаллов пятерная симметрия запрещена. Поэтому кристаллический гептафторцирконат аммония кристаллизуется в кубической системе, а пентагонально-бипирамидальные ионы располагаются в ней статистически, т. е. так, чтобы отсутствовала ось симметрии пятого порядка. Таким образом, устойчивость отдельного координационного полиэдра «приносится в жертву интересам всей решетки в целом».

Обращаем внимание на то, что продолжают развиваться и способы нахождения структуры вещества по данным рентгенографии порошка¹, требующие проведения прецизионного рентгеновского эксперимента.

¹ См., например, широко используемый комплекс программ Shell8.

Первые впечатляющие результаты по применению порошковой рентгенографии в структурных целях для достаточно сложных соединений были получены еще в 1930-е гг., когда Л. Полинг по ним предложил структуру $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ (в ней предполагалось наличие пентагонально-бипирамидальных фрагментов $\langle \text{ZrF}_7 \rangle$), а В. Захариазен описал структуру UF_4 (в рамках Манхеттенского проекта). Обращаем внимание именно на эти результаты, так как в этих случаях, с одной стороны, они впоследствии были многократно подтверждены, в том числе и по данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов, а с другой стороны, это были первые опыты структурного описания весьма сложных объектов. Отметим, что успеха при порошковом исследовании проще всего достичь тогда, когда все атомы в структуре расположены в частных позициях, т. е. на элементах симметрии (Порай-Кошиц М. А., 1956). Примером здесь могут служить, например, работы, в которых рассматриваются структуры Cs_2CeCl_6 или $\text{M}^{\text{I}}\text{AuF}_6$ ¹.

В то же время, как правило, из-за сложности строения твердых неорганических объектов рентгенографические порошковые данные позволяют получить все же ограниченную информацию, чаще всего заключающуюся в обнаружении эффекта изоморфности изучаемого объекта и известного соединения. В случае «порошкового» исследования комплексов с органическими лигандами возникают особые сложности, не позволяющие в большом числе случаев проводить даже качественный рентгенофазовый анализ по стандартным методикам.

Таким образом, имеются определенные трудности при идентификации комплексных соединений с различными лигандами и при интерпретации их строения. Отметим, что предыдущее обсуждение не касается вопроса об установлении состояний окисления комплексообразователей, являющихся основой всех известных комплексных соединений. Поэтому вопрос о способах определения основного свойства комплексообразователей — состояния окисления требует специального рассмотрения.

18.5. Методы определения состояний окисления центрального иона²

Вопрос о методах определения состояний окисления центрального иона для координационной химии является весьма важным, так как от этой величины зависят главные свойства комплексов.

¹ Брандт А., Киселев Ю. М., Мартыненко Л. И. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. С. 2806; Попов А. И., Вальковский М. А., Киселев Ю. М. и др. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. С. 1902.

² Киселев Ю. М. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. N. 12. С. 2010—2019.

В литературе время от времени появляются статьи, в которых:

- декларируется наличие в соединениях элементов в той или иной валентной форме (\equiv состояния окисления);
- сообщается о синтезе и свойствах веществ с необычными или даже новыми состояниями окисления металлов.

Заметим, что необычные свойства веществ часто связывают именно с наличием в них элементов в неких необычных же состояниях окисления; это касается даже сверхпроводимости.

В связи со сказанным представляется полезным на серии примеров, обсуждавшихся преимущественно в последние годы, проиллюстрировать экспериментальный аспект проблемы установления состояния окисления. Напомним только, что конкретные электронные свойства атомов, о которых можно судить по данным физических методов исследования, являются *следствием* наличия для этих атомов того или иного состояния окисления.

Охарактеризуем экспериментальные химические и физические методы, приемлемые для установления валентной формы элементов, прежде всего *d*- и *f*-переходных. Заметим при этом, что существуют *прямые* и *косвенные* методы установления этой формы. К числу первых относим те, которые позволяют решить прямую же задачу устойчивости, как правило, это химические методы исследования, а к числу косвенных — те, в которых о состоянии окисления судят по данным установленных корреляций между состояниями окисления и наблюдаемым параметром (как правило, это физические методы исследования).

18.5.1. Химические методы

К числу прямых методов идентификации валентной формы отнесем оксидиметрические и электрохимические способы, которые дают информацию о редокс-реакциях изучаемых объектов (см. также материал темы 13).

Оксидиметрические методики рассматриваются в аналитической химии¹. Поэтому здесь они подробно не обсуждаются.

Весьма удобными являются способы анализа, основанные на одноэлектронных переходах типа $I^- \rightarrow 1/2 I_2$, $Ce^{III} \rightarrow Ce^{IV}$, а также на процессах, описываемых известными числами эквивалентов, типа $MnO_4^- \rightarrow Mn^{II}$, $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{III}$ и т. д. Из перечисленных наиболее популярны иодометрические методики в связи с простотой, доступностью и универсальностью, т. е. возможностью применения к разнообразным системам.

Действительно, относительно недавно было рассмотрено применение иодометрического способа анализа по отношению к фтори-

¹ См., например, книги серии «Аналитическая химия элементов», издававшиеся отечественной Академией наук с 1950-х гг.

дам — окислителям, включающим производные *d*- и *f*-переходных элементов¹ и соединениям платины². Указанные фториды по способности к взаимодействию с растворами иодистого калия классифицировали:

- на вещества, нерастворимые в растворах KI, но способные достаточно быстро выделять из них иод (Ln^{IV} , LnF_4 , Cs_3LnF_7 ...);
- вещества, растворимые в KI и выделяющие стехиометрическое количество иода (XeF_2 , AgF_3 ...);
- вещества, растворимые в KI, но выделяющие одновременно с иодом еще и кислород (AgF_2 , AgF_3 , AgF_4^- , AuF_6^- , XeF_4 , XeF_{10});
- вещества, нерастворимые в KI, но способные растворяться и выделять иод из смесей, например содержащих HCl , KI , H_3BO_3 , AlCl_3 (это: LnF_4 , MnF_6^{2-} , NiF_6^{2-} , CoF_6^{3-} , CuF_3^- , CuF_4^{2-} ...).

Предложены соответствующие приемы и методики анализа, причем удалось проанализировать достаточно широкий круг объектов, это: фториды Ln^{IV} , Cu^{II} , III , Ag^{II} , III , V , Au^{V} , Ni^{III} , IV , Mn^{III} , IV , Co^{III} , Fe^{III} , IV , Cl^{III} , Br^{III} , V , Xe^{II} , IV , VI и т. д. Иодометрическим методом пользовались и при анализе щелочных растворов производных железа в высших состояниях окисления (Fe^{IV} , Fe^{VI})³, причем в этой работе иодометрически определяли не только состояния окисления железа, но и концентрацию этого металла в растворе.

Ключевым при использовании оксидиметрических и, в частности, иодометрических методик является установление конечного состояния после титрования.

Так, эксперименты с соединениями платины, например, показали, что при титровании иодидных комплексов конечным является состояние $\text{Pt}^{2,3+}$ ⁴, что не мешает проведению анализа.

Пожалуй, основным недостатком оксидиметрических методик (включая и иодометрические) является отсутствие селективности. Это определяет необходимость проведения специальных исследований по установлению причины наблюдаемых редокс-превращений.

Например, при анализе щелочных растворов железа в высших состояниях окисления дополнительное изучение этих растворов мессбауэровским методом показало, что иодометрические данные относятся именно к валентным переходам железа.

¹ Киселев Ю. М., Попов А. И., Фадеева Н. Е. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. С. 465.

² Киселев Ю. М., Панкратов Д. А. // Вестник Моск. ун-та., сер. хим. 1995. Т. 36. С. 51.

³ Киселев Ю. М., Копелев Н. С., Перфильев Ю. Д. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. С. 2982.

⁴ Дробное число здесь связано с механизмом взаимодействия в системе $\langle \text{Pt}^{\text{IV}} \rangle - \langle \text{Pt}^{\text{II}} \rangle - \langle \text{I}^- \rangle - \langle \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rangle - \langle \text{SnO}_4^{4-} \rangle$, т. е. имеется смесь инертных комплексов Pt^{IV} , которые в условиях титрования не успевают преобразоваться в соединения Pt^{II} .

Примерно то же можно сказать и об электрохимических способах — полярографическом и кулонометрическом. Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) в комбинации с кулонометрией, например, является удобным способом определения числа г-эков. в комплексах металлов.

Например, на ЦВА-кривых¹ восстановления окисленных электрохимически или с помощью озона гидроксокомплексов Ir^{IV} ² имеются три обратимые и одноэлектронные волны, приписываемые валентным переходам $\text{Ir}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Ir}^{\text{V}} \rightarrow \text{Ir}^{\text{IV}}$ и восстановлению кислорода. Электрохимические определения применимы не только к растворным системам, но и к расплавам. Подобные методики использовались В. С. Волковым и соавт., а позднее С. А. Кузнецовым³ для выяснения природы процессов, происходящих в солевых расплавах, а также для установления условий стабилизации в них высших состояний окисления переходных элементов. Это свидетельствует о широкой области применения этих методов.

Важность использования методик, позволяющих при анализе опереться на окислительно-восстановительные свойства вещества, видна из следующего примера.

В работе одного из видных немецких химиков В. Клемма был описан синтез $\text{M}_2\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ag}, \text{Au}$), приведены результаты химического анализа на общее содержание фтора в образцах, а также магнитные свойства. Однако последующие более подробные рентгенофазовый анализ и химико-аналитические исследования (Р. Хоппе) показали, что полученные препараты представляют собой смеси $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_4$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Ag}, \text{Au}$), $\text{M}^{\text{I}}\text{ClF}_4$ и $\text{M}^{\text{I}}\text{HF}_2$. Неприменение методик редоксметрии привело к общей ошибке.

Таким образом, прямые химические методы определения состояний окисления эффективны, но только при комплексном исследовании, когда не ограничиваются лишь химическими способами идентификации валентных форм, но и привлекают физические методы.

18.5.2. Физические методы идентификации состояний окисления

Прежде чем рассматривать применение физических методов исследования для идентификации состояний окисления в химических соединениях, отметим, что большинство этих методов позволяет получать информацию об электронных состояниях центральных атомов комплексных соединений. Последнее зависит от множества факторов, причем для металлов в одном и том же состоянии окисления могут существовать разные валентные состояния (например,

¹ Mabbott G. A. // J. Chem. Educ. 1983. V. 60. P. 697.

² Езерская Н. А., Киселева И. Н. // Коорд. химия. 1990. Т. 110. С. 714.

³ Кузнецов С. А., Стангрит П. Т. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. С. 2702.

высоко- или низкоспиновые). Поэтому для ответа на вопрос о валентной форме необходимо, чтобы были известны:

- корреляции между состоянием окисления и наблюдаемым параметром;
- причины искажения этих корреляций, если отклонения от таковых имеют место или ожидаются.

Так, известно, что для переходных металлов число внешних электронов, изъятых из электронной конфигурации свободного атома, часто отвечает состоянию окисления этого элемента. Также имеет место прямое соответствие между числом г-экв. окислителя (восстановителя), затраченных в оксидиметрическом титровании, и числом *d*- (или *f*-) электронов в соответствующей электронной оболочке иона (ряд важных закономерностей описан В. И. Нефедовым)¹.

Традиционными для целей идентификации состояний окисления являются следующие физические методы:

- *магнетохимия* (преимущественно в варианте статической магнитной восприимчивости);
- *электронный парамагнитный резонанс* (для парамагнитных ионов в диамагнитных твердых матрицах и замороженных растворах);
- *мессбауэровская спектроскопия*;
- *электронная спектроскопия* (в вариантах эмиссионном, абсорбционном, диффузного отражения, магнитного кругового дихроизма и т. д.);
- *рентгеновская эмиссионная или абсорбционная спектроскопия*, а также *рентгеноэлектронная спектроскопия*;
- *рентгеноструктурный анализ* (по монокристаллу и (или) порошку);
- *колебательная спектроскопия* (ИК и спектроскопия КР).

Практические аспекты идентификации состояния окисления перечисленными методами в существенной мере определяются свойствами валентных состояний центрального атома комплексных соединений.

Магнитные свойства. Магнитное поведение вещества обусловлено различными причинами. С точки зрения определения состояния окисления важным представляется парамагнитное состояние², так как оно может указывать на наличие или отсутствие в центральном атоме комплексных соединений определенного числа неспаренных электронов, а это число часто коррелирует с числом *n*

¹ Нефедов В. И. Применение рентгеноэлектронной спектроскопии в химии. М. : ВИНТИ, 1973; Валентные уровни химических соединений. М. : ВИНТИ. 1978; Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М. : Химия. 1984.

² Калинин В. Т., Ракитин Ю. В. Введение в магнетохимию. Статическая магнитная восприимчивость. М. : Наука, 1980; Карлин Р. Магнетохимия / пер. под ред. В. В. Зеленцова. М. : Мир, 1989.

в d^n или f^{n-1} электронных конфигурациях иона металла: отклонения от расчетных с этой точки зрения значений μ_B обусловлены отличием реальной заселенности d - или f -состояний от формальных, задаваемых числом n .

Это может быть связано с:

- действием эффектов поля лигандов;
- делокализацией электронов;
- спин-орбитальным взаимодействием;
- вкладом в суммарный магнитный момент температурно независимого парамагнетизма и др.

Иллюстрацией действия поля лигандов является эффект подавления орбитального углового момента в поле лигандов, т. е. близость к нулю орбитальной составляющей μ_B или примерное равенство экспериментальных значений μ_B чисто спиновым для $3d$ -ионов.

Другие факторы, влияющие на магнетизм, мы не затрагиваем, так как в любом случае необходимо подробное исследование магнитных свойств изучаемых объектов. Обратим внимание на важное обстоятельство, справедливое, впрочем, для всех методов исследования: значение имеет только наличие информации, позитивно отвечающее на поставленный вопрос. В противном случае требуется дополнительное изучение соединения, желательно другими методами.

При изучении веществ *методом статической магнитной восприимчивости* парамагнетизм Кюри — Вейсса дает непосредственные основания для выводов о числе n в электронной конфигурации иона и, следовательно, о состоянии окисления иона металла в преимущественно ионных соединениях.

Так, к парамагнетикам, подчиняющимся закону Кюри — Вейсса, относятся, например, феррат натрия состава $\text{Na}_2\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_3$ ($\mu_{\text{эфф}} = 4,62 \mu_B$ при 300 K), тетрафториды $\text{Pr}^{\text{IV}}\text{F}_4$ и $\text{Tb}^{\text{IV}}\text{F}_4$ — для них $\mu_{\text{эфф}}$ 2,47 и 7,90 μ_B , соответственно. При первом получении $\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_3$ для него зафиксирован магнитный момент $\mu_{\text{эфф}} = 1,15 (5) \mu_B$, причем этот парамагнетик подчиняется закону Кюри — Вейсса. Этот результат необычен тем, что для конфигурации d^8 иона Ag^{III} парамагнетизм трудно ожидать. Препарат, скорее всего, загрязнен $\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}_2$ (d^9), который, как было показано позднее другими авторами, обычно сопровождает получение AgF_3 .

¹ d^n — в первую очередь классификационные термины, характеризующие, к примеру, тип диаграммы Танабе — Сугано при интерпретации электронных спектров; говоря про наличие таких конфигураций в комплексах мы имеем в виду представления теории кристаллического поля, принимая которые следует принять и наличие несвязывающих d -состояний, т. е. ионную модель вещества. В действительности реальные заселенности d -состояний отличаются от указанных из-за наличия эффектов ковалентности.

Фиксация диамагнетизма может означать отсутствие в атомах металлов неспаренных электронов. Так, это свойство наблюдается для $M^I Ag^{III} F_4$; диамагнетизм возможен при конфигурации $Ag d^8$ и симметрии полиэдра D_{4h} (квадратная координация обнаружена по данным рентгенографии порошка и подтверждена методами колебательной спектроскопии).

Использование для идентификации состояния окисления *метода электронного парамагнитного резонанса* сопряжено с рядом его особенностей. Метод заключается в том, что атомы, ионы и молекулы, имеющие неспаренные электроны, при определенных условиях могут поглощать радиочастотное излучение. Энергетические уровни свободного иона способны расщепляться при взаимодействии спиновых моментов неспаренных электронов с магнитным полем за счет электронного эффекта Зеемана. Теория ЭПР для различных электронных конфигураций d^n, f^n , в общем, разработана и наличие сигнала в спектре можно естественно связать с числом n , которое, в свою очередь, как сказано выше, коррелирует со состоянием окисления.

На вид спектра влияют:

- величины резонансного поля;
- g -факторы;
- константы сверхтонкого взаимодействия.

Эти параметры зависят от факторов, обусловленных:

- симметрией;
- анизотропией поля;
- электрон-фононным взаимодействием;
- спин-орбитальным взаимодействием.

Например, методом ЭПР характеризовали соединения Rh, существующие в щелочных растворах после их обработки разными окислителями¹. Показано, что в щелочных растворах $[Rh(OH)_6]^{3-}$ при действии сильных окислителей (BrO^- , ClO^- , $S_2O_8^{2-}$, O_3) и в условиях электрохимического окисления существует сложная система равновесий, в которой участвует несколько комплексов. Реализуется схема: $[Rh(OH)_6]^{3-} \rightarrow [Rh(OH)_6]^{2-}$ (I) + $[(HO)_4Rh(\mu-OH)_2Rh(OH)_4]^{3-}$ (II) + III $\rightarrow [(HO)_5Rh(\mu-O_2)Rh(OH)_5]^{5-}$ (IV) + V \rightarrow VI $\rightarrow [RhO_2(OH)_4]^{2-}$ (VII). Предложено строение четырех из них (I, II, IV, VII) (комплексам, обозначенным цифрами VI и VII соответствуют состояния окисления +5 и +6). Впоследствии тем же методом ЭПР было показано, что последние комплексы стабилизируются в матрицах фторидов щелочных металлов, причем комплекс $Rh(V)$ способен к диспропорционированию².

¹ Долженко В. Д., Комозин П. Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. С. 783; Киселев Ю. М., Долженко В. Д., Комозин П. Н. // Доклады АН. 2000. Т. 370. С. 341.

² Koksharov Yu. A., Dolgenko V. D., et al. // Mendeleev Communic. 2004. № 2. P. 53, 56.

Электронная спектроскопия. Максимумы полос поглощения, наблюдаемые в спектрах поглощения, диффузного отражения, кругового дихроизма, фото- и рентгеноэлектронных спектрах и т. п., прямо отвечают разности энергий уровней (полос) между которыми происходит излучательный переход. Различаются только способы возбуждения и регистрации спектра.

Решение *обратной спектроскопической задачи* (когда по наблюдаемым спектрам восстанавливается система энергетических уровней и геометрия молекулы) является сложной проблемой, а, тем более, если при этом делается вывод о состоянии окисления центрального атома. Здесь необходимо не только найти модель, адекватно отражающую опытные данные, но и знать корреляции между электронным строением и валентностью, так как *валентность — параметр не спектроскопический*.

В принципе электронная спектроскопия дает информацию об электронном строении комплекса определенной симметрии, причем вопрос о симметрии является ключевым, так как она определяет расщепление вырожденных состояний, порядок следования энергетических уровней и задает интерпретацию электронных переходов. В настоящее время известны многочисленные правила и приемы расчета спектров для объектов, имеющих различную симметрию и разные наборы элементов симметрии. Однако такие правила позволяют делать лишь вероятностные выводы о структуре и электронном строении. Наиболее надежные результаты достигаются при подгонке наблюдаемого спектра под данные решения *прямой спектроскопической задачи* (по заданной геометрии комплекса находят электронные состояния и с учетом соответствующих правил отбора восстанавливается спектр) при условии, что геометрическое строение комплекса уже найдено с помощью одного из структурных методов (это: электронография, нейтронография, рентгенография, методы колебательной спектроскопии).

В спектроскопии часто ограничиваются фиксацией на опыте разности энергий между молекулярными орбиталями, восстанавливается не полная система уровней, а лишь ее фрагмент, участвующий в излучательных переходах. При этом в силу различных причин задача получения детальной картины электронных переходов иногда не ставится. Просто принимается, что информация о строении, полученная в рамках наиболее популярной теории — теории поля лигандов, удовлетворительно описывает реальность. Специфика соединения, в котором имеется переходный элемент в конкретном состоянии окисления, накладывает отпечаток на приемы, используемые при расшифровке спектров.

Иногда (особенно этим «грешат» химики-аналитики) ограничиваются наблюдением специфичной для данного типа соединений

полосы в электронном спектре, используются эти данные, к примеру, в спектрофотометрическом анализе и этим ограничиваются.

Электронные спектры соединений РЗЭ и соответствующих ионов обусловлены переходами между штарковскими компонентами термов $4f$ -конфигурации и характеризуются большим числом линий. При размещении Ln^{III} в различном лигандном окружении параметры кулоновского и спин-орбитального взаимодействия изменяются относительно слабо. Следствием этого является небольшое изменение положения центра тяжести спектральных полос по сравнению с расщеплением мультиплетов свободных ионов. Методы расчета рассматриваемых спектров разработаны (Кустов Г. Н. и др.) в связи с использованием спектральных переходов ионов РЗЭ в лазерах. Электронная спектроскопия оказывается полезной для тех случаев, когда магнетохимия не позволяет ответить на вопрос об электронной конфигурации и, следовательно, состоянии окисления иона. Это касается, например, диспрозия или неодима, трех- и четырехвалентные состояния которых по магнитным измерениям различаются с трудом.

Так, изучены (Asprey L. B., Varga L., 1967) спектры флуоресценции $\text{Cs}_3\text{Dy}^{\text{IV}}\text{F}_7$. Наиболее интенсивна полоса при 4120 см^{-1} (${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^7\text{F}_4$), тогда как все остальные линии спектра в области $2500\text{—}13000\text{ см}^{-1}$ примерно равны по величине. Основное состояние иона Dy^{4+} — ${}^7\text{F}_{10}$. Ожидаемые для переходов ${}^7\text{F}_i \rightarrow {}^7\text{F}_6$ полосы поглощения наблюдаются и согласуются с расчетными, а кроме того проявляется еще два интенсивных перехода ($19\,050\text{ см}^{-1}$; $I/I_0 = 100$, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ и $15\,870\text{ см}^{-1}$; ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$) между резонансными состояниями ${}^5\text{D}_4$ и компонентами мультиплета ${}^7\text{F}$, обуславливающие оранжевую окраску соединения. *Вывод:* состояние окисления диспрозия +4.

Особенностью спектроскопии РЗЭ является наличие лишь небольших расщеплений кристаллического поля, обусловленных геометрией координационного полиэдра: $\sim 20\text{—}30\text{ см}^{-1}$, что на порядок ниже погрешности измерения максимумов абсорбционных полос поглощения. Это позволяет при определении состояния окисления по спектральным данным для ионов РЗЭ во многих случаях геометрию окружения рассматривать лишь как вторичный фактор.

Фотоэмиссионная спектроскопия. Фотоэмиссионные (ФЭ) данные применимы для изучения внутренних уровней атомов, резонансной интерференции между внутренними и валентными состояниями, а также для исследования валентной зоны и зоны проводимости твердого тела. При интерпретации этих результатов важен общий подход, обычно использующий локальные, кластерно-коррелированные модели.

Например, для оксидов меди модель включает энергии d и p позиций E_d и E_p , энергии кулоновского отталкивания U_d и U_p , энергии

переноса заряда U_{pd} и ширину зоны W (энергетическую диаграмму см. на рис. 18.2). Для нейтральной молекулы CuO рассматриваются состояния $\text{Cu } d^9$, $\text{O } p^6$ и $\text{Cu } d^{10}$, $\text{O } p^5$, обозначенные на рис. как $3d^9$ и $3d^{10}L$ соответственно (L — принятое обозначение дырки, локализованной на лигандах координационного полиэдра меди, а разность энергий, определяющая перенос энергии медь — лиганд, обозначена как Δ).

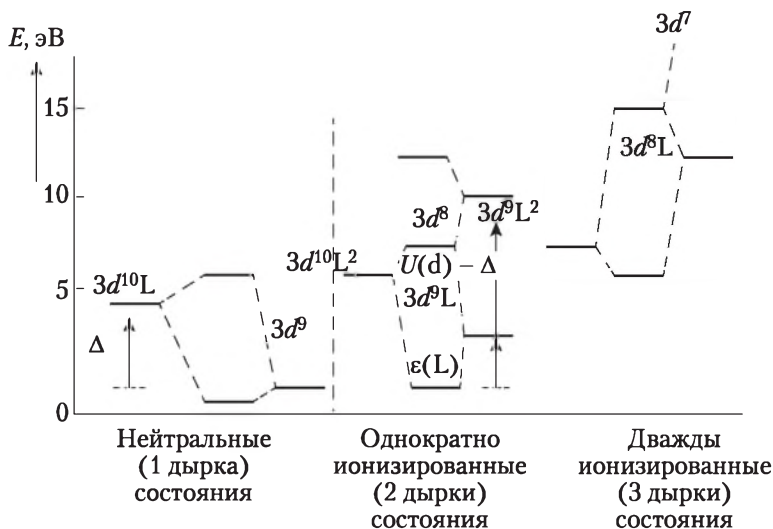


Рис. 18.2. Энергетическая диаграмма:

показаны нейтральные, однократно ионизированные и дважды ионизированные возбуждения, соответствующие одной, двум и трем дыркам в окрестности иона Cu^{2+} , которые гибридизуются с ионами O^{2-} ближнего окружения; картина справедлива при $U_d > W$

Для La_2CuO_4 (La-214) в ФЭ-спектрах $\text{Cu}2p_{3/2}$ наблюдается интенсивная полоса с максимумом при 931 эВ и более широкий спутник с центром тяжести при 942 эВ. Указанные полосы, характерные для CuO , а также для La-214 приписаны $2p3d^{10}L$ и $2p3d^9$ состояниям соответственно ($2p$ — $\text{Cu}2p_{3/2}$ дырка). Это согласуется с отсутствием пика при 942 эВ в спектре Cu_2O (Cu_2O не имеет d дырки в основном состоянии). Ширина главной линии обусловлена дисперсией дырки L , связанной с полушириной $\text{O } p$ валентной зоны, а ширина спутника при 942 эВ — влиянием мультиплетов. Состояние $2p3d^{10}L^2$ ожидается на более высокоэнергетической стороне главного пика. В связи с этим делается вывод, что в изученных образцах наличие Cu^{III} менее вероятно по сравнению с Cu^{II} или даже Cu^{I} ¹.

¹ Этот пример типичен в том смысле, что для сложных систем, когда большую роль играют эффекты ковалентности, смешивают понятия состояния окисления и эффективного заряда.

Особенностью ФЭ-спектроскопии, неважно, ультрафиолетовой или рентгеновской, является то, что она относится в большой мере к поверхности из-за короткой глубины проникновения излучения в твердое тело: для электронов она составляет 5—20 Å. Проблемы подготовки чистых поверхностей образцов обсуждались, например, Р. Баринским и В. И. Нефедовым еще в 1972 г. Тем не менее, ФЭ-спектроскопия обеспечивает простую интерпретацию спектров, так как дает данные, близко соответствующие процессам, происходящим при возбуждении отдельной дырки или электрона.

Мессбауэровская спектроскопия. В мессбауэровских экспериментах реализуется резонансное поглощение образцом мягкого γ -излучения. Энергия поглощения равна сумме $E = E_r + E_N + E_R$, где E_r — разность энергий возбужденного и основного состояния атомного ядра источника; E_N — энергия доплеровского сдвига, связанного с движением ядра-излучателя; E_R — энергия отдачи ядра¹. Для получения информативного спектра необходим подбор условий поглощения, не сопровождающихся отдачей. На опыте измеряется число импульсов поглощенного γ -излучения при сканировании энергии γ -квантов источника (за счет эффекта Доплера изменяется скорость движения источника по отношению к образцу и, соответственно, E_N). На поглощение оказывает влияние (1) электронное строение образца (электронное окружение ядра атома); (2) квадрупольное взаимодействие; (3) магнитные (сверхтонкие) взаимодействия.

Величина изомерного сдвига (δ) обусловлена электростатическим взаимодействием заряда на ядре с зарядовой плотностью s -электронов; s -орбитали сферически симметричны, причем вероятность нахождения s -электронов вблизи ядра максимальна. Поэтому максимальна и вероятность соответствующего кулоновского взаимодействия ядро — электроны. Электроны других типов на плотность s -электронов оказывают заметное влияние, поскольку p -, d -, f -орбитали возмущают s -состояния и могут способствовать экранированию плотности s -состояний. Здесь уместно вспомнить про концепцию гибридизации орбиталей, в которой образование гибридных орбиталей должно изменять плотность s -электронов на ядре. Теоретические расчеты показали, например, что уменьшение числа d -электронов в ионах железа вызывает заметное изменение плотности s -электронов, что сказывается на виде мессбауэровского спектра. Химический сдвиг — чувствительная характеристика. Снижение s -электронной плотности на ядре железа на 8 % вызывает изменение сдвига на 0,2 мм/с, что фиксируется аппаратурой вполне уверенно.

¹ Химическое применение мессбауэровской спектроскопии / ред. В. И. Гольданский, В. В. Храпов. М. : Наука, 1970.

Оставляя в стороне вопросы интерпретации спектров, учета квадрупольного и сверхтонкого взаимодействия, отметим, что известны корреляции между величинами изомерного сдвига и параметрами, характеризующими ионность связи (например, для соединений олова, золота, нептуния), а также между величинами химического сдвига и состоянием окисления (например, для соединений железа, см. рис. 15.1). Это позволяет говорить о применении мессбауэровской спектроскопии для надежной фиксации состояния окисления железа и других мессбауэровских элементов в различных объектах.

Например, для феррата натрия состава K_2FeO_4 в мессбауэровском спектре фиксируется синглетная линия с изомерным сдвигом $\delta = -0,63$ мм/с. Это соединение — парамагнетик, подчиняющийся закону Кюри — Вейсса с эффективным магнитным моментом $2,82 \mu_B$. Последнее значение свидетельствует о наличии в электронной конфигурации атома железа двух неспаренных электронов, что отвечает состоянию Fe^{VI} . Величина δ также указывает на состояние окисления $Fe + 6$.

Другие физико-химические методы. Сведения об электронном строении и состоянии окисления металла можно получить методами *структурного анализа* (монокристалльные и порошковые варианты рентгено-, нейтроно- и электронографического методов) и *колебательной спектроскопии* (инфракрасной — ИК и комбинационного рассеяния — КР) на основании корреляций между состоянием окисления и значениями ионных радиусов, межъядерных расстояний, геометрии и заряда структурных фрагментов, силовых постоянных, а также кристаллохимических закономерностей.

Касаясь структурного анализа (СА), отметим, что его применение позволяет находить собственно строение вещества, а также распределение зарядовой плотности. Последнюю (ρ) представляют в виде рядов Фурье типа $\rho = 1/V \sum_j F_j \exp\{-2\pi S_j r\}$, находят со-

отношения между размерами элементарной ячейки и векторами рассеяния S_j , дифракционных пиков, а также между структурными факторами F_j и интенсивностями отражений. После этого структуру восстанавливают, принимая во внимание электронейтральность элементарной ячейки, геометрию и неотрицательность электронной плотности, определенные состав соединения и атомные факторы рассеяния конкретных ионов.

Структурный анализ и колебательная спектроскопия — развитые методы исследования, многократно подтвердившие свою надежность при определении геометрии, валентных углов и других структурных параметров реального вещества. На структурной базе рассчитываются разнообразные характеристики вещества, например, межъядерные расстояния, ионные радиусы, впрочем как и карты распределения электронной плотности.

Интересно, что определение распределения зарядовой плотности — относительно самостоятельная задача СА, а получаемые карты позволяют судить о характере связи между атомами в веществе.

Например, авторы работы¹ при анализе упомянутых карт для висмутсодержащего медь-оксидного сверхпроводника подтвердили, что связь между смежными Bi—O слоями почти отсутствует, хотя между слоями все же ощущается некоторое взаимодействие электронной плотности: между атомами Bi одного слоя и ионом кислорода смежного слоя обнаруживается слабая ковалентная компонента.

Оставляя в стороне детали, отметим, что важно не переоценивать возможности рассматриваемых методов исследования, тем более, что в литературе известны поучительные примеры ошибочной трактовки соответствующих данных.

Пример 1

При ударном сжатии смесей $\text{CuF}_2 + \text{CuCl}_2$ получены мелкие кристаллы зеленого цвета и малого размера². Рентгеноструктурный анализ монокристаллов позволил локализовать атомы в предположении химической формулы $[\text{ClF}_6]^+ [\text{CuF}_4]^-$. Уточнение структуры дало низкий *R*-фактор. Обнаружены октаэдры $[\text{ClF}_6]^+$ и тетраэдры $[\text{CuF}_4]^-$. Вывод о составе не противоречит наблюдаемой химической активности (воспламенение под действием лазерного излучения) и рентгеновской картине. Наличие тетраэдра CuF_4^- означает состояние окисления меди +3, а октаэдра ClF_6^+ — что для хлора следует принять состояние окисления +7. Отметим, что в других соединениях такие структурные фрагменты зафиксированы. Впоследствии однако было обнаружено, что истинный состав вещества резко отличается от указанного и оно представляет собой $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SiF}_6]^3$. В чем же дело?

Рассеивающая способность атомов фтора и кислорода близки. Принимаемые правила составления баланса валентностей при выполнении требования электронейтральности элементарной ячейки допускают варианты строения. Это, скорее всего, и является причиной неверного выбора структурной модели, состава вещества и состояния окисления атомов меди и хлора. Больше всего же здесь «виноват» метод получения вещества, согласно которому наличие в системе других элементов кроме хлора, фтора и меди казалось невероятным. Неожиданно оказалось, что в условиях взрывной обработки в реакцию способны вступать не только макроколичества вещества, помещенные в «ампулы сохранения», но и малые примеси, имеющиеся в материале этой ампулы.

¹ Mattheiss L. F., Hamann D. R. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 5012.

² Бацанов А. С., Стручков Ю. Т., Бацанов С. С. // Докл. АН СССР 1980. Т. 251. С. 347; Бацанов А. С., Стручков Ю. В. // Тез. докл. III Всесоюз. симпозиума по ударному сжатию. М.: ВНИИФТРИ, 1979. С. 24.

³ Von Schnering H. G., Angew. Vu. D. // Chem. 1983. B. 95. S. 421.

Пример 2

В работах К. Зеффа¹ сообщалось об образовании практически неокрашенных комплексов Eu^{IV} с кислородом и хлором (состава $[\text{Eu}^{\text{IV}}\text{—Cl}_2]^{4+}$ и $[\text{Eu}^{\text{IV}}\text{—O}]^{2+}$) при обработке кислородом или хлором производных европия, внедренных в монокристаллы цеолитов. По данным рентгеновского СА этих препаратов зафиксированы аномально низкие значения межатомных расстояний Eu—Cl и Eu—O , что соответствует ионному радиусу европия, по величине близкому к размеру гипотетического Eu^{4+} . Однако возможность существования слабоокрашенных производных Eu^{IV} полностью исключена, и это заключение подтверждено методом мессбауэровской спектроскопии на $^{151}\text{Eu}^{2+}$: в полученных по методикам Зеффа образцах европий находится преимущественно в форме Eu^{III} с небольшой примесью Eu^{II} , но никак не в виде Eu^{IV} .

Особенно часто публикуются ошибочные сведения при использовании методов колебательной спектроскопии. Это связано с тем, что при интерпретации соответствующих спектров по ним восстанавливается геометрия системы. Поэтому в данном случае необходимо в первую очередь установление однофазности изучаемых методами колебательной спектроскопии веществ.

Так, в первых работах по идентификации порошкообразных продуктов взаимодействия XeF_4 с $\text{M}^{\text{I}}\text{F}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}$) методом спектроскопии КР был установлен состав $\text{M}^{\text{I}}_2\text{XeF}_6$. Позднее методом РСА по выращенному монокристаллу (Бартлетт Н., 1995) оказалось, что анион является плоским пятиугольником и его состав на этом основании — XeF_5^- . Этот ион не имеет аналогов.

Еще пример. Вследствие неоднофазности препараты $\text{NO}^+\text{Au}^{\text{V}}\text{F}_6^-$ в свое время по данным спектроскопии КР были приняты за производное Au^{IV} состава $(\text{NO}^+)_2\text{Au}^{\text{IV}}\text{F}_6^{2-}$.

В то же время использование комбинации различных физических и химических методов позволяет получать надежные сведения о состояниях окисления металлов.

Ярким примером здесь может служить ситуация с фтораргентатом Cs_2AgF_6 , синтезированным П. Хагенмюллером. Для него ожидался парамагнетизм (Ag^{IV} должен иметь электронную конфигурацию d^7). Однако оказалось, что вещество диамагнитно, а в элементарной ячейке (ИК и КР спектроскопия) содержатся ионы разной геометрии (плоский квадрат и октаэдр³). Химический анализ свидетельствует, что в нем содержится 4 г-экв. окислителя на г-атом серебра. Все это вместе взятое показывает, что в рассматриваемом соединении присутствуют ионы $\langle \text{AgF}_4^- \rangle$ (конфигурация d^8) и $\langle \text{AgF}_6^- \rangle$ (конфигурация d^6). В последнем фрагменте таким образом содержится Ag^{V} . В связи с тем, что вывод о состоянии окисления серебра Хагенмюллером был сделан на основании диамагнетизма, им же было сочтено необходимым синтезировать вещество, в котором

¹ Firor R. L., Seff K. J. // Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 976—978.

² Suib S. L., Zenger R. P., Stucky G. D. et al. // Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 1858.

³ Киселев Ю. М., Попов А. И., Суховерхов В. Ф. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. С. 615.

ионы Ag^{III} были бы замещены на кристаллохимически подобный по размерам и валентности Ga^{III} ¹. Производное состава $\text{Cs}_2\text{Ga}_{1/2}\text{Ag}_{1/2}\text{F}_6$ было получено. Оказалось, что оно является структурным аналогом Cs_2AgF_6 (рентгенография порошка) и содержит Ag^{V} .

* * * * *

Таким образом, обсуждение и некоторые примеры свидетельствуют, что имеются как методы доказательства индивидуальности получаемых комплексов, так и методы идентификации валентных форм переходных элементов, по крайней мере, для соединений, в которых, «соблюдаются правила валентности». Для соединений, в которых такие правила не соблюдаются, требуется отдельное рассмотрение. Наиболее проста ситуация для диэлектриков и соединений, имеющих молекулярную или островную структуру, а по характеру связывания центральный атом — лиганд являющихся преимущественно ионными соединениями.

Важно, что наиболее достоверную информацию о строении комплексных соединений можно получить лишь при использовании совокупности различных физических и химических методов. Использование ряда физико-химических методов (мессбауэровской спектроскопии, ЭПР, люминесцентной спектроскопии) рассматривалось также в теме 6 при решении задач аналитической химии, где также сделано заключение о необходимости рассмотрения комплекса методов.

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите группы методов, которые могут использоваться при изучении координационных соединений, и укажите основной принцип, который позволяет группировать разные методы.
2. Укажите интервал энергий, характерный для разных физико-химических методов.
3. Перечислите основные экспериментальные проблемы, с которыми приходится сталкиваться исследователю при использовании разных физических методов.
4. Перечислите основные проблемы, возникающие при идентификации вещества.
5. Что такое химическая индивидуальность соединения? Как проводить ее установление для комплексных соединений, существующих в твердой фазе и в растворе?
6. Перечислите шаги, которые предпринимаются для качественного исследования комплексообразования в растворяющей системе.
7. Перечислите прямые и косвенные методы определения состояний окисления центрального атома. При каких условиях химические методы

¹ Sorbe P., Grannec J., Portier J., Hagenmuller P. // J. Fluor. Chem. 1978. V. 1. P. 243.

(химико-аналитические и электрохимические) можно рассматривать как прямые?

8. Что необходимо знать предварительно при использовании физических методов для идентификации состояний окисления (с. о.)?

9. Чем могут быть обусловлены отклонения величин магнитных моментов от расчетных?

10. Что влияет на вид спектра ЭПР?

11. Опишите специфику ионов редкоземельных элементов, сказывающуюся на спектрах поглощения.

12. Насколько глубоко проникает излучение в образец при изучении его методом фотоэлектронной спектроскопии?

Упражнения

18.1. Перечислите комбинацию химических и физических методов, необходимую для установления химической индивидуальности следующих комплексов: (1) цис- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{X}$; (2) транс- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{X}$; (3) $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$, (4) $\text{K}[\text{Os}(\text{NO})\text{F}_5]$, (5) $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$, (6) $\text{K}[\text{AuF}_6]$, (7) Cs_2CeCl_6 . Для этих соединений известен не только валовой химический состав, но и состав внутренней координационной сферы.

18.2. Перечислите комбинацию химических и физических методов, необходимую для установления химической индивидуальности черного осадка, выпавшего при обработке раствора нитрата кобальта(II) щелочью с пропуском в этот раствор озона.

18.3. Перечислите комбинацию химических и физических методов, необходимую для установления химической индивидуальности желтого продукта взаимодействия спиртового раствора CrO_3 с KCN в присутствии избытка HCN (реагенты смешивались при охлаждении до $+5^\circ\text{C}$) с последующим осторожным выпариванием и кристаллизацией. Вещество разлагается при нагревании до 150°C .

18.4. Перечислите комбинацию химических и физических методов, необходимую для установления химической индивидуальности черных кристаллов, образующихся при действии на металлическое железо оксидом азота(II) при 145°C при высоком давлении. Это вещество проявляет очень высокую химическую активность, при осторожном его подкислении в водном растворе оно превращается в катион состава $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$.

18.5. При длительном (10 суток) нагревании в атмосфере сухого кислорода при 200°C смесей CsO_2 и RuO_2 в присутствии 1 % примеси Fe_2O_3 получили чрезвычайно гигроскопичный продукт серого цвета (Холодковская Л. Н. и др., 1999). Перечислите комбинацию химических и физических методов, необходимую для установления химической индивидуальности полученного вещества, если молярное соотношение реагентов $[\text{Cs}] : [\text{Ru}] = 3 : 1$.

18.6. В оксалатных растворах $\text{Pu}(\text{III})$ А. Д. Гельман и соавт. (1957) наблюдали образование следующих комплексных ионов: $[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, $[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{5-}$, $[\text{Pu}(\text{HC}_2\text{O}_4)_4]^-$, полные константы нестойкости которых составляют $4,9 \cdot 10^{-10}$, $4,10 \cdot 10^{-10}$, $11,9 \cdot 10^{-11}$ и $7,1 \cdot 10^{-10}$. В водных растворах карбоната аммония для первых трех комплексных ионов вычислены следующие полные константы нестойкости: $11,6 \cdot 10^{-9}$, $5,6 \cdot 10^{-9}$

и $2,5 \cdot 10^{-9}$. Рассчитайте энтальпии образования комплексных ионов Pu(III) для реакции: $\text{Pu}^{3+} + n\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{3-2n}$.

18.7. Для растворов солей плутония в разных валентных формах наблюдаются полосы поглощения, приведенные в приложении. Из этих данных (относятся к 1955 г.) видно, что в спектрах растворов каждой ионной формы присутствуют полосы, отвечающие производным Pu(III) , Pu(IV) , Pu(V) и Pu(VI) (конечно, с той или иной частотой осциллятора). (а) С чем это можно связать? (б) Почему невелики молярные коэффициенты поглощения (ϵ)? (в) Определите окраску этих растворов.

18.8. В ранних работах (1920—1940-е гг.¹) широко применялось измерение электропроводности комплексных соединений в растворе (метод введен в практику А. Вернером и использовался им при обосновании координационной теории²). Принцип метода состоит в том, что устанавливаются некоторые средние цифры, около которых колеблются величины молекулярной электропроводности (μ) соединений, распадающихся на определенное число ионов. В растворах с концентрацией соли 1 моль/ V воды (при $V = 1000$ л концентрация составляет $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при 25°C для соединения, распадающегося на два иона, величина молекулярной электропроводности $\mu \approx 100 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, на три иона — $\mu \sim 250 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, на четыре и пять ионов $\mu \approx 400$ и $500 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно (для электролитов типа M^+X^- , $\text{M}^{2+}\text{X}_2^-$, $\text{M}_2^+\text{X}^{2-}$) (если комплексы — сильные электролиты, то величина μ — аддитивная сумма подвижностей ионов). Для комплекса $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $V = 1024$ л и величина $\mu \approx 435 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Интерпретируйте этот результат.

18.9. Иногда по изменению окраски без применения какой-либо специальной аппаратуры во время химической реакции можно оценить состав внутренней сферы комплекса. Известно, что соль валового состава $\text{PtCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ может существовать в двух формах. Одну из этих модификаций (соль Бэктона) получают сливанием растворов комплексной соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с раствором CuCl_2 , другая (соль Миллона) — добавлением аммиачного раствора CuCl_2 (темно-синего цвета) в раствор $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. Соль Бэктона — желто-бурого цвета, соль Миллона окрашена в темно-фиолетовый цвет. Ориентируясь только по окраске продуктов, интерпретируйте результат.

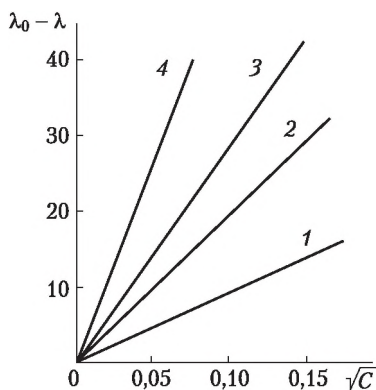
18.10. Для хлорида валового состава $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{еп}$ величина $\mu \approx 352 \text{ ом}^{-1} \times \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ при $V = 1000$ л и $t = 25^\circ\text{C}$ (см. задание 18.8). Интерпретируйте результат.

18.11. Известно, что эквивалентная электрическая проводимость (λ), предельная проводимость (λ_0) и концентрация (C) связаны уравнением: $\lambda = \lambda_0 - a(C)^{1/2}$, где a — константа (зависит от растворителя и температуры). Зависимости $\lambda_0 - \lambda$ от $C^{1/2}$ — линейны с наклоном, зависящим от заряда ионов электролита: угол наклона тем больше, чем выше заряд этих ионов. На рис. приведены зависимости для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ (1); $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ (2); $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (3) и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (4). При наличии серии стандартных электролитов можно оценить заряд иона, что позволяет различать электролиты, например $[\text{ML}_5]\text{X}_2$ от $[\text{M}_2\text{L}_{10}]\text{X}_4$. Можно ли с использованием рассма-

¹ См., например, сборник: Черняев И. И. Избранные труды. Комплексные соединения переходных металлов. М.: Наука, 1973.

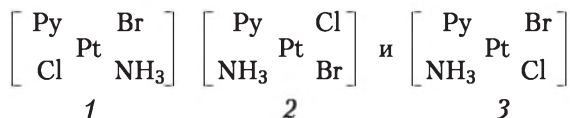
² Метод Вернера — Миолатти.

триваемой зависимости различить мономерные и, например, димерные комплексы состава ML_5X_2 , где L — нейтральные лиганды, X — кислотные остатки? Ответ поясните.



Зависимость $\lambda_0 - \lambda$ от \sqrt{C} для электролитов разного типа

18.12. В работе А. Д. Гельман (1949) синтезированы три возможных изомера $[Pt(NH_3)(py)ClBr]$. Их координационное строение выражается следующими формулами:



Перечислите комбинацию химических и физических методов, необходимую для установления химической индивидуальности этих соединений при их получении.

18.13. Бэйлару и Пеппарду в 1940 г. удалось осуществить реакцию, при которой комплексный ион *транс*-тетрамминдисульфитокобальтат(III) реагирует с этилендиамином. Перечислите комбинацию химических и физических методов, необходимую для установления химической индивидуальности этого соединения при его получении.

18.14. Обработка аммиаком (или аминами) тетраацидоплатинатов(II) состава $K_2[PtX_4]$ приводит к образованию диацидодиаминов *цис*-конфигурации. Перечислите комбинацию химических и физических методов, необходимую для установления химической индивидуальности этих соединений при их получении.

18.15. Известно, что при «расщеплении» тетраамминов платины(II) состава $[Pt(NH_3)_4]X_2$ образуются диацидодиаммины *транс*-конфигурации. Перечислите комбинацию химических и физических методов, необходимую для установления химической индивидуальности этих соединений при их получении.

18.16. А. Д. Гельман обнаружила, что при действии на соль Цейзе $K[PtElCl_3]$ (El-этилен) аминов (А) образуются продукты состава *транс*-

[PtE]AlCl₂] с оппозиционным расположением амина и этилена. Перечислите комбинацию химических и физических методов, необходимую для установления химической индивидуальности этих соединений при их получении.

18.17. Выделен гидроксокомплекс состава [Cr(py)₂(H₂O)₂(OH)₂]X. Перечислите комбинацию химических и физических методов, необходимую для его идентификации.

18.18. Получены соединения состава [Pt(NH₃)₄NH₂X]X₂ (X = Cl, Br), содержащие во внутренней сфере амидогруппу (NH₂). Назовите комбинацию химических и физических методов, необходимую для установления химической индивидуальности этих соединений при их получении.

18.19. При обработке комплекса [Co(NO₂)₆]³⁻ раствором, содержащим ионы ¹⁸NO₂⁻, удалось выделить некие продукты. Назовите комбинацию химических и физических методов, необходимую для идентификации образующихся продуктов.

18.20. Изучали реакцию перезарядки для ионов [Co(NH₃)₆]³⁺ и [Co(NH₃)₆]²⁺. Перечислите физические методы, приемлемые для такого исследования.

18.21. Было установлено, что реакция перезарядки [Fe(CN)₆]⁴⁻ ⇌ [Fe(CN)₆]³⁻ протекает быстро. Перечислите физические методы, приемлемые для такого исследования.

18.22. По данным колебательной спектроскопии иногда устанавливают не только строение комплексов, но и судят о валентной форме центрального атома. В приведенной ниже таблице дан перечень фундаментальных колебательных частот (в см⁻¹) и их интерпретация для газообразного октаэдрического гексафторида урана. (а) Проведите отнесение колебательных частот для газообразных NpF₆ (ν = 200, 206, 528, 624, 651 см⁻¹) и PuF₆ (ν = 203, 211, 523, 615, 628 см⁻¹). (б) С чем можно связать наблюдаемые закономерные изменения частот? (в) Различаются ли значения этих частот в зависимости от фазового состояния вещества? (г) Можно ли с помощью методов колебательной спектроскопии провести фазовый анализ смеси твердых гексафторидов, урана и нептуния?

ν ₁	КР, поляриз.	668
ν ₂	КР, деполяриз.	532
ν ₃	ИК	626
ν ₄	ИК	189
ν ₅	КР, деполяриз.	202
ν ₆	не активно	(144)

18.23. В приведенной ниже таблице дан перечень фундаментальных колебательных частот и их интерпретация для некоторых твердых октаэдрических комплексов (в см⁻¹). Поскольку на подобные сведения (особенно на данные спектроскопии КР) часто ориентируются при идентификации как образующихся комплексов (при синтезе), так и соответствующих состояний окисления, объясните отсутствие колебаний типа ν₂(E_g) в спектрах КР некоторых соединений, а также появление колебательных сателлитов для

других фундаментальных частот в спектрах. Наличие или отсутствие в спектрах колебаний $\nu_6(\text{F}_{2u})$ объяснять нет необходимости, поскольку в рамках модели октаэдра это колебание ненаблюдаемо.

M	$\nu_1(\text{A}_{1g})$	$\nu_2(\text{E}_g)$	$\nu_3(\text{F}_{1u})$	$\nu_4(\text{F}_{1u})$	$\nu_5(\text{F}_{2g})$
MAuF ₆ , M(AuF ₆) ₂					
Li ⁺	603, 610	—	— ^a	— ^a	240, 248
Na ⁺	598, 605	—	— ^a	— ^a	238, 245
K ⁺	596, 603	—	— ^a	— ^a	223, 234
b ⁺	596, 600	—	— ^a	— ^a	225, 234
s ⁺	591, 595	—	— ^a	— ^a	225, 232
Mg ²⁺	598, 612	—	— ^a	— ^a	220, 229, 235
Ca ²⁺	598, 610	—	— ^a	— ^a	219, 223, 235
r ²⁺	598, 600	—	— ^a	— ^a	220, 231, 242
a ²⁺	588, 598	—	— ^a	— ^a	223, 235, 245

^a ИК-спектры по разным причинам не получали.

18.24. Для циклопентадиенилов хрома и марганца состава Cr(Cp)₂ и Mn(Cp)₂ получены экспериментальные значения эффективных магнитных моментов, равные 3,20 μ_B и 2,1 μ_B ($\mu_{\text{эфф}} = 2,828 (\chi_M T)^{1/2}$, где χ_M — молярная магнитная восприимчивость; $\mu_{\text{эфф}} = g[S(S + 1)]^{1/2} = [n(n + 2)]^{1/2}$, где g — g -фактор электрона, равный 2,0023193, n — число неспаренных электронов). Сделайте вывод об электронном строении ионов металла.

18.25. Для соединений ванадия состава V₂(SO₄)₃ · (NH₄)₂SO₄ · 24H₂O и K₃VF₆ получены экспериментальные значения эффективных магнитных моментов, равные 2,62 μ_B и 2,79 μ_B соответственно. Оба парамагнетика подчиняются закону Кюри — Вейсса (линейная зависимость: $\chi_M = C/(T - \theta)$, где θ — константа, представляющая собой поправку на ненулевую величину отсекаемого отрезка, $C = N_A g^2 \beta^2 / 4k$, где β — магнетон Бора; $\beta = 9,274096 \cdot 10^{-21}$ эрг·Э⁻¹; k — постоянная Больцмана; N_A — число Авогадро). Сделайте вывод об электронном строении иона металла и объясните причину отличия полученных значений от чисто спиновых $\mu_{\text{эфф}}$. Можно ли по этим данным сделать вывод о степени ионности связи металл — лиганд?

18.26. Для соединений хрома состава Cr₂(SO₄)₂(OH)₂ · 5H₂O и [CrCl₂(OH)₂]₄Cl · 2H₂O получены экспериментальные значения эффективных магнитных моментов, равные 3,7 μ_B и 3,8 μ_B соответственно. Оба парамагнетика подчиняются закону Кюри — Вейсса. Сделайте вывод об электронном строении иона металла и объясните причину отличия полученных значений $\mu_{\text{эфф}}$ от чисто спиновых.

18.27. Для соединений марганца состава MnSO₄ · (NH₄)₂SO₄, [Mn(py)Cl₃(H₂O)], [Mn(py)₂Cl₄] и [Mn(py)₂Cl₂] получены экспериментальные значения эффективных магнитных моментов, равные 5,85, 5,86, 5,95 и 5,95 μ_B соответственно. Эти парамагнетики подчиняются закону Кюри — Вейсса. Сделайте вывод об электронном строении иона металла и объясните причину отличия полученных значений $\mu_{\text{эфф}}$ от чисто спиновых.

18.28. Для соединений марганца состава $K_4[Mn(CN)_6] \cdot 3H_2O$ и $K[Mn(CN)_3]$ получены экспериментальные значения эффективных магнитных моментов, равные $2,04$ — $2,78 \mu_B$ и $4,22 \mu_B$ соответственно. Сделайте вывод об электронном строении иона металла и объясните причину отличия полученных значений $\mu_{эфф}$ от чисто спиновых.

18.29. Для соединений марганца состава (а) $K_2[MnF_5] \cdot H_2O$, $NH_4[Mn(C_6H_4OSCOO)_2(H_2O)]2H_2O$ и (б) $K_3[Mn(CN)_6]$ получены экспериментальные значения эффективных магнитных моментов, равные $3,32$, $4,90 \mu_B$ и $2,95$ — $3,61 \mu_B$ соответственно. Сделайте вывод об электронном строении иона металла и объясните причину отличия полученных значений $\mu_{эфф}$ от чисто спиновых.

18.30. Для соединений марганца состава $K_2[Mn(IO_3)_6]$, $K_2[MnF_6] \cdot H_2O$ и $K_2[MnCl_6]$ получены экспериментальные значения эффективных магнитных моментов, равные $3,87 \mu_B$. Сделайте вывод об электронном строении иона металла и объясните причину отличия (если они есть) полученных значений $\mu_{эфф}$ от чисто спиновых.

18.31. Для соединений марганца состава $Ba[MnO_4]$ и $K_2[MnO_4]$ получены экспериментальные значения эффективных магнитных моментов, равные $1,80$ и $1,73 \mu_B$ ($295 K$)— $1,69 \mu_B$ ($90 K$), соответственно. Сделайте вывод об электронном строении иона металла и объясните причину отличия (если они есть) полученных значений от чисто спиновых $\mu_{эфф}$.

18.32. Для соединений железа состава $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ и $K_3[Fe(CN)_6]$ получены экспериментальные величины эффективных магнитных моментов, равные $5,88$, и $1,8 \mu_B$ соответственно. Сделайте вывод об электронном строении иона металла и объясните причину отличия (если они есть) полученных значений $\mu_{эфф}$ от чисто спиновых.

18.33. Для соединений железа состава $(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$, $[Fe(N_2H_4)_2]Cl_2$, $[Fe(OH_2)_4]Cl_2$ и $K_4[Fe(CN)_6]$ получены экспериментальные величины эффективных магнитных моментов, равные $5,25$, $4,87$, $5,2$ и $0 \mu_B$ соответственно. Сделайте вывод об электронном строении иона металла и объясните причину отличия (если они есть) полученных значений $\mu_{эфф}$ от чисто спиновых.

18.34. Следующие комплексы двухвалентного железа $Na_3[Fe(CN)_5(NH_3)]$, $Na_5[Fe(CN)_5(SO_3)]$, $Na_4[Fe(CN)_5(NO_2)]$, $Na_3[Fe(CN)_5(OH_2)]$, $Na_2[Fe(CN)_5(NO^+)]$ — диамагнетики ($\mu_{эфф} = 0$). Можно ли по магнитным данным сделать заключение о строении этих соединений?

18.35. Комплекс трехвалентного марганца $[Mn(acac)_3]^{3+}$ — парамагнетик ($\mu_{эфф} = 4,98 \mu_B$), подчиняющийся закону Кюри — Вейсса. Можно ли по магнитным данным сделать заключение о строении этих соединений?

18.36. Для фторокомплексов $Li_3[FeF_6]$, $K_2[FeF_5]$ и $Cs[FeF_4]$ получены следующие значения эффективных магнитных моментов: $\sim 5,9$, $4,87$ и $4,79 \mu_B$ соответственно. Сделайте вывод об электронном строении иона металла и объясните причину отклонения полученных значений $\mu_{эфф}$ от чисто спиновых.

18.37. П. Селвуд (1958) привел сведения о магнитных свойствах гемоглобинов¹. Так, железо в гемине и ферригемоглобине имеет магнитный

¹ Термины: гемоглобин — сложный белок, содержащий нативный глобин и комплекс железа с порфирином, гем — порфириновый комплекс Fe^{II} или Fe^{III} ,

момент, равный $\sim 5,9 \mu_B$ ($d^5Fe^{III} HS$). Для феррогемоглобина и феррогема $\mu \approx 4,91 \mu_B$ (согласуется с электронной конфигурацией $d^4Fe^{IV} HS$), а для оксигемоглобина и карбоксигемоглобина $\mu = 0$ (согласуется с электронной конфигурацией $d^6Fe^{II} LS$). Оцените вероятное ближнее координационное соединение железа в этих комплексах и возможность существования в них Fe^{II} , Fe^{III} , Fe^{IV} .

18.38. Полинг и соавторы¹ в 1939 г. методом магнитного титрования изучали реакцию феррогемоглобина с кислородом (рассматривалась зависимость $\chi = f(pH)$). При этом измерялась величина магнитной восприимчивости (она является аддитивной величиной в отличие от магнитного момента) во время добавления одного из реагентов (в качестве источника кислорода выступал дитионит натрия). Показана линейная зависимость между числом гемов (величиной χ_r) и объемом введенного раствора дитионита. Те же авторы в 1937 г.² проводили магнитное титрование ферригемоглобина (рассматривалась зависимость $\chi = f(pH)$) и обнаружили, что наблюдается процесс первого порядка по иону OH^- , а также рассчитали константу скорости. Интересно, что полученные ими магнитные данные отвечают наличию трех неспаренных электронов. Оцените вероятность этого вывода.

18.39. Показано, что магнитный момент гидроксида гемоглобина (см. задание 18.37) равен $4,47 \mu_B$, а для щелочного раствора гематина получено значение $\mu \approx 3,5 \mu_B$. Магнитные моменты цианида и гидросульфида гемоглобина равны соответственно $2,50$ и $2,26 \mu_B$. С чем можно связать такие сильные различия?

18.40. В работе Скотта³ для K_2FeO_4 был обнаружен $\mu_{эфф} = 3,06 \mu_B$. Насколько вероятно это значение?

18.41. Для красного парамагнитного соединения, полученного при взаимодействии безводного дихлорида кобальта с диметилглиоксимом, наблюдалось значение $\mu_{эфф} = 3,8 \mu_B$ ⁴. Интерпретируйте этот результат.

18.42. При действии оксида азота(II) на аммиачный раствор хлорида или нитрата кобальта(II) образуется черный парамагнетик⁵ состава $[Co(NH_3)_5NO]Cl_2 \cdot 0,5H_2O$ с $\mu_{эфф} = 1,7 \mu_B$ и красный диамагнетик состава $[Co(NH_3)_5NO](NO_3)_2 \cdot 0,5H_2O$. Интерпретируйте магнетохимические результаты.

18.43. В. Клемм (1954) для комплекса $K_3[Ni(CN)_4]$ получил значение $\mu_{эфф} = 1,73 \mu_B$. Интерпретируйте магнетохимические данные.

феррогем — порфириновый комплекс Fe^{II} (восстановленный гемин), *ферригем* — порфириновый комплекс Fe^{III} , *хлорид ферригема* (гемин) — ферригем + хлорид, *гидроксид ферригема* (гематин) — ферригем + гидроксид, *гемохромоген* — гемохромоген — вещество с характерным спектром поглощения, образующееся из ферригема и денатурированного глобина, *ферригемохромоген* (парагематин) — гемохромоген, содержащий Fe^{III} , *феррогемоглобин* — феррогем + глобин (содержит 4 гема на одну молекулу глобина), *оксигемоглобин* — феррогемоглобин + кислород, *карбоксигемоглобин* — феррогемоглобин.

¹ Coryell C. D., Pauling L., Dodson R. W. // J. Phys. Chem. 1939. V. 43. P. 825.

² Coryell C. D., Stitt F., Pauling L. // J. Am. Chem. Soc. 1937. V. 59. P. 633.

³ Hrostowski H. J., Scott A. B. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 105.

⁴ Sen D. C., Ray P. // J. Indian. Chem. Soc. 1934. V. 10. P. 899.

⁵ Milward J. L., Wardlaw W., Way W. R. // J. Chem. Soc. 1938. P. 233.

18.44. В твердом состоянии бис-(формилкамфора)-этилендиамин никель — диамагнетик. В метанольном растворе он парамагнетик с $\mu \approx 1,7 \mu_B$. Этот эффект неоднократно подтверждался. Если в качестве растворителя используется пиридин, то происходит взаимодействие с растворителем и растворенным веществом, приводящее к образованию октаэдрических комплексов и магнитный момент возрастает до значений $\sim 3 \mu_B$. В некоторых других случаях момент в растворе меньше ожидаемого для двух неспаренных электронов. Спрогнозируйте причину этого эффекта.

18.45. Спектры ЭПР растворов в концентрированной соляной кислоте ионов IrCl_6^{2-} и RuCl_6^{3-} (низкоспиновая электронная конфигурация d^5) характеризуются сигналами с изотропным ($g_{\text{iso}} = 1,802$) и аксиальным ($g_{\parallel} = 2,043$, $g_{\perp} = 1,71$) g -тензорами соответственно. Предложите объяснение аксиальной симметрии g -тензора для RuCl_6^{3-} .

18.46. При окислении гидроксокомплекса Rh(III) в щелочной среде¹ ионами гипобромита образуются гидроксокомплексы Rh^{IV} , в электронном спектре которых присутствует полоса с переносом заряда (максимум при $22\,800 \text{ см}^{-1}$). Следовало бы ожидать существование комплекса состава $[\text{Rh}^{\text{IV}}(\text{OH})_6]^{2-}$. Однако в спектре ЭПР раствора наблюдаются два сигнала — аксиальный и ромбический (параметры g -тензора соответственно: $g_{\parallel} = 2,358$, $g_{\perp} = 1,810$ и $g_x = 2,458$, $g_y = 2,269$, $g_z = 1,806$). Сигналу, описываемому аксиально-симметричным g -тензором, можно поставить в соответствие комплекс состава $[\text{Rh}^{\text{IV}}(\text{OH})_6]^{2-}$. Предложите интерпретацию другого сигнала.

18.47. Спектр ЭПР раствора $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ в воде при 77 K характеризуется аксиально-симметричным g -тензором со следующими параметрами: $g_{\parallel} = 2,323$ (3), $g_{\perp} = 1,806$ (5). Интерпретируйте эти результаты.

18.48. В ИК-спектре этилендиаминтетраацетата рутения(III) присутствуют следующие полосы поглощения: 1650 (яркая линия), 1061 , 1123 (слабая), 2960 (слабая), 3341 (средняя, широкая) и 3450 (средняя) см^{-1} . Они относятся соответственно к колебаниям координированной группы COO^- , $\nu_{\text{C-N}}$, $\nu_{\text{C-H}}$, $\nu_{\text{N-H}}$ и координированной H_2O . (В ИК-спектре лиганда $\nu_{\text{C-N}} = 1080$ и 1150 см^{-1} .) В спектре ЭПР присутствует сигнал с ромбическим g -тензором ($g_x = 2,560$, $g_y = 2,509$, $g_z = 1,870$). Ориентируясь на приведенные данные, предложите модель геометрии этого комплекса.

18.49. В ИК-спектре циклогександиаминтетраацетата рутения(III) присутствуют следующие полосы поглощения: 1656 (яркая), 1080 , 1112 (слабая), 2724 (средняя), 3188 (слабая) и 3392 (средняя) см^{-1} . Они относятся соответственно к колебаниям координированной группы COO^- , $\nu_{\text{C-N}}$, $\nu_{\text{C-H}}$, $\nu_{\text{N-H}}$ и координированной H_2O . (В ИК-спектре лиганда $\nu_{\text{C-N}} = 1080$ и 1112 см^{-1} .) ЭПР-спектр того же соединения характеризуется аксиально-симметричным g -тензором ($g_{\parallel} = 2,597$ и $g_{\perp} = 1,988$). Ориентируясь на приведенные

¹ Напомним, что гидроксокомплексы переходных металлов склонны к олигомеризации (образуются мостиковые полиядерные комплексы). В качестве мостиков могут выступать оксо- и гидроксо-группировки. Для переходных металлов также известны биядерные комплексы с мостиковыми дикислородными, пероксо- и супероксо-группировками. В щелочных средах это обычно гидроксокомплексы, в нейтральных или кислых средах в качестве лигандов могут выступать разнообразные атомы и группировки. Например, такие соединения хорошо изучены в случае цианидных производных кобальта.

данные, а также на данные задания 18.48, предложите модель геометрии этого комплекса.

18.50. В ЭПР спектре твердого иминодиацетата рутения(III), полученного при молярном соотношении $[Ru] : [L] = 1:1$, наблюдается интенсивный сигнал, который описывается ромбическим g -тензором ($g_x = 2,685$, $g_y = 2,731$, $g_z = 1,914$). В ИК-спектре того же соединения присутствуют следующие полосы поглощения: 1650 (яркая), 1032, 1072 (слабая), 2728 (средняя) и 3360 (средняя) см^{-1} . Они относятся соответственно к колебаниям координированной группы COO^- , $\nu_{\text{C-N}}$, $\nu_{\text{C-H}}$ и координированной H_2O . (В ИК-спектре лиганда $\nu_{\text{C-N}} = 1032$ и 1072 см^{-1} .)

18.51. Эффективный магнитный момент комплекса состава $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ составляет $4,3 \mu_B$, а для комплекса состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2 \mu_{\text{эфф}} = 5,05 \mu_B$. С помощью магнетохимических данных оцените геометрию комплексов.

18.52. Эффективный магнитный момент комплекса состава $\{\text{As}(\text{phen})_3\text{Me}\}[\text{NiCl}_4]$ составляет $4,1 \mu_B$, а для комплекса состава $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \mu_{\text{эфф}} = 3,11 \mu_B$. С помощью магнетохимических данных оцените геометрию комплексов.

18.53. На рис. 16.6 показана температурная зависимость мессбауэровского спектра Eu_3S_4 . Объясните наблюдаемое явление.

18.54. В экспериментах по изучению взаимодействия в системе Na-Fe-O для одного из образцов был получен необычный мессбауэровский спектр (Перфильев Ю. Д. и др.) с химическим сдвигом (относительно нитропрусида натрия) при комнатной температуре $\delta = -0,01 \pm 0,01 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ и величиной квадрупольного расщепления $\Delta E = 0,40 \pm 0,01 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ с линиями естественной ширины (полуширина $\Gamma = 0,24 \pm 0,01 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$). При 5 К этот дублет изменяется, давая типичную картину для магнитноупорядоченной фазы — шесть линий со следующими параметрами: $\delta = 0,09 \pm 0,02 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, $\Delta E = 0,21 \pm 0,02 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, $H = 25,7 \pm 0,1 \text{ Т}$ ($\Gamma = 0,27 \pm 0,02 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ для центральных линий). Эти значения не позволяют установить с. о. атомов железа, так как приведенные характеристики могут соответствовать и Fe^{IV} , и Fe^{V} . Использование данных рентгенографии не позволяет судить о структуре полученных образцов из-за рентгеноаморфности. Магнетохимическое исследование в интервале 4,2—291 К (величина магнитного поля вплоть до 0,5 Т) показало, что вплоть до 50 К образец подчиняется закону Кюри — Вейсса при $\mu_{\text{эфф}} = 5,0 \pm 0,2 \mu_B$. При 14 К наблюдается переход парамагнетик-антиферромагнетик. В спектрах ЭПР при 77 К присутствует анизотропный сигнал с параметрами $g_{||} = 2,190 \pm 0,001$, $g_{\perp} = 1,999 \pm 0,001$. Интерпретируйте приведенные результаты.

18.55. В методе ЭПР для комплексов существуют два независимых способа определения степени ковалентности связи M-L : по величине g -фактора и по сверхтонкой структуре спектра¹. Так, для конфигурации d^5 величины g -факторов описываются следующими уравнениями:

$$g_{||} = 2 \left| (1 + k) \cos 2\alpha - \sin 2\alpha \right|;$$
$$g_{\perp} = 2 \left| 2^{1/2} k \cdot \cos \alpha \cdot \sin \alpha + \sin 2\alpha \right|,$$

¹ Griffiths J. H. E., Owen J. // Proc. Roy. Soc. (London). 1954. V. A 226. P. 96

где k — фактор орбитального сокращения Стивенса, $\tan \alpha = 2^{1/2}(1/2 - \Delta/\xi) - 1$, $0 < 2\alpha < \pi$, если $\Delta = 0$, то $g_{||} = g_{\perp} = 2/3(1 + 2k)$ (здесь Δ — параметр аксиального кристаллического поля, а ξ — константа спин-орбитального взаимодействия).

Интерпретируйте изменение g -фактора в зависимости от X для комплексов $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{X}_6]^{2-}$, где $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ соответственно: $g_{\text{iso}} = 1,853$, $g_{\text{iso}} = 1,786$, $g_{\text{iso}} = 1,76$.

18.56. Перечислите основные факторы, влияющие на поглощение γ -излучения в образце при исследовании его методом мессбауэровской спектроскопии. Все ли элементы являются мессбауэровскими?

18.57. Опишите эффект подавления магнитного момента в комплексных соединениях, вызывающий, в частности, отклонения от расчетных чисто спиновых значений μ_B .

Список рекомендуемой литературы

1. Бальхаузен, К. Введение в теорию поля лигандов / К. Бальхаузен. — М. : Мир, 1964.
2. Басоло, Ф. Механизмы неорганических реакций : пер. с англ. / Ф. Басоло, Р. Джонсон. — М. : Мир, 1971.
3. Басоло, Ф. Химия координационных соединений / Ф. Басоло, Р. Джонсон. — М. : Мир, 1966.
4. Бейдер, Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория / Р. Бейдер ; пер. под ред. М. Ю. Антипина и В. Г. Цирельсона. — М. : Мир, 2001.
5. Белоусов, Е. А. Определение констант устойчивости хлоридных комплексов переходных металлов / Е. А. Белоусов, В. М. Иванов. — Л. : Химия, 1990.
6. Берсукер, И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений / И. Б. Берсукер. — 3-е изд. — Л. : Химия, 1986.
7. Биометаллоорганическая химия (Медицинская химия) : сб. / под ред. Ж. Жауэна ; пер. под ред. Е. Р. Милаевой. — М. : Бином, 2010.
8. Бьеррум, Я. Образование амминов металлов в водном растворе / Я. Бьеррум. — М. : Иностранная литература, 1961.
9. Вайнштейн, Б. К. Современная кристаллография. Т. 1. Симметрия кристаллов, методы структурной кристаллографии / Б. К. Вайнштейн. — М. : Наука, 1979.
10. Волков, С. В. Квантовая химия координационных и конденсированных систем / С. В. Волков, В. А. Засуха. — Киев : Наукова Думка, 1985.
11. Волков, С. В. Координационная химия солевых расплавов / С. В. Волков. — Киев : Наукова Думка, 1977.
12. Габуда, С. П. Ядерный магнитный резонанс в комплексных соединениях / С. П. Габуда, С. В. Земсков. — Новосибирск : Наука, 1976.
13. Гиллесли, Р. Геометрия молекул : пер. с англ. / Р. Гиллесли. — М. : Мир, 1975.
14. Гринберг, А. А. Введение в химию комплексных соединений / А. А. Гринберг. — 4-е изд. — Л. : 1971.
15. Губин, С. П. Химия кластеров / С. П. Губин. — М. : Наука, 1987.
16. Дятлова, Н. М. Комплексоны и комплексоны металлов / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов. — М. : Химия, 1988.

17. Желиговская, Н. Н. Химия координационных соединений / Н. Н. Желиговская, И. И. Черняев. — М. : Изд-во МГУ, 1966.
18. Ионова, Г. В. Закономерности изменения свойств лантанидов и актининов / Г. В. Ионова, В. Г. Вохмин, В. И. Спицын. — М. : Наука, 1990.
19. Киперт, Д. Неорганическая стереохимия / Д. Киперт ; пер. с англ. под ред. С. И. Дракина. — М. : Мир, 1982.
20. Киселев, Ю. М. // Успехи химии. 2009. Т. 78 (1). С. 3—24.
21. Киселев, Ю. М. Химия координационных соединений / Ю. М. Киселев, Н. А. Добрынина. — М. : Академия, 2007.
22. Киселев, Ю. М., Третьяков Ю. Д. // Успехи химии. — 1999. — Т. 68. — № 5. — С. 401—415.
23. Клименко, Н. М. Квантово-химические расчеты комплексных соединений переходных металлов / Н. М. Клименко. — ВИНТИ, Итоги науки. — М. : ВИНТИ, 1978.
24. Костинова, Г. П., Корольков, Д. В., Костинов, Ю. П. // Успехи химии. — 1997. — Т. 66. — № 4. — С. 307—328.
25. Коттон, Ф. Основы неорганической химии : пер. с англ. / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. — М. : Мир, 1979.
26. Кукушкин, Ю. Н. Реакционная способность координационных соединений / Ю. Н. Кукушкин. — Л. : Химия, 1987.
27. Кукушкин, Ю. Н. Соединения высшего порядка / Ю. Н. Кукушкин. — Л. : Химия, 1991.
28. Кукушкин, Ю. Н. Химия координационных соединений / Ю. Н. Кукушкин. — М. : Высш. школа, 1985.
29. Ландау, Л. Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц. — М. : Физматгиз, 1989.
30. Левин, А. А. Введение в квантовую химию твердого тела / А. А. Левин. — М. : Химия, 1974.
31. Ливер, Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т. 1, 2 / Э. Ливер ; пер. под ред. А. Ю. Цивадзе. — М. : Мир, 1985.
32. Металлоорганическая химия переходных металлов. Основы и применения : сб. : пер. с англ. — М. : Мир, 1989. — Ч. 1, 2.
33. Минкин, В. И. Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. — Ростов н/Д : Изд. Феникс, 1997.
34. Нефедов, В. И. Взаимное влияние лигандов в неорганических соединениях / В. И. Нефедов, М. М. Гофман. — ВИНТИ, Итоги науки. — М. : ВИНТИ, 1978.
35. Скопенко, В. В. Координационная химия / В. В. Скопенко, А. Ю. Цивадзе, Л. И. Савранский, А. Д. Гарновский. — Киев : Академкнига, 2007.
36. Соколов, В. И. // Изв. Академии наук, серия химическая. 2001. № 8. С. 1275.

37. Соколов, В. И. Введение в теоретическую стереохимию / В. И. Соколов. — М. : Наука, 1979.
38. Степанов, Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Н. Ф. Степанов. — М. : Мир, 2001.
39. Тоуб, М. Механизмы неорганических реакций / М. Тоуб, Дж. Берджесс ; пер. с англ. под ред. А. А. Дроздова. — М. : Бином, 2012.
40. Урусов, В. С. Энергетическая кристаллохимия / В. С. Урусов. — М. : Наука, 1979.
41. Харрисон, В. Теория твердого тела / В. Харрисон. — М. : Мир, 1977.
42. Химия координационных соединений : сб. / под ред. Дж. Бейлара, Д. Буша ; пер. под ред. И. И. Черняева. — М. : ИЛ, 1960.
43. Хомский, Д. И. // Успехи физических наук. 1979. Т. 129. С. 443.
44. Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В. Г. Цирельсон. — М. : Бином, 2010.
45. Чаркин, О. П. Потенциальные поверхности и структурная нежесткость неорганических молекул / О. П. Чаркин, А. И. Болдырев. — ВИНТИ, Итоги науки. — М. : ВИНТИ, 1980.
46. Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия : пер. с англ. / К. Эльшенбройх. — М. : Бином, 2011.
47. Яцимирский, К. Б. Введение в бионеорганическую химию / К. Б. Яцимирский. — Киев : Наукова Думка, 1976.
48. Яцимирский, К. Б. Константы нестойкости комплексных соединений / К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев. — М. : Изд. АН СССР, 1959.
49. Comprehensive Coordination Chemistry. — 2003. — V. 1—10.
50. Comprehensive organometallic chemistry / ed. by G. Wilkinson. — Oxf., 1982. — V. 1—9.
51. Ewbank, J. D., Schafer, L., Ischenko, A. A. // Journal of Molecular Structure. — 2000. — V. 524. — P. 1—49.
52. Turova, N. Ya. The Chemistry of Metal Alkoxides / Turova N. Ya., Turevskaya E. P., Kessler V. G., Yanovskaya M. I. — Boston, Dordrecht, Lnd. : Kluwer Acad. Publ., 2002.

Ответы к упражнениям

К теме 1¹

1.1. Первая и вторая сфера — обычные термины, принимаемые в «растворной» химии координационных соединений. Действительно, поскольку и комплекс, и «внешнесферная» частица (одноатомный или более сложный ион, или даже комплекс) в растворе относительно изолированы друг от друга за счет сольватации, свойства раствора (прежде всего, спектроскопические) — практически аддитивны этим химическим частицам. Поэтому усложнение понятий не имеет смысла. Однако для кристаллов наблюдается другая ситуация. В этом случае за счет кулоновских сил могут объединяться несколько координационных сфер и говорить о формальном существовании третьей или четвертой координационной сферы вполне допустимо².

1.2. (1) Гексаамминосмий, (2) дибромодиаминаплатина, (3) хлоро-бис-(триэтилфосфин)(тиокарбонил)родий, (4) акватетрааминсульфиторутений, (5) хлорат диаминсеребра(I), (6) гидроксид тетрааминмеди(II), (7) хлорид тетрааминдихлороплатины(IV)-тетрааминплатины(II), (8) гексацианоферрат(II) тетрапиридинплатины(II), (9) тетрахлорплатинат(II) бис(этилендиамин) меди(II).

1.3. (1) Додекакарбонилтриосмий, (2) гексаацетатооксо-трирутений, (3) диакванитридооктахлорорутенат(IV)рубидия, (4) нонахлородивольфрабат(III)цезия, (5) декахлоротриренат дицезия, (6) ди(μ -гидразо)-бис(дихлороплатина), (7) ди(μ -гидроксо)-бис(диоксалатокобальтат(III))рубидия, (8) бис-(дикарбонатородат(II))бария (Rh—Rh), (9) (трифенилфосфин) золото-пентакарбонилмарганец (Au—Mn).

1.4. (1) Гексамминкобальти(III) хлорид, (2) аквопентаминкобальти(III) хлорид, (3) хлоропентаметиламинкобальти(III) хлорид, (4) дибромодиаминаплатина, (5) тринитротриамминкобальт, (6) аммония тетрахлоропалладат(II), (7) калия пентабromoамминплатинат(IV), (8) дихлоро-бис-(этилендиамин) кобальти(III) нитрат, (9) bromo-трис-(трифенилфосфин) платины(II)

¹ Ответы на вопросы, которые разбираются в тексте пособия или прямо следуют из решения предыдущих задач, здесь не даются.

² См., например, пособие: Асланов Л. А. Структуры веществ. М. : МГУ, 1989.

бромид, (10) калия тетраоксалато-μ-дигидроксохромат(III), (11) октаммин-μ-амидо-μ-гидроксо-кобальт(III) нитрат.

1.5. Соответственно, гексацианоферрат(II) калия, гексацианоферрат(III) калия, дицианоаргентат(I) калия, гексаамминкобальта(III) хлорид-сульфат, тетрахлолоплатинат(II) *тетракис*-(пиридин) платины(II), дихлоро-*бис*(триэтилфосфин) платина(II), *трис*-(этилендиамин) платина(IV) нитрат.

1.6. (1) Гексацианоферрат(III) калия; (2) хлорид акватриамминодихлорокобальта(III); (3) пентакарбонил железа; (4) нитрат гексаамминкобальта(III); (5) сульфат пентаакванитрозоний железа(I); (6) нитрозилпентацианоферрат(III) калия; (7) сульфат дихлоробис-(этилен-диамин) кобальта(III); (8) хлорид тетраамминонитрохлоридкобальта(III); (9) гексахлорхромат(III) гексаамминкобальта(III); (10) диамминдинитродихлорокобальтат(III) калия; (11) диамминдихлолоплатина(II); (12) бромид тетраамминдихлолоплатины(IV); (13) нитрат диамминдихлоло (этилендиамин) хрома(III); (14) хлорид триакватриамминхрома(III); (15) тетрахлолокобальтат(II) аммония.

1.7. (1) Нитрат хлоронитротетрамминкобальта(III); (2) катион диамминсеребра(I), (3) катион дигидроксононаамминдихрома(III), (4) катион гексааквамарганца(II), (5) катион *бис*-(этилендиамин) платины(II), (6) трихлолоамминплатинат(III) калия, (7) тетрафтороборат(III)-ион, (8) тетрагидроксодиакваалюминат(III)-ион; (9) тетратиованадат(V)-ион. (10) гексацианоферрат(III)-ион; (11) *бис*-(тиосульфато) аргентат(I)-ион; (12) тетраиодомеркурат(II) калия; (13) гексагидроксостибат(V) водорода; (14) дицианоаргентат(I) натрия; (15) тетрахлолоплатинат(IV) аммония; (16) гексафтороалюминат(III) калия; (17) хлорид(μ-амидо)-декаамминдигобальта(III) (или хлорид(μ-амидо)-*бис*(пента амминкобальта(III))); (18) ди(μ-хлоло)-тетрахлолодиалюминий (или ди-(μ-хлоло)-*бис*-(дихлолоалюми-ний)); (19) карбидогекса-μ-карбонилотакарбонилполиэдрогексагобальт(-1)ион; (20) дифенилацетилен-клизотетракис-(трикарбонилрутений).

1.8. (1) $[Al_2Cl_6]$; (2) $[Co_2(CO)_8]$; (3) $[Fe(C_5H_5)_2]$; (4) $[Mo_6Cl_{14}]$; (5) $[Ni(CO)_4]$; (6) $[Zn(py)_2Cl_2]$; (7) $[Hg_2(H_2O)_2]^{2+}$; (8) $[Nb_6Cl_{12}]^+$; (9) $[(NH_3)_5Co-NH_2-Co(NH_3)_5]Cl_5$; (10) $[Cl_2Al-(Cl)_2-AlCl_2]$; (11) $[Co_6C(CO)_{14}]^-$; (12) $Ru_4(CO)_{12}(C_2Ph_2)^-$.

1.9. Гексаммины (записываются через два «м») — соединения, содержащие шесть молекул аммиака, связанных с ионом металла (№ 1—3, 9—11, 17—19, 25—27). Гексамины (записываются через одну «м») — соединения, содержащие шесть молекул замещенных производных аммиака (аминов) (№ 4—6, 12—14, 22, 28—30). Соединения гексаминового типа могут содержать в составе комплексного иона нейтральные молекулы, не являющиеся производными аммиака (№ 7, 8, 15, 16, 20, 21, 23, 24, 31, 32).

1.10. В таблице представлены результаты такого изучения.

	Действие	Результат	Вывод
Лутеосоли	Вода	Соль растворяется	Соль растворима
Водный раствор	Лакмус	Синяя окраска (среда нейтральная)	Свободный аммиак отсутствует
Водный раствор	Щелочь	Отсутствие изменений	Аммиак не выделяется
Щелочной раствор	Кипячение	Выделение черного осадка Co_2O_3	Аммиак выделяется
Водный раствор	CO_3^{2-} , PO_4^{3-}	Отсутствие изменений	Свободный ион Co^{n+} отсутствует
Водный раствор	AgNO_3	Выпадение AgCl	Осаждается весь хлор
Раствор после осаждения AgCl	Упаривание	Кристаллы $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$	$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3 + 3\text{AgNO}_3 = 3\text{AgCl} + \text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$
Кристаллы лутеосоли	H_2SO_4 (конц)	Выпадение $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{NH}_3$	$2\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{NH}_3 + 6\text{HCl} \uparrow$

Общий вывод: Лутеосоли содержат один и тот же радикал $\langle \text{Co}(\text{NH}_3)_6 \rangle$. Формула лутеосоли: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

1.11. В таблице представлены результаты такого изучения.

	Действие	Результат	Вывод
Пурпуреосоли	Вода	Соль растворяется	Соль растворима
Водный раствор	Лакмус	Синяя окраска (среда нейтральная)	Свободный аммиак отсутствует
Водный раствор	Щелочь	Отсутствие изменений	Аммиак не выделяется
Щелочной раствор	Кипячение	Выделение черного осадка Co_2O_3	Аммиак выделяется
Водный раствор	CO_3^{2-} , PO_4^{3-}	Отсутствие изменений	Свободный ион Co^{n+} отсутствует
Водный раствор	AgNO_3	Немедленное выпадение AgCl	Осаждается 2/3 иона хлора
Раствор после осаждения AgCl	AgNO_3	Очень медленное выпадение AgCl	Вероятно вхождение 1/3 иона хлора в комплекс
Раствор соли	Молярная электропроводность $\mu \approx 260 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ при $V = 1000 \text{ л}$ и $t = 25^\circ \text{C}$.		

Общий вывод: пурпуреосоли содержат один и тот же радикал $\text{Co}(\text{NH}_3)_5$ и ион хлора, связанный с кобальтом «неионогенно». В рас-

творе присутствуют три иона. Формула пурпуреосоли: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Соединение относится к ацидопентаминовому типу.

Гексаммин можно получить при действии на хлорпентаммин жидким аммиаком.

1.12. В таблице представлены результаты такого изучения.

	Действие	Результат	Вывод
Розеосоль	Вода	Соль растворяется	Соль растворима
Водный раствор	Лакмус	Красная окраска (среда кислая)	Свободный аммиак отсутствует
Водный раствор	Щелочь	Отсутствие изменений	Аммиак не выделяется
Щелочной раствор	Кипячение	Выделение черного осадка Co_2O_3	Аммиак выделяется
Водный раствор	CO_3^{2-} , PO_4^{3-}	Отсутствие изменений	Свободный ион Co^{n+} отсутствует
Водный раствор	AgNO_3	Выпадение AgCl , окраска раствора не меняется	Осаждается весь хлор
Раствор после осаждения AgCl	Кристаллизация кирпично-красной соли состава $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Произошла замена ионов $\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{NO}_3^-$.
Розеосоль	Нагревание при 100°C	Удаление воды	Образуется соль $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.
Раствор розеосоли	Молярная электропроводность $\mu \approx 394 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ при $V = 1024 \text{ л}$ и $t = 25^\circ\text{C}$.		

Общий вывод: розеосоль можно описать валовой формулой $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а учитывая, что дегидратация вызывает разложение комплекса, делаем вывод о конституционном связывании воды. Розеосоль диссоциирует на 4 иона. Следовательно, состав соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$.

1.13. Прежде всего следует проверить наличие хлорид-иона во внешней сфере действием нитрата серебра. При немедленном выпадении осадка AgCl во внешней сфере располагается хлорид-ион. Если осадок быстро не выделяется, то во внешней сфере находится нитрат-ион. В первом случае состав комплекса описывается формулой: $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2$, во втором — $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]\text{Cl}_2$.

1.14. Если формула комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, то нитратом серебра осаждается внешнесферный хлорид в виде AgCl в количестве 1 моль. Если же формула комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$, то избытком нитрата серебра осаждается три моля AgCl .

1.15. $\text{K}_2[\text{PtCl}_4] - [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 - [\text{Cr}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3 - [\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$.

1.16. Ожидается следующая формула: $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{SO}_4)$. Название: сульфат хлоропентамминкобальта(III).

1.17. Формула: $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$. Название: хлорид аквапентаминиридия(III). При составлении формулы имели в виду соотношение $0,09 : 0,03 = 3$, которое отвечает индексу при хлорид-ионе.

1.18. Формула: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Br}]\text{Br}_2$. Название: бромид пентаакво-бромохрома(III). При составлении формулы имели в виду соотношение $0,004 : 0,002 = 2$, которое отвечает индексу при бромид-ионе.

1.19. Судя по величине электропроводимости, вещество диссоциирует на 3 иона, это: 2 иона бромидов и комплексный ион. Поэтому ожидается комплекс следующего состава: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}_2$. Название: бромид тетраамминдибромплатины(IV).

1.20. Во внутрикомплексных соединениях внешняя координационная сфера замыкается на внутреннюю и просто исчезает, если заряды на M^{z+} и солеобразующих группах (2А) совпадают. Внутренняя координационная сфера может иметь нулевой или отрицательный заряд в зависимости от числа лигандов А, R, L. Внутрикомплексные соли являются либо хелатными, либо макроциклическими. К ним относят комплексы с аминокислотами, β -дикетонатами, дитизонатами, дифенилкарбазонатами и т. д.

1.21. Пусть кобальт координирует октаноаалкиламин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$, образуя комплексный катион $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_{19}\text{H}_{37})_6]^{3+}$. Центральный атом кобальта прямо воздействует только на группу NH_2 лиганда. Поляризация лиганда ионом Co^{3+} заканчивается на атомах $\text{C}_3\text{—C}_5$, а остальные, $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ не испытывают заметного влияния иона кобальта и остаются практически неизменными (судя по РСА). На анионы внешней сферы (ионы Cl^-) действует электростатическое поле Co^{3+} , и они находятся к нему ближе, чем атомы $\text{C}_6\text{—C}_{18}$. Таким образом, большая часть атомов разветвленных лигандов находится за пределами внутренней координационной сферы и они включаются в структуру растворителя в качестве независимых компонентов алканов. В описанном случае внутренняя координационная сфера ограничивается ионом металла, шестью группировками NH_2 и шестью фрагментами ($\text{C}_1\text{—C}_5$) углеводорода. Далее простирается внешняя координационная сфера, состоящая из анионов Cl^- , а за ней индифферентная сфера $\text{C}_6\text{—C}_{18}$.

1.22. (См. ответ к задаче 1.21.) Во фталоцианине цинка размер внутренней координационной сферы, казалось бы, можно ограничить координационным узлом ZnN_4 , так как в нем реализуется наиболее сильное взаимодействие катиона Zn^{2+} с донорными атомами азота. Однако плоскому фталоцианину придает специфику весь 16-членный макроцикл N_8C_8 , действие которого через сопряженную ароматическую систему π -электронов делает комплекс устойчивым даже в (8—17) М H_2SO_4 при 298 К. Поэтому за внутреннюю коор-

динационную сферу правильнее принять ZnN_8C_8 . Взаимодействие центрального атома с бензольными ядрами фталоцианина очень слабое, в связи с чем эти ядра выносятся по Б. Д. Березину в *индифферентную координационную сферу*.

1.23. Указанный карбонил относится к биядерным и мостиковым металлоорганическим¹ комплексам, а группы СО связаны с кобальтом донорно-акцепторной связью. В растворах такие соединения могут обмениваться СО-группами с другими лигандами в различных реакциях замещения лигандов. Комплекс не имеет общих классических структурных признаков комплексных соединений. В нем нельзя выделить обособленную внутреннюю координационную сферу. Можно, правда, достаточно условно определить часть этой сферы. Наличие связи металл-металл позволяет считать, что два атома кобальта составляют центральное ядро.

1.24. В указанном комплексе имеются общая внешняя и общая внутренняя координационные сферы. Внешнюю сферу составляют два аниона хлора на три комплексообразователя. При движении ионов Cl^- в суммарном электростатическом поле ядра комплекса они долго пребывают на потенциальной поверхности крайних атомов хрома.

Внутренняя координационная сфера состоит из трех неравноценных фрагментов. Координационная сфера $Cr^{(1)}$ насыщает свое химическое сродство двумя гидроксильными группами и двумя молекулами воды, а также двумя мостиковыми ОН-группами. Сфера $Cr^{(3)}$ химически насыщается одной ОН-группой, тремя молекулами воды и двумя мостиковыми гидроксильными группами. Наконец, координационная сфера $Cr^{(2)}$ насыщается двумя молекулами воды и четырьмя мостиковыми ОН-группами. Понятно, что минимальный эффективный положительный заряд будет у $Cr^{(1)}$, причем у $Cr^{(2)}$ и $Cr^{(3)}$ заряды выше. Следовательно, при замещении воды на лиганд наиболее реакционноспособным должен быть $Cr^{(1)}$. Наиболее сильно экранирован $Cr^{(2)}$, который должен быть наименее реакционноспособным.

К теме 2

2.1. Метод получения заключается в добавлении к водному раствору соли никеля(II) 25%-ного раствора аммиака. Сначала происходит «посинение» исходного зеленого раствора и образование взвеси $Ni(OH)_2$, которая при дальнейшем введении аммиака растворяется, а раствор приобретает фиолетовую окраску (характерна для иона $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$). Если в него ввести, например, концентрированный

¹ Наличие связи металл-углерод часто считается признаком металлоорганических соединений, хотя это не всегда так. Действительно, соль Цейзе (получена в 1827 г) состава $KCl \cdot PtCl_2 \cdot C_2H_4 \cdot H_2O$ (комплекс $K[(C_2H_4)PtCl_3] \cdot H_2O$) чаще всего причисляют к объектам координационной химии.

раствор KBr, то можно выделить красивые фиолетовые кристаллы соли $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$. Реакция протекает по схеме: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 6\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$.

2.2. Способ Бирнбаума: взаимодействием солянокислого раствора PtCl_2 с этиленом в присутствии хлорида калия. **Способ Черняева:** продуванием этилена в солянокислый раствор хлороплатината(II) калия.

2.3. Искомый комплекс образуется с высоким выходом при действии жидкого аммиака на безводный хлорид хрома(III).

2.4. Реакция $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{X}_2 + \text{HNO}_2 \leftrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2 + \text{HCl} \uparrow$ вполне осуществима. Однако положение равновесия определяется соотношением присущего ионам Cl^- и NO_2^- стремления к ковалентному связыванию с центральным ионом и соотношением концентраций реагирующих веществ. Для комплексов Pt и Pd ион NO_2^- дает с металлом более прочную связь, чем NO_3^- или Cl^- , и реакция сдвинута в сторону образования нитритных комплексов. В случае кобальта различие в прочности связи менее значимо. Для замещения Cl^- -иона на более слабо удерживающуюся в комплексе NO_3^- -группу соль, содержащую ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, нагревают с нитратом серебра. При этом медленно образуется AgCl и ион хлора удаляется из сферы реакции ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{X}_2 + \text{AgNO}_3 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]\text{X}_2 + \text{AgCl} \downarrow$).

2.5. Искомый трудно растворимый комплекс образуется при действии 25%-ного раствора аммиака на $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$.

2.6. В таблице представлены результаты такого изучения.

	Действие	Результат	Вывод
Соль	Вода	Соль растворяется	Соль растворима
Водный раствор	Щелочь	Отсутствие изменений	Аммиак не выделяется
Щелочной раствор	Кипячение	Выделение черного осадка Co_2O_3	Аммиак выделяется
Водный раствор	PO_4^{3-}	Отсутствие изменений	Свободный ион Co^{n+} отсутствует
Водный раствор	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Отсутствие изменений	Слабо связанный ион CO_3^{2-} отсутствует
Водный раствор	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, раствор, t°	Медленное выделение осадка	Вероятно вхождение иона CO_3^{2-} во внутреннюю сферу комплекса
Водный раствор	AgNO_3	Выпадение AgCl , окраска раствора не меняется	Осаждается весь хлор, он вероятно содержится во внешней сфере

Общий вывод: дополнительно учитывая данные электропроводности, соли можно приписать формулу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$.

2.7. Карбонат-ион замещается NO_2^- -группировками по уравнению: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{X} + 2\text{NaNO}_2 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{X} + \text{Na}_2\text{CO}_3$. Кислая среда здесь необходима для разрушения Na_2CO_3 и обеспечения необратимости реакции за счет удаления CO_2 . Соединение состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$, кристаллизующееся в ромбических призмах коричнево-желтого цвета, называли *флавосолью* (от латинского *flavus*), в котором обе группы NO_2^- связаны «неионогенно».

2.8. Внешнесферная группа NO_2^- разрушается с выделением окислов азота.

2.9. В первом и третьем случаях образуется кроцеосоль, а во втором — флавосоль состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$. (Явление изомерии комплексных соединений сыграло важнейшую роль в разработке координационной теории.)

2.10. Бис-(η^5 -циклопентадиенил) железо, бис-(η^6 -бензол)хром, трис-(η^3 -аллил)хром, бис-(η^8 -1,3,5,7-циклооктатетраен)уран, трикарбонил(η^7 -циклогептатриенил)молибдена.

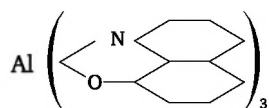
2.11. Из общего класса гетероциклических соединений выделяют группу внутрикомплексных соединений, обладающих определённой совокупностью свойств: некоторые примеры даны в тексте (см. п. 2.6).

Во-первых, лиганды, образующие ВКС, обязательно содержат (а) водородсодержащие группы, способные к образованию связей путем замещения центральным ионом иона водорода данной группы (это $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $=\text{NOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}$, $-\text{NHR}$ и др.); (б) донорные группы, содержащие свободную пару электронов, способную к донированию ц. а. Это незамещенная ($-\text{NH}_2$) и замещенные аминогруппы, оксимная ($=\text{NOH}$) группа, спиртовый гидроксил, карбонильная группа $=\text{CO}$, тиоэфирная и др.

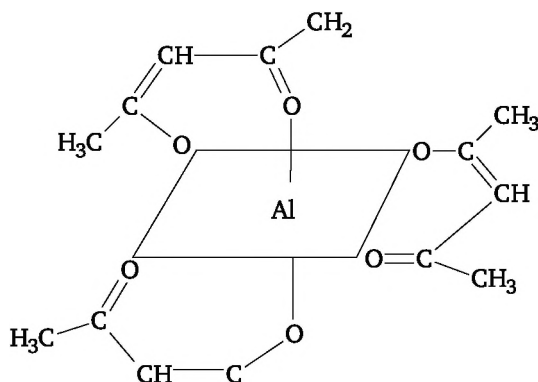
К примеру, этилендиамин или оксалато-группа образуют гетероциклы в комплексах с кобальтом $\{[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}, [\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}\}$, которые не являются ВКС, так как лиганды связаны с ц. а. $\{\text{Co}(\text{III})\}$ только за счет главной (ох) или только за счет побочной (en) валентностей.

Напротив, аминокислоты, например гликокол $\text{NH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$, содержат два типа групп: $-\text{NH}_2$ -группу, обладающую донорной функцией, и $-\text{COOH}$ -группу, дающую связь путем замещения атома водорода на металл.

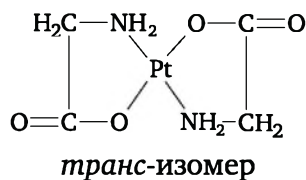
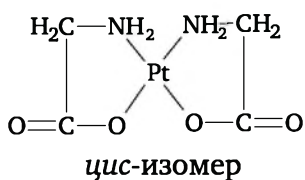
Обычно также, что ВКС образуются ионами металла, у которых КЧ в два раза больше его заряда (например, для следующих ц. а. с КЧ = 4, это Be(II) или Ni(II), и с КЧ = 6, это Fe(III), Al(III), Co(III) типа:



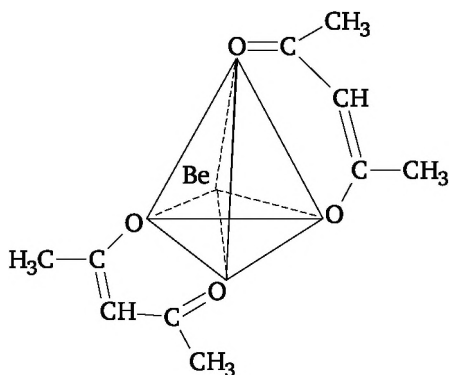
Так как ВКС являются циклическими, то комплексы с $K\chi_{ц. а.} = 6$ имеют близкое к октаэдрическому (или даже правильное октаэдрическое) ближнее координационное окружение, как это наблюдается для ацетилацетоната алюминия:



То же и для $K\chi_{ц. а.} = 4$, в комплексах платины с аминокислотами (донорные атомы находятся в вершинах квадратного полиэдра):



или бериллия в ацетилацетонате (здесь донорные атомы располагаются по вершинам тетраэдра):



Во-вторых, для ВКС возможна оптическая или геометрическая изомерия. К сожалению, для ВКС разделение на антиподы затруднено, так как они неэлектролиты.

В-третьих, образование *ВКС* происходит в соответствии с правилом циклов, т. е. наибольшей устойчивостью характеризуются *ВКС* с пяти- или шестичленными циклами.

Например, α - и β -аминокислоты образуют устойчивые внутренние комплексы с Pt(II) или Cu(II) и другими ионами двухвалентных металлов, однако аналогичные производные с γ - и δ -аминокислотами неизвестны.

В-четвертых, разрыв цикла в *ВКС* происходит по наименее прочной связи. Например, связь Pt(II)—N отличается большей прочностью, чем связь Pt(II)—O. Поэтому при нагревании с соляной кислотой соединений двухвалентной платины с аминокислотами разрыв цикла происходит по связи платина-кислород.

Наконец, в узлах кристаллической решетки *ВКС* находятся не ионы, а молекулы, что придает им заметную специфику: они плохо растворимы в воде и растворимы в органических растворителях, обладают высокой упругостью пара при невысоких температурах и для них характерны относительно низкие температуры плавления и сублимации.

К теме 3

3.1. Степень окисления иона может иметь положительное, нулевое и отрицательное значения. Положительная степень окисления определяется числом электронов, отданных данным атомом, а отрицательная — числом притянутых данным атомом электронов. При вычислении степени окисления следует руководствоваться следующими правилами.

1. Степени окисления атомов в простых веществах равны нулю.
2. Степени окисления ионов в веществах ионной природы равны значениям электрических зарядов этих ионов.

3. Степени окисления атомов в соединениях ковалентной природы определяются при условном расчете, что каждый оттянутый от атома электрон придает ему заряд, равный +1, а каждый притянутый электрон — заряд, равный –1.

4. Алгебраическая сумма состояний окисления всех атомов соединения равна нулю.

5. Атом фтора во всех его соединениях с другими элементами имеет степень окисления –1.

6. В соединениях степень окисления отрицательна у атомов элементов с большей электроотрицательностью и положительна — у атомов элементов с меньшей электроотрицательностью.

Степень окисления — формальная величина, численно сходная с используемым в тексте пособия понятием о состоянии окисления.

3.2. Эффективные ионные радиусы описывают ионы как жесткие недеформируемые сферы, силовое поле вокруг которых имеет

центральную симметрию. Если ион находится в позиции, не обладающей центром симметрии, или подвергается односторонним внешним воздействиям, то должна происходить деформация электронных оболочек иона. Термин впервые был введен в 1920-е гг. М. Борном и В. Гейзенбергом и повсеместно принят химиками и физиками после фундаментальных работ К. Фаянса (1924), Ф. Гунда (1925) и Л. Полинга (1927).

3.3. Ион O^{2-} в структуре перовскита окружен двумя Ti^{4+} ($KЧ = 6$) и четырьмя Ca^{2+} ($KЧ = 12$), валентные усилия которых равны $v_{Ti} = 4/6 = 2/3$ и $v_{Ca} = 2/12 = 1/6$. Сумма $\sum_i v_i = 2\left(\frac{2}{3}\right) + 4\left(\frac{1}{6}\right) = 2$ точно соответствует заряду аниона.

3.4. Для ZnS с тетраэдрической координацией обоих атомов $v_{Zn} = 1/2$ и $\sum v_i = 4\left(\frac{1}{2}\right) = 2$, что равно валентности серы, как требует упомянутое правило.

По мнению Урусова в этих случаях, «по существу, более правильно использовать не валентное усилие катиона, а порядок (кратность) ковалентной связи. Самое простое, хотя и не самое строгое, определение порядка связи есть отношение валентности к координационному числу. Тогда порядок связи в структуре сфалерита $k = 1/2$, и правило Полинга вновь будет выполняться».

3.5. В структуре пироклора все шесть расстояний В–О равны (В занимает правильную систему точек с симметрией $\bar{3}m$). Следовательно, $v(B) = 5/6$. Однако А-восьмивершинники характеризуются резким различием отдельных расстояний. в структуре $Cd_2Nb_2O_7$ два расстояния $Cd-O1$ равны $2,25 \text{ \AA}$, а остальные шесть расстояний $Cd-O2$ составляют $2,73 \text{ \AA}$. С учетом $\lambda_{Cd} = 6$, найдем, что валентное усилие в связи $Cd-O1$ оказывается равным $0,52$, а в связи $Cd-O2$ только $0,16$. С этими v_i сумма валентных усилий на $O1$ составит $4 \cdot 0,52 = 2,08$, а на $O2$ — $2(0,16) + 2(5/6) = 1,99$. Оба новых значения близки к валентности аниона 2, т. е. отвечают условию локального баланса валентностей.

3.6.

	Лиганд	R_k	k		Лиганд	R_k	k
Sb1	Se2	2,66(2)	0,89	Se1	Sb2	2,58(1)	1,21
	Se3	2,66(1)	0,89		Sb2	2,98(2)	0,26
	S1	3,33(2)	0,10		Sb1	3,22(2)	0,10
	Se2	3,26(1)	0,09				$\Sigma = 1,93$
	Se3	3,74(1)	0,01	Se2	Sb1	2,66(2)	0,89
			$\Sigma = 2,97$		Sb1	3,26(1)	0,09

	Лиганд	R_k	k		Лиганд	R_k	k
Sb2	Se1	2,58(1)	1,21		Sb2	3,46(2)	0,04
	Se3	2,78(2)	0,56				$\Sigma = 1,95$
	Se1	2,98(2)	0,26	Se3	Sb1	2,66(1)	0,89
	Se2	3,46(2)	0,04		Sb2	2,78(2)	0,56
			$\Sigma = 2,93$		Sb3	3,74(1)	0,01
							$\Sigma = 2,02$

Кристаллографически различные атомы Sb и Se обнаруживают постоянные валентности +3 и –2, равные приблизительно сумме кратностей связей для каждого из них, причем некоторый вклад в локальный баланс дают и соседи, расположенные от центрального атома примерно на 40 % дальше, чем ближайшие.

3.4. Интенсивность электрического поля можно рассчитать по закону Кулона: $E = e/r$. На расстоянии 10 \AA от центра однозарядного иона расчет дает $E = [4,8 \cdot 10^{-10} \text{ ед. CGSE} / (10 \cdot 10^{-8})^2] \cdot 300 = 14,4 \cdot 10^6 \text{ В/см}$ (300 — коэффициент пересчета от ед. CGSE к В).

Примечание

Ионные радиусы составляют порядка 1 \AA , поэтому на расстоянии 10 \AA ион нельзя принимать за точечный заряд, и полученная величина имеет только оценочное значение.

3.8. Комплекс ML : обозначим расстояние между ионами M^+ и L^- через r . Сила притяжения (F) разноименно заряженных ионов составляет:

$$F = e_1 e_2 / r^2 = e^2 / r.$$

Ионы сближаются до соприкосновения. Расстояние между центрами λ равно сумме их ионных радиусов, т. е. энергия образования соединения ML равна

$$E_{ML}^1 = \int_{\infty}^{\lambda} F dr = \int_{\infty}^{\lambda} e^2 / r^2 dr = -e^2 / \lambda = e^2 / (r_M + r_L).$$

Комплекс $[ML_2]^-$. Здесь и в дальнейшем кроме силы притяжения появляется и сила отталкивания, действующая в связи с наличием одноименно заряженных лигандов. Для линейной структуры ком-

¹ Знак «минус» указывает на то, что потенциальная энергия системы уменьшается, т. е. энергия выделяется.

плекса последняя минимальна, когда лиганды приближаются к центральному иону с противоположных сторон. Сила отталкивания (F^*) равна

$$F^* = -e^2/(2r)^2 = -s_2 \times e^2/r (s_2 = 1/4).$$

Коэффициент s_2 называют коэффициентом экранирования¹.

Сила взаимодействия между ионом M^+ и каждым ионом L^- составляет

$$F_{\text{tot}} = F + F^* = e^2/r^2 - 1/4 \times e^2/r^2 = (1 - s_2)e^2/r.$$

Энергия, выделяющаяся при сближении ионов L^- и M^+ с бесконечного большого расстояния равна

$$E = \int_{\infty}^{\lambda} F_{\text{tot}} dr = (1 - s_2) \int_{\infty}^{\lambda} e^2/r^2 dr = -(1 - s_2)e^2/\lambda.$$

Так как в комплексе содержится два иона лиганда, энергия образования равна

$$E_{[ML_2]^-} = 2E = -2(1 - 0,25)e^2/\lambda = -1,5 e^2/(r_M + r_L).$$

Комплекс $[ML_3]^-$. Комплекс представляет собой правильный треугольник. Нетрудно убедиться, что сила взаимодействия между ионом M^+ и каждым ионом L^- равна

$$F_{\text{tot}} = F + F^* = e^2/r^2 - s_3 \times e^2/r^2 = (1 - s_3)e^2/r.$$

Отсюда энергия образования

$$\begin{aligned} E_{[ML_3]^{2-}} &= 3 \int_{\infty}^{\lambda} F_{\text{tot}} dr = 3(1 - s_3) \int_{\infty}^{\lambda} e^2/r^2 dr = \\ &= -3(1 - s_3)e^2/\lambda = -1,26e^2/(r_M + r_L). \end{aligned}$$

3.9. В бинарном соединении поляризующее действие иона Co^{4+} распределяется между четырьмя ионами фтора и оказывается настолько сильным, что Co оттягивает электроны от ионов фтора, восстанавливаясь до Co^{3+} . В координационных соединениях указанного состава поляризующее действие Co^{4+} распределяется на 6 лигандов. Поэтому каждый лиганд поляризуется в меньшей степени и центральный атом уже не может отобрать электроны.

3.10. Считаем число валентных электронов: (а) $2(C_5H_5^-) = 12e$, $Fe^{2+} = 6e$, $\Sigma = 18e$; (б) $10(CO) = 20e$, $2Mn^0 = 14e$, $\Sigma = 34e/2 = 17e$,

¹ Коэффициент экранирования s_i (i — число лигандов в комплексе) показывает, насколько лиганды экранируют комплекссообразователь от взаимодействия с другими противоположно заряженными ионами, т. е. опосредованно характеризует вклад сил отталкивания в общую энергию образования комплекса $[ML_n]$.

$Mn-Mn = 1e \Sigma 17 + 1 = 18e$. Для пентакарбонила марганца число валентных электронов составляет $17e$, что свидетельствует о неустойчивости мономера.

3.11. Считаем число валентных электронов: (а) $6 (CO) = 12e$, $V^{-1} = 6e$, $\Sigma = 18e$; (б) $3 (CO) = 6e$, $Cr = 5e$, $Mn^0 = 7e$, $\Sigma = 18e$; (в) $4 (CO) = 8e$, $Fe^{-2} = 10e$, $\Sigma = 18e$; (г) $4 (CO) = 8e$, $(CH_3) = 1e$, $Co^0 = 9e$, $\Sigma = 18e$. Все комплексы подчиняются правилу 18 электронов и их можно считать термодинамически устойчивыми.

3.12. Считаем число валентных электронов: (а) $6 (CN) = 12e$, $Fe^{2+} = 6e$, $\Sigma = 18e$; (б) $5 (PF_3) = 10e$, $Fe^0 = 8e$, $\Sigma = 18e$; (в) $4 (CNR) = 8e$, $Ni^0 = 10e$, $\Sigma = 18e$; (г) $8 (CN) = 16e$, $W^0 = 2e$, $\Sigma = 18e$; (д) $6 (F^-) = 12e$, $Pt^{4+} = 6e$; (е) $6 (NH_3) = 12e$, $Co^{3+} = 6e$, $\Sigma = 18e$. Все комплексы подчиняются правилу 18 электронов и их можно считать термодинамически устойчивыми.

3.13. ICl_3 ($7 + 3 = 10/2 = 5$, тригональная бипирамида, 2 неподеленные пары — в ее экваторе, геометрия — *T*-образная молекула), ICl_4 ($7 + 4 + 1 = 12/2 = 6$, октаэдр, 2 неподеленные пары в экваторе, геометрия — квадрат), XeF_2 ($8 + 2 = 10/2 = 5$, тригональная бипирамида, 3 неподеленные пары — в экваторе, геометрия — линейная молекула), XeF_3^+ ($8 + 3 - 1 = 10/2 = 5$, тригональная бипирамида, 2 неподеленные пары — в ее экваторе, геометрия — *T*-образный ион), SO_4^{2-} ($6 + 8 + 2 = 16/2 = 8 - 4 = 4$, тетраэдр, неподеленные пары отсутствуют, геометрия — тетраэдр).

3.14. (а) CH_4 — неискаженный тетраэдр (угол $H-C-H = 109^\circ 28'$), NH_3 — тригональная пирамида (угол $H-N-H = 107^\circ 18'$); (б) угол $F-Br-F$ меньше угла $F-S-F$; (в) угол $X-S-X$ в молекуле SOF_4 меньше, чем в молекуле $SOCl_4$; (г) угол $Cl-O-Cl$ в молекуле Cl_2O меньше угла $H-O-H$ в молекуле H_2O .

К теме 4

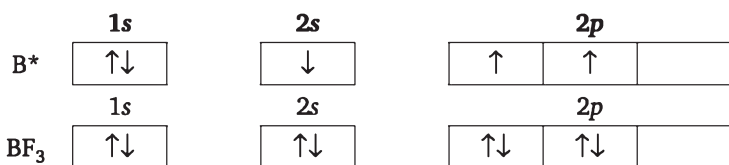
4.1. (а) Из уравнения (1) следует:

$$\bar{N} = (1/3) \cdot (\log \bar{M} / \log p).$$

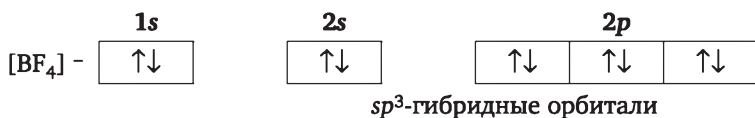
Взяв значения $\bar{M} \sim 10^9$ и $p = 3$, получим $\bar{N} = (1/3) \cdot (9/0,48) = 6$. В принципе можно увеличить это число, например, до $\bar{N} \sim 20$. Но экспоненциальная зависимость в (1) представляет собой «стенку», серьезно ограничивающую рост \bar{N} .

(б) Из уравнения (1) легко найти, что при $p = 3$: $M \sim 3^{300} \sim 10^{150}$. Трудно представить себе такой прогресс в области вычислительной техники, который когда-либо позволит минимизировать величину в пространстве 10^{150} измерений.

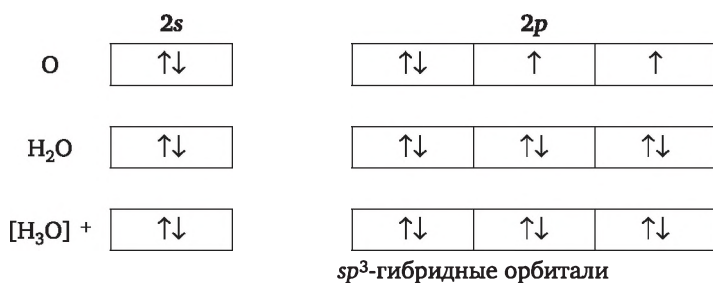
4.2. *Тетрафторборат-ион* $[BF_4]^-$. В атоме бора имеется один неспаренный $2p$ -электрон. Электрон из пары $2s^2$ переводится (промотируется) в возбужденное состояние и перемещается на $2p$ -подуровень:



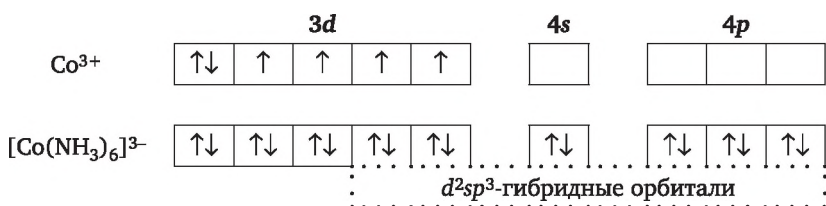
Ионы фтора при образовании молекулы BF₃ подают свои электроны на орбитали бора с sp^2 -гибридизацией. Четвертая гибридная орбиталь образуется при включении в рассмотрение электрона от четвертого иона фтора, а также электрона, обуславливающего заряд иона:



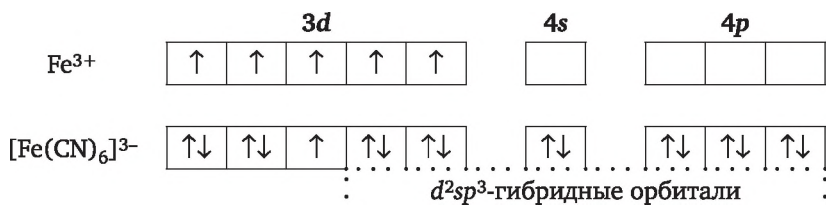
Ион гидроксония:



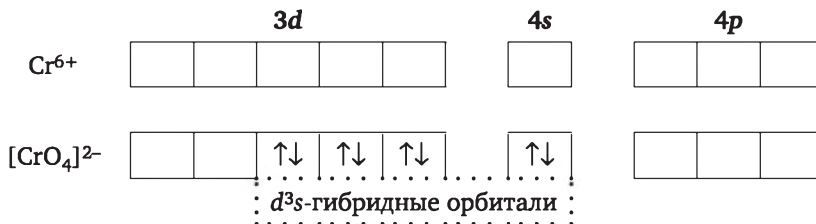
Аммиакат трехвалентного кобальта. Возбуждение конфигурации приводит к полному спариванию электронов свободного иона и высвобождению двух «ячеек» для размещения в них двух пар электронов лиганда



Гексацианоферрат(III)-ион. Возбуждение конфигурации приводит к спариванию электронов свободного иона и высвобождению двух «ячеек» для размещения в них двух пар электронов лиганда



Хромат(VI)-ион. Электронная конфигурация хромата не содержит электронов. Тем не менее электронные пары лигандов вакантные 3d-орбитали не занимают:



Состояние	E	$8C_3$	$3C_2 = 3C_4^2$	$6C_2$	$6C_4$	Непроводимые представления (группа O_h)
S ($L = 0$)	1	1	1	1	1	A_{1g}
P ($L = 1$)	3	0	-1	-1	1	T_{1u}
D ($L = 2$)	5	-1	1	1	-1	$E_g + T_{2g}$
F ($L = 3$)	7	1	-1	-1	-1	$A_{2u} + T_{1u} + T_{2u}$
G ($L = 4$)	9	0	1	1	1	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H ($L = 5$)	11	-1	-1	-1	1	$E_u + 2T_{1u} + T_{2u}$
I ($L = 6$)	13	1	1	1	-1	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

4.4. Ответы не даются из-за их тривиальности.

4.5. Для электронной конфигурации p^4

$m =$	1	0	-1	$M_L = \sum m$	$M_S = \sum m_s$
1	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		2	0
2	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	1	1
3	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\downarrow	1	0
4	$\uparrow\downarrow$	\downarrow	\uparrow	1	0
5	$\uparrow\downarrow$	\downarrow	\downarrow	1	-1
6	\uparrow	$\downarrow\uparrow$	\uparrow	0	1
7	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	\downarrow	0	0
8	$\uparrow\downarrow$		$\uparrow\downarrow$	0	0
9	\downarrow	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	0	0
10	\downarrow	$\uparrow\downarrow$	\downarrow	0	-1
11	\uparrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	-1	1
12	\uparrow	\downarrow	$\uparrow\downarrow$	-1	0
13	\downarrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	-1	0
14	\downarrow	\downarrow	$\uparrow\downarrow$	-1	-1
15		$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	-2	0

Состояния имеют в точности те же значения M_L и M_S , что и для конфигурации p^2 . Следовательно, конфигурация p^4 дает те же термы, что и конфигурация p^2 .

4.6. Для определения термов основного состояния атомов кислорода и хрома по правилу Грегори необходимо выполнить следующие действия:

(1) записать электронную конфигурацию валентных оболочек;

(а) атом кислорода — это $2p^4$;

(б) атом хрома — $3d^5 4s^1$;

(2) распределить электроны по соответствующим ячейкам, чтобы в соответствии с правилами Хунда получить максимальные значения S и L (т. е. составить конфигурацию с максимальным числом неспаренных спинов и максимально возможным числом электронов в ячейках с наибольшими значениями m_l):

(а) атом кислорода:

	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow
m_l	1	0	-1

(здесь m_l — микросостояния, т. е. проекции орбитального момента электрона в водородоподобном атоме; проекции полного орбитального момента M_L могут принимать дискретный ряд значений $M_L = L, L - 1, \dots, -L + 1, -L$, всего $2L + 1$ значений);

(б) атом хрома:

	3d						4s
	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow		\uparrow
m_l	2	1	0	-1	-2		0

(3) квантовые числа m_l суммировать и получить M_L ; эти значения указывают на величину квантового числа L ;

(а) атом кислорода:

так как в электронной оболочке мы имеем 2 электрона при $m_l = 1$ и по 1 электрону при $m_l = 0$ и $m_l = -1$, суммируя, получаем $2 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + (-1) \cdot 1$ и $M_L = 1$. Отсюда видно, что в роли основного выступает P -состояние;

(б) атом хрома:

в электронной оболочке для каждого m_l имеет место по одному электрону, а в сумме получаем $M_L = 0$ или для основного — S -состояние;

(4) по числу неспаренных электронов определить мультиплетность термина:

(а) атом кислорода:

$$S = 2 \times 1/2 = 1; 2S + 1 = 3;$$

(б) атом хрома

$$S = 6 \times 1/2 = 3; 2S + 1 = 7;$$

(5) по третьему правилу Хунда найти значение J .

(а) атом кислорода:

возможные значения $J = 2, 1, 0$. Оболочка заполнена более чем наполовину, следовательно, выбирается максимальное значение $J = 2$ (так как $L = 1, S = 1$ получаем $L = S; J = L + S = 2$);

(б) атом хрома:

$$J = L + S = 0 + 3 = 3.$$

Вывод: искомые термы основного состояния: кислород — 3P_2 ; хром — 7S_3

4.7—4.13. Ответы не даются из-за их тривиальности.

4.14. Алгебраически вычитая $-12Dq$, получим следующие уравнения, которые описывают энергии различных переходов кристаллического поля:

$$E({}^2E) = 9B + 3C - 90 B^2/10Dq = 9100 \text{ см}^{-1};$$

$$E({}^2T_1) = 9B + 3C - 24 B^2/10Dq = 10\,100 \text{ см}^{-1};$$

$$E({}^2T_2) = 15B + 5C - 176 B^2/10Dq = 17\,700 \text{ см}^{-1}.$$

Решая систему уравнений относительно очевидных неизвестных, получим

$$B = 543 \text{ см}^{-1}, C = 2172 \text{ см}^{-1} (C \sim 4B), Dq = 3280 \text{ см}^{-1}.$$

Здесь следует принять во внимание наличие спин-орбитального взаимодействия, константа которого для рассматриваемых иона и соединения составляет 2550 см^{-1} . Эта величина получена при анализе экспериментального спектра с учетом спин-орбитального расщепления основного состояния. Она отличается от расчетной для свободного иона (составляет 3300 см^{-1}), что связано с ковалентной составляющей связи.

Примерно то же получим и при сопоставлении найденного здесь параметра B с теоретическим, который должен составлять 642 см^{-1} . Отношение $B_{\text{эксп}}$ к $B_{\text{теор}}$ дает параметр $\beta = 0,845$, который обычно связывают со степенью ионности связи металл — лиганд.

Проведем расчеты по спектроскохимическим уравнениям.

$10Dq = f_L \cdot g_M$. Для рассматриваемого случая $10Dq$ получается близким для найденного из экспериментальных данных (376 против 380) $1 - \beta = h_L \cdot k_M$. Оценка нефелоксетического параметра β приводит к величине 0,84, что очень близко к полученному здесь.

Вывод: отнесение, данное в таблице, представляется вполне приемлемым.

4.15. Ответ не дается из-за его тривиальности.

4.16. (а) Для соединений с одинаковыми одноатомными лигандами:

d^n	КЧ	Слабое поле		Сильное поле
n :			Строение	Строение
1	6	O_h	Октаэдр*	Для этих конфигураций комплексы 3d-серии сильного поля маловероятны

d^n	КЧ	Слабое поле		Сильное поле	
n :			Строение	Строение	
	4	D_{2d}	Искаженный тетраэдр		
2	6	O_h	Октаэдр*		
	4	T_d	Тетраэдр*		
3	6	O_h	Октаэдр*	O_h	Октаэдр*
	4	T_d	Тетраэдр *	T_d	Тетраэдр *
4	6	D_{4h}	Искаженный октаэдр или ромб	O_h	Октаэдр*
		C_{2h}			
	4	C_{3v}	Искаженный тетраэдр или квадрат	T_d	Тетраэдр
		D_{4h}			
5	6	O_h	Октаэдр*	O_h	Октаэдр*
	4	T_d	Тетраэдр*	T_d	Тетраэдр*
6	6	O_h	Октаэдр*,	O_h	Октаэдр*
		D_{4h}	Искаженный октаэдр**		
	4	C_{3v}	Искаженный тетраэдр или квадрат	C_{3v}	Искаженный тетраэдр или квадрат
		D_{4h}		D_{4h}	
7	6	O_h	Октаэдр*	O_h	Октаэдр*
	4	T_d	Тетраэдр*	T_d	Тетраэдр*
8	6	O_h	Октаэдр*	O_h	Октаэдр*
	4	T_d	Тетраэдр*	T_d	Тетраэдр*
9	6	D_{4h}	Искаженный октаэдр	D_{4h}	Квадрат или искажен- ный октаэдр
		$\rightarrow C_{2v}$			
	4	$T_d \rightarrow$	Искаженный тетраэдр	$T_d \rightarrow$	Искаженный тетраэдр
		D_{2h}, C_s		D_{2h}, C_s	
10	6	O_h	Октаэдр*	O_h	Октаэдр*
	4	T_d	Тетраэдр*	T_d	Тетраэдр*

* Статический эффект Яна — Теллера маловероятен из-за отсутствия дважды вырожденного (e) основного электронного состояния.

** Возможен динамический эффект Яна — Теллера из возбужденного состояния типа e .

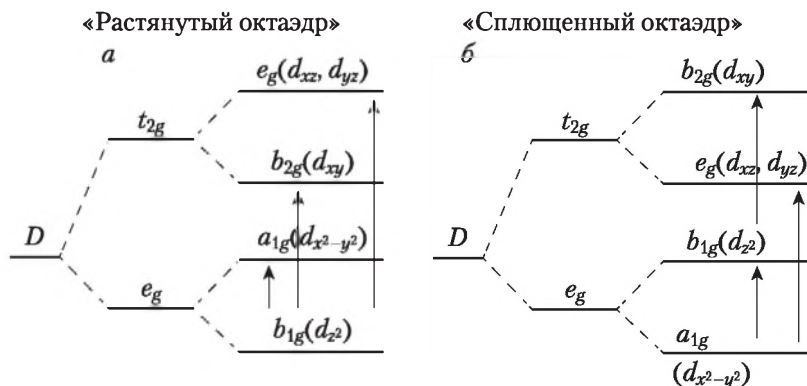
(б) Для этих комплексов имеют место конфигурации d^6 , причем первые два комплекса являются высокоспиновыми, а последний — низкоспиновым. Первые комплексы — укороченные октаэдры, последний — правильный октаэдр.

4.17. $10Dq = h\nu = h(c/\lambda) = (6,6 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8)/(5 \cdot 10^{-7}) \approx 4 \cdot 10^{-19} = 2,5 \text{ эВ}$. Раствор поглощает зеленую компоненту видимого света ($\lambda = 500 \text{ нм}$).

4.18. Амины создают комплексы более сильного поля. Полоса поглощения смещается из дальней красной в среднюю красную область.

4.19. В комплексах сходного строения металл, находящийся в более высоком состоянии окисления, обуславливает полосу ПЗ типа лиганд — металл при более низкой частоте ($44\,000 \text{ см}^{-1}$ для $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и $31\,000 \text{ см}^{-1}$ для $[\text{AuCl}_4]^-$).

4.20. С учетом эффекта Яна — Теллера комплекс Cu(II) (d^9) может быть либо «сплюснутым», либо «растянутым» октаэдром (в обоих случаях точечная симметрия D_{4h}). Для удлинненного октаэдра возможны $d-d$ -переходы с малыми коэффициентами экстинкции типа: $B_{1g} \rightarrow E_g$, $B_{1g} \rightarrow B_{2g}$, $B_{1g} \rightarrow A_{1g}$, в другом случае — $A_{1g} \rightarrow B_{1g}$, $A_{1g} \rightarrow E_g$, $A_{1g} \rightarrow B_{2g}$. Для комплекса Fe(IV) (d^4), где также возможен эффект Яна — Теллера, ситуация аналогична. См. диаграммы:



4.21. (См. также ответ к заданию 4.20.) Гипотетическая электронная конфигурация комплексов Cu(II) — $(t_{2g})^6(e_g)^3$. Сверхтонкая структура обусловлена взаимодействием электрона на e_g -орбитали с магнитными моментами ядер лигандов. Согласно ТПЛ неспаренный электрон Cu^{2+} находится на несвязывающей АО $d(e_g)$; поэтому объяснить появление сверхтонкой структуры невозможно.

4.22. Диаграмма энергетических уровней для правильного октаэдрического d^6 -комплекса $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ указывает на две полосы в спектре поглощения, обусловленные переходами ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$. Расщепление ${}^1T_{1g} - {}^1T_{2g}$ больше для *транс*-, чем для *цис*-изомера. Ион $[\text{Co}^{III}(\text{en})_2\text{F}_2]^+$ имеет симметрию D_{4h} , и октаэдрические уровни должны расщепляться. Поэтому в спектре появляется третья компонента.

4.23. Первый комплекс отвечает высокоспиновому, а второй — низкоспиновому состояниям. В первом случае электронная плот-

ность на e_g -орбиталях, направленных в сторону лигандов, вызывает их отталкивание и удлинение связи $M-L$. Во втором случае все электроны располагаются исключительно на t_{2g} -орбиталях, а e_g -орбитали — вакантны. Поэтому механизм увеличения межъядерного расстояния исчезает.

4.24. Так как максимум полосы поглощения в электронном спектре гексахлороцератов(IV) имеет энергию примерно около $26\,000\text{ см}^{-1}$ он, очевидно, попадает в фиолетовую область спектра. В соответствии с круговой диаграммой оказывается, что дополнительным здесь должен быть желтый цвет. Действительно, на опыте мы имеем желтую окраску раствора.

4.25. Соответствующие выводы можно сделать аналогично таковым в задании 4.24. Во всех случаях в переходе участвует 1 электрон. Поэтому высоко- (HS) и низкоспиновые (LS) конфигурации неразличимы даже с применением дополнительных физических методов. Разделение $HS \rightleftharpoons LS$ возможно, но только для тех случаев, когда в сильных полях перестает действовать LS -приближение, т. е. для ионов металлов с порядковым номером (Z) больше 30—40. Для титана $Z = 22$, и поэтому вопрос о различии HS и LS не возникает, так как в любом случае заселенность орбиталей типа t_{2g} близка к единице (в рамках ТПЛ).

4.26. Указанную полосу можно связать с понижением симметрии по сравнению с октаэдрической. Вероятен именно этот «механизм». В случае акваиона Ti^{3+} или комплексов с многоатомными лигандами это не удивительно, так как некоторое понижение симметрии могут вызвать, например, атомы водорода молекул воды или другие атомные фрагменты. Для одноатомных лигандов предполагается, что в спектре фиксируется момент обмена этих лигандов на молекулы растворителя, учитывая лабильность комплексов Ti^{3+} . Рассматриваемый эффект, таким образом, может быть обусловлен «стереохимической нежесткостью» комплексов. В то же время магнетохимия аква-иона в твердых образцах объясняется с трудом, так как для этого объекта спектр ЭПР является аксиальным при низкой температуре. Это можно связать с действием эффекта Яна — Теллера второго рода (наличием слабого расщепления основного состояния t_{2g}), либо с присутствием возбужденных состояний, лежащих несколько (для цезий-титановых квасцов на 30 см^{-1}) выше основного состояния.

4.27. Богатую структуру спектра иона манганата можно объяснить понижением симметрии иона за счет действия эффекта Яна — Теллера при участии возбужденного состояния типа e (см. задание 4.26).

4.28. Отметим нелогичность такого изменения значений параметра расщепления. Цепочка рассуждений основана на уравнении ТКП для расчета величины расщепления: $10Dq = (5ze^2r^4)/(3a^5)$, где

a — расстояние $M-L$; r — средний радиус d -орбиталей; z — заряд лиганда (заметим, что для тетраоксоионов разных металлов значения z должны быть постоянными). Во-первых, величины Dq должны расти пропорционально росту радиуса d -орбиталей (в 4-й степени!). От Cr к Mn с увеличением числа электронов остова радиус d -орбиталей должен возрастать (усиливается межэлектронное отталкивание, параметр, характеризующий нефелоксетический эффект — k_M , понижается за счет роста ковалентной составляющей связи). Поэтому следовало бы ожидать обратной картины по сравнению с полученной в рассматриваемой работе. Во-вторых, рассмотрим влияние различия межъядерных расстояний $M-O$. Для иона MnO_4^{2-} известна величина межъядерного расстояния; однако, для CrO_4^{3-} значение R_{Cr-O} в справочниках отсутствует. Оценка R_{M-O} в предположении, что это расстояние равно сумме ионных радиусов, показывает, что для CrO_4^{3-} $R_{M-O} = 0,34 + 1,38 = 1,72 \text{ \AA}$. Поскольку этот параметр в рассматриваемом уравнении входит в знаменатель (да еще в 5-й степени!), большее значение R_{M-O} для хромата означает, что параметр Dq для него должен быть меньшим по величине по сравнению с таковым для манганата. Таким образом, для параметра расщепления, исходя из общих соображений, должна существовать следующая последовательность: $Dq_{MnO_4^{2-}} > Dq_{CrO_4^{3-}}$. **Вывод:** спектроскопические данные требуют некоторого уточнения, возможно, некоторого пересчета параметров теории, так как в указанной области поглощения погрешность фиксации максимумов полос поглощения может достигать 2000 см^{-1} (аппаратура начала 1970-х гг.), что может инвертировать указанную последовательность.

4.29. Полосам поглощения приписываем частоты $\nu_1-\nu_4$ в порядке возрастания значений. Нетрудно убедиться, что (в пренебрежении квадратичным членом для параметра Рака B) (1) $\nu_1-\nu_3 \approx -2C$, (2) $\nu_3 + C \approx 10Dq$, (3) $\nu_2-\nu_4 \approx -(8B + 2C)$. Из первого уравнения получаем параметр C , из третьего — B , а из второго — радиальный интеграл $10Dq$. Получаем для параметра C значение 4250 см^{-1} , для параметра B — $462,5 \text{ см}^{-1}$, $C/B \approx 9,1$ и для $10Dq$ — $20\,750 \text{ см}^{-1}$ (табличные значения: $C/B = 8,36$, $10Dq = 20\,760 \text{ см}^{-1}$).

4.30. Известно, что $10Dq = 3e_o(L) - 4e_\pi(L)$. π -Компонента должна определять положение в спектрохимическом ряду, если $3e_o(L) < 4e_\pi(L)$. При этом $e_o(L)$ всегда > 0 ; сильные π -акцепторы ($e_\pi(L) < 0$) находятся в начале рассматриваемого ряда и характеризуются высокими значениями Dq . Если $e_\pi(L) > 0$, т. е. имеют место π -акцепторы умеренной силы; соответствующие лиганды находятся в другом конце ряда.

4.31. Полосам поглощения приписываем частоты $\nu_2-\nu_4$ в порядке возрастания значений. В пренебрежении квадратичным членом для параметра Рака B : (1) $\nu_1-\nu_3 \approx -2C$, (2) $\nu_3 + C \approx 10Dq$, (3) $\nu_2-\nu_4 \approx -(8B + 2C)$. Из известного соотношения C/B получим

$C = 2952 \text{ см}^{-1}$, из третьего уравнения получим, что разность $\nu_2 - \nu_4$ составляет $10\,824 \text{ см}^{-1}$. Тогда из второго уравнения получим: $10Dq = 24\,152 \text{ см}^{-1}$ и $Dq = 2415 \text{ см}^{-1}$. Разность между расчетным и табличным ($Dq = 2287 \text{ см}^{-1}$) значениями Dq составляет 128 см^{-1} , что приемлемо, хотя для получения более надежных данных требуется более точное приближение. Ожидаемая (судя по расчету) полоса $\nu_1 \approx 7100 \text{ см}^{-1}$ в видимой области не наблюдаема.

4.32. Полосам поглощения приписываем частоты ν_3, ν_4 в порядке возрастания значений. В пренебрежении квадратичным членом для параметра Рака B : (1) $\nu_1 - \nu_3 \approx -2C$, (2) $\nu_3 + C \approx 10Dq$, (3) $\nu_2 - \nu_4 \approx -(8B + 2C)$. По известному отношению C/B получаем $C = 1620 \text{ см}^{-1}$, а из второго уравнения — $Dq = 3342 \text{ см}^{-1}$. Для получения надежных данных требуется более точное приближение (табличное значение: $Dq = 3220 \text{ см}^{-1}$). Расчетные значения ν_1 и ν_2 — $28\,560$ и $32\,260 \text{ см}^{-1}$ соответственно (скорее всего в спектрах проявляются в виде плеч). Окраску оцените самостоятельно аналогично заданию 4.24.

4.33. Проведите самостоятельную работу. **Указание.** Спектры восстановить можно, если для конфигурации d^6 получить параметры теории (Dq, B, C) и по ним определить частоты полос поглощения, выражаемые через эти параметры. Для конфигурации d^7 соответствующие уравнения даны в приложении. Оценка окраски растворов: см. задание 4.24.

4.34. Полосам поглощения приписываем частоты $\nu_1 - \nu_3$ в порядке возрастания значений. Правильность такого отнесения подтверждается тем, что, как и положено для формально двухэлектронного перехода, полоса с ν_2 имеет очень малую интенсивность. Для расчета параметров поля лигандов воспользуемся тем, что для ионов с основным электронным состоянием T_1 известны соотношения $Dq/B, \nu_3/B, \nu_2/\nu_1, \nu_3/\nu_1$ и ν_3/ν_2 . Для $\nu_3/\nu_2 = 1,213$, тогда $\nu_3/B \approx 22,2$ и $B = 873 \text{ см}^{-1}$. $Dq/B = 0,97$ и $Dq = 847 \text{ см}^{-1}$. Величину Dq можно получить дополнительно из разности $\nu_2 - \nu_1 = 10Dq$, откуда сразу получаем $Dq = 790 \text{ см}^{-1}$ (очевидна ситуация слабого поля). Средневзвешенное значение $Dq = 819 \text{ см}^{-1}$. Таким образом: $Dq = 819 \text{ см}^{-1}$ и $B = 873 \text{ см}^{-1}$. Табличные значения: $B = 850 \text{ см}^{-1}$, $Dq = 920 \text{ см}^{-1}$. Получена удовлетворительная сходимость расчетных и табличных значений параметров теории. ($\delta_{Dq} \approx 100 \text{ см}^{-1}$, $\delta_B \approx 24 \text{ см}^{-1}$.)

4.35. Для основного состояния иона (конфигурация $L^n e^4 t_2^3$) $q = 7$, $S = 3/2$. Расчет ЭСС по приведенным в условии уравнениям дает для основного состояния ЭСС = $-2D$. Возбужденное состояние рассматриваемого иона имеет конфигурацию $L^{n-1} e^4 t_2^4$: $q = 8$, $S = 1$, ЭСС = $-(2/3)D$. Полное изменение ЭСС при возбуждении $L^n e^4 t_2^3 \rightarrow L^{n-1} e^4 t_2^4$ составляет $\{(6/3)D - (2/3)D\} = +(4/3)D$.

4.36. Наблюдаемая энергия полосы переноса заряда $\nu_{ПЗ} = E(t_2) - E(L) + (4/3)D$. Поскольку $D(d) \approx 7B$, $D \approx 4700 \text{ см}^{-1}$. Поэтому $\nu_{ПЗ} =$

$= \nu_{\text{ПЗ}} (\text{наблюдаемая}) - (4/3) \cdot 4700 = \nu_{\text{ПЗ}} (\text{наблюдаемая}) - 6300 = 36\,700 \text{ см}^{-1}$.
Учитывая, что $\chi_{\text{орт}}(\text{Cl}) = 3,0$, получаем для тетраэдрического окружения $\chi_{\text{орт}}[\text{Co(II)}t_2] = 1,8$.

4.37. Полосам поглощения, отвечающим $d-d$ -переходу, приписываем частоты $\nu_2 - \nu_4$ в порядке возрастания значений. В пренебрежении квадратичным членом для параметра Рака B : $\nu_3 + C \approx 10Dq$. По известному отношению C/B получаем $C = 1926 \text{ см}^{-1}$, а по энергии второй полосы поглощения — $10Dq = 21\,200 \text{ см}^{-1}$.

По теории Иоргенсена $D \approx 7B \approx 2410 \text{ см}^{-1}$. Подставляя недостающие значения в уравнение $\nu_{\text{ПЗ}} (\text{наблюдаемая}) = 30\,000[\chi(\text{Cl}) - \chi(\text{Rh})] + 10Dq - D$ (низкоспиновая конфигурация) получаем $30 \cdot 0,7 = 21\,000 + 10Dq - D = \nu_{\text{ПЗ}} (\text{наблюдаемая}) = 41\,000$, и отсюда следует $10Dq = 22\,400 \text{ см}^{-1}$. Видно, что полученные значения Dq 2100 и 2200 см^{-1} различаются не очень существенно (табличное значение: $Dq = 2070 \text{ см}^{-1}$).

4.38. (а) d^5 . Для высокоспиновых комплексов ЭСКП = 0 (5 электронов занимают все возможные орбитали). Для низкоспиновых комплексов ЭСКП = $-4Dq \cdot 5 + 2 \cdot \Pi = -20Dq + 2\Pi$. $\delta_{LS} - \delta_{HS} = -20Dq + 2\Pi$. (б) d^6 . HS: $\delta = -4Dq \cdot 4 + 6Dq \cdot 2 + \Pi = -4Dq + \Pi$; LS: $\delta = -4Dq \cdot 6 + 3\Pi = -24Dq + 3\Pi$; $\delta_{LS} - \delta_{HS} = -20Dq + 2\Pi$. (в) d^7 . HS: $\delta = -4Dq \cdot 5 + 6Dq \cdot 2 + 2\Pi = -8Dq + 2\Pi$; LS: $\delta = -4Dq \cdot 6 + 6Dq + 3\Pi = -18Dq + 3\Pi$. $\delta_{LS} - \delta_{HS} = -18Dq + 8Dq + \Pi = -10Dq + \Pi$. (г) d^8 . HS: $\delta = -4Dq \cdot 6 + 6Dq \cdot 2 + 3\Pi = -12Dq + 3\Pi$; LS: $\delta = -12Dq + 3\Pi$. $\delta_{LS} - \delta_{HS} = 0$. (д) d^9 . HS: $\delta = -4Dq \cdot 6 + 6Dq \cdot 3 + 4\Pi = -6Dq + 4\Pi$; LS: $\delta = -6Dq + 4\Pi$. $\delta_{LS} - \delta_{HS} = 0$. Таким образом (1) значения $\delta_{LS} - \delta_{HS} = 0$ характерны для конфигураций $d^0, d^1, d^2, d^3, d^8, d^9, d^{10}$. (2) величины $\delta_{LS} - \delta_{HS} = -20Dq + 2\Pi$ характерны для конфигураций d^5, d^6 , (3) значения $\delta_{LS} - \delta_{HS} = -10Dq + \Pi$ и (4) — $\delta_{LS} - \delta_{HS} = -10Dq + \Pi$ получаются для конфигурации d^7 . Итак, только для электронных конфигураций d^5, d^6, d^7 разность $\delta_{LS} - \delta_{HS}$ отлична от нуля (по крайней мере для октаэдрической и квадратной геометрии комплексов). Только для перечисленных электронных конфигураций значение имеет и энергия спаривания (Π), которая понижает указанную разность. Однако, это понижение на фоне существенных значений параметра $10Dq$ не очень значимо, так как $\Pi \equiv$ энергии спин-спаривания, которая (по К. Иоргенсену) для d -элементов составляет примерно $7B$, а $B < Dq$. Поэтому параметр Π при оценке значений энергий экстрастабиллизации в пособии не учитывался.

4.39. E_{d-d} : $2t_{2g} \rightarrow 3e_g = 3,0 \text{ эВ}$ ($24\,200 \text{ см}^{-1} \equiv 413 \text{ нм}$), $1t_{2g} \rightarrow 3e_g = 5,98 \text{ эВ}$ ($48\,300 \text{ см}^{-1} \equiv 207 \text{ нм}$), первая полоса с ПЗ $E_{\text{ПЗЛМ}} 3t_{1u} \rightarrow 3e_g = 3,63 \text{ эВ}$ ($29\,380 \text{ см}^{-1} \equiv 340 \text{ нм}$). Поскольку полосы с ПЗ имеют высокую интенсивность, высока вероятность того, что $d-d$ переход $2t_{2g} \rightarrow 3e_g$ маскируется и, в лучшем случае, может наблюдаться в виде плеча на склоне полосы ПЗ, а переход $1t_{2g} \rightarrow 3e_g$ вообще должен наблюдаться в УФ. Поэтому, ориентируясь на переход

с ПЗ, окраска должна быть зеленовато-желтая (см. табл. к заданию 4.24). Реально наблюдаемые в спектре полосы при 14 700, 19 300 и 24 300 см^{-1} (согласно отнесению в рамках модели ТПЛ им отвечают переходы типа $^3T_{1g}$, $^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ для d^6 конфигурации) имеют малую интенсивность и указанную окраску сильно изменить не могут, давая лишь некоторые оттенки зеленого цвета (в зависимости от концентрации раствора).

4.40. Первая полоса с ПЗ $E_{\text{ПЗЛМ}} 1t_1 \rightarrow 2e = 2,85 \text{ эВ}$ ($22\,990 \text{ см}^{-1} \equiv 435 \text{ нм}$). Поскольку полоса с ПЗ имеет высокую интенсивность, она и определяет окраску раствора. Поэтому, ориентируясь на переход с ПЗ, окраска должна быть желтой (см. табл. к заданию 4.24).

4.41. Расчет энергии предпочтения базируется на представлении об ЭСКП. В предположении об октаэдричности фрагментов $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и тетраэдричности ионов $[\text{MCl}_4]^-$ формально получаем:

(а) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+} (\text{Cu}^{2+} \dots d^6) \delta_a = 6Dq_o$; (б) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} (\text{Ni}^{2+} \dots d^8) \delta_b = 12Dq_o(\text{HS})$;

Таким образом, предпочтительнее вариант (б).

(а) $[\text{CuCl}_4]^{2-} (\text{Cu}^{2+} \dots d^9) \delta_a = 4Dq_{\text{tet}}$; (б) $[\text{NiCl}_4]^{2-} (\text{Ni}^{2+} \dots d^8) \delta_b = 4Dq_{\text{tet}}(\text{LS})$;

Таким образом, для $[\text{ML}_4]$ предпочтения нельзя отдать ни одному варианту.

Вывод: энергетически наиболее выгоден комплекс $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_4]$.

4.42. (а) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$; тетрацианоникелат(II); квадратный низкоспиновый комплекс.

(б) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$; тетрахлорокобальтат(II); тетраэдрический высокоспиновый комплекс.

(в) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ гексааммиакат никеля(II); высокоспиновый октаэдрический комплекс.

4.43. В координационной химии для интерпретации абсорбционных спектров соответствующих соединений используются диаграммы Танабе — Сугано: с помощью таких диаграмм часто проводится отнесение (интерпретация) спектральных переходов. Для искомого комплекса иона с конфигурацией d^8 первое поглощение ν_1 (см. рис. 2) относится к переходу $^3A_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3T_{2g}(\text{F})$ (см. рис. 3). Он отвечает $10Dq (\equiv \Delta_o)$. Вторая абсорбционная полоса (ν_2) отвечает переходу $^3A_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3T(\text{F})$. Третья (ν_3) соответствует переходу $^3A_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3T_{1g}(\text{P})$.

4.44. На характеристики расщепления влияют: (а) симметрия кристаллического поля (сравните параметр расщепления $10Dq$ для октаэдра $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и тетраэдра $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$: 10200 и 5900 см^{-1} , соответственно); (б) состояние окисления (с. о.) центрального атома (примером служит ситуация с аммиачными комплексами кобальта в данной задаче) и (в) сила поля лигандов, т. е. расположение лигандов в спектрохимическом ряду. Правда, здесь критичными

являются кристаллические поля, создаваемые лигандами среднего поля (расположены в середине спектрохимического ряда), когда в поле одного адденда могут реализоваться и сильно и слабое кристаллическое поле в зависимости от с. о. центрального атома: чем выше с. о., тем значительнее кристаллическое поле, как имеет место в настоящей задаче.

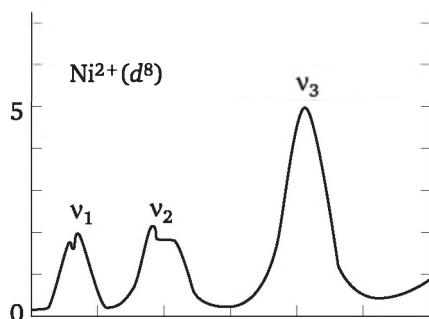


Рис. 2. Спектральные переходы в гексааква-комплексе

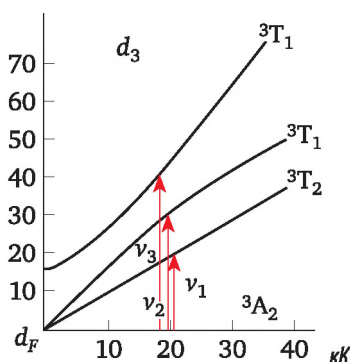


Рис. 3. Отнесение спектральных переходов с помощью диаграммы Танабе — Сугано

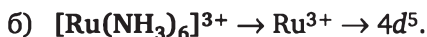
4.45, 4.46, 4.47, 4.48. (см. задачу 4.44).

4.49. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ — тетраэдрический комплекс, не имеющий центра симметрии и, соответственно, «электродипольных запретов» (запрет по Лапорту). $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ — октаэдрический комплекс, $d-d$ переходы в котором запрещены по Лапорту. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ поэтому должен иметь более интенсивную синюю окраску, чем $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Поглощение в последнем комплексе, ожидающееся в УФ-области, приписывается vibронному взаимодействию.

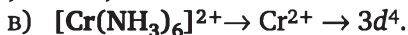
4.50.

а) $\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow 3d^6$.

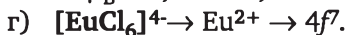
Низкоспиновый комплекс \rightarrow не имеет неспаренных электронов $\rightarrow \mu_B = 0$;



Низкоспиновый комплекс \rightarrow один неспаренный электрон $\rightarrow \mu_B = 1,73 \text{ М.В.}$



Высокоспиновый комплекс \rightarrow 4 неспаренных электрона $\rightarrow \mu_B = 4,90 \text{ М.В.}$, или низкоспиновый комплекс \rightarrow 2 неспаренных электрона $\rightarrow \mu_B = 2,83 \text{ М.В.}$



Высокоспиновый комплекс \rightarrow 7 неспаренных электронов $\rightarrow \mu_B = 7,9 \text{ М.В.}$

f-Орбитали слабо перекрываются и слабо же взаимодействуют с лигандными орбиталями.

4.51.

(а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ Так как лиганды NH_3 не заряжены, это комплекс трехвалентного кобальта, таким образом, мы имеем дело с d^6 -ионом металла. Хотя аммиак — лиганд среднего поля, а металл — в степени окисления +3, вероятно низкоспиновая конфигурация, $t_{2g}^6 e_g^0$. Для низкоспинового октаэдрического иона с конфигурацией d^6 $S = 0$ и нет неспаренных электронов и, таким образом, он диамагнетик. ЭСКП = $6 \cdot 0,4\Delta_o = 2,4\Delta_o$.

(б) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ Ион железа в этом октаэдрическом комплексе с шестью нейтральными лигандами (водой) находится в степени окисления 2+ (вода лиганд среднего поля). Ожидается, что ион железа имеет конфигурацию d^6 , давая высокоспиновую конфигурацию, $t_{2g}^4 e_g^2$, с $S = 2$. Таким образом, имеет место конфигурация с четырьмя неспаренными электронами и сильный парамагнетизм. ЭСКП = $4 \cdot 0,4\Delta_o - 2 \cdot 0,6\Delta_o = 0,4\Delta_o$.

(в) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ Железо в этом октаэдрическом комплексе с шестью однозарядными цианидными лигандами находится в степени окисления +3 (цианид — лиганд сильного поля). Это наверняка низкоспиновый комплекс. Fe^{3+} является d^5 -ионом металла, и следовательно, конфигурация: $t_{2g}^5 e_g^0$, с $S = 1/2$. ЭСКП = $5 \cdot 0,4\Delta_o - 0 \cdot 0,6\Delta_o = 2,0\Delta_o$.

(г) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ Комплекс содержит шесть нейтральных лигандов (аммиак), таким образом, степень окисления хрома +3 с электронной конфигурацией d^3 . Для октаэдрической d^3 -конфигурации возможна одна электронная конфигурация $t_{2g}^3 e_g^0$, с тремя неспаренными электронами. Тогда $S = 3/2$. ЭСКП = $3 \cdot 0,4\Delta_o - 0 \cdot 0,6\Delta_o = 1,2\Delta_o$.

(д) $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ Это тетраэдрический высокоспиновый комплекс; для Fe^{2+} в с. о. +2 электронная конфигурация иона металла — d^6 , что не допускает квадратно-плоскостную геометрию. Тетраэдрические комплексы с лигандами слабого поля всегда высокоспиновые. Электронная конфигурация $t_2^6 e^4$, ЭСКП = 0.

(е) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ — тетраэдрический комплекс с нейтральными лигандами при конфигурации d^{10} и, следовательно, со всеми спаренными электронами. ЭСКП = 0.

4.52. Донорно-акцепторная связь образуется при перекрывании занятой орбитали донора и свободной орбитали акцептора по схеме $A: + B$. Так как процесс $A: + B \rightarrow A: \cdot B \rightarrow A: \cdot B$ приводит к тому же соединению, ясно, что термин «донорно-акцепторный» характеризует не саму связь, а наши представления о наиболее естественном способе ее образования. Тем не менее термин этот очень полезен и широко используется. При образовании донорно-акцепторной связи перекрываются вакантные орбитали иона металла с заполненными орбиталями донорной группы лигандов. Электронные пары лигандов поступают в общее пользование лиганда и центрального иона.

Донорно-акцепторные связи π -типа образуются только наряду с σ -связями. Зачастую донором служит ион металла, представляющий в общее пользование свои спаренные d -электроны, а акцептором является лиганд, имеющий достаточно выгодные энергетически вакантные орбитали. Связи такого типа, которые особенно характерны для низкозарядных катионов с большим числом d -электронов, называют дативными»¹.

4.53. Заряд внутренней сферы комплексных соединений вполне реален, так как он означает наличие заряда соответствующего иона, который в растворе можно определить измерением предельных подвижностей катионов ($\lambda_{0,+}$) и анионов ($\lambda_{0,-}$) (размерность: $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$).

	$\lambda_{0,+}$		$\lambda_{0,+}$		$\lambda_{0,-}$		$\lambda_{0,-}$
Li^+	38,6	Ca^{2+}	119,0	F^-	55,4	CO_3^{2-}	138,6
Na^+	50,1	Mg^{2+}	106,0	Cl^-	76,3	SO_3^{2-}	144,0
K^+	73,5	Sr^{2+}	119,0	Br^-	78,1	SO_4^{2-}	160,0
Rb^+	77,8	Ba^{2+}	127,0	I^-	76,1	CrO_4^{2-}	166,0
Ag^+	61,9	Al^{3+}	189,0	NO_3^-	71,4	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	297,3
Cs^+	77,3	Fe^{3+}	204,0	SCN^-	66,0	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	444,0
H^+	349,8	La^{3+}	208,8	CH_3COO^-	40,9	OH^-	197,6

Из таблицы видно, что все одновалентные ионы за исключением H^+ и OH^- обладают предельной подвижностью 40—80 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Отсюда следует, что растворы всех солей, диссоциирующих на два иона, имеют предельную молярную проводимость, равную 80—150 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Что касается степени окисления, то это зачастую довольно формальная величина, которая должна согласовываться с зарядом собственно комплексного аниона (или катиона). Например, для комплекса $[\text{CeCl}_6]^{2-}$ возможны варианты: $[\text{Ce}^{4+}\text{Cl}_6^{(1 \times 6)-}]^{2-}$ или $[\text{Ce}^{2+}\text{Cl}_6^{(2/3 \times 6)-}]^{2-}$; нетрудно убедиться, что заряд комплексного иона сохраняется при любом варианте расчета. При этом заряд +4 для

¹ Костромина, Кумок, Скорик, 1990, с. 62.

Се — степень окисления, а +2 — заряд, который получен при квантово-химическом расчете методом Вольфсберга — Гельмгольца.

4.54. Плоско-квадратная геометрия характерна для d^8 электронной конфигурации, а следующие элементы и степени окисления обычно образуют d^8 конфигурации:

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
							Ni ²⁺		
						Rh ⁺	Pd ²⁺		
						Ir ⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺	

Примеры комплексов: $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, PdCl_4^{2-} , *цис*- и *транс*- $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ и AuCl_4^- . Отметим, однако, что NiCl_4^{2-} — не плоско-квадратный комплекс, а тетраэдрический (величина Dq для комплекса симметрии T_d мала: составляет 412 см^{-1} , что характерно для высокоспинового состояния). В целом предпочтение плоско-квадратной координации против тетраэдрической растет с увеличением силы поля лигандов; поле лигандов для 2-го и 3-го рядов переходных металлов существенно мощнее, чем для первого ряда.

4.55. См. задачу 4.24. Изменение окраски коррелирует со сдвигом максимумов полос поглощения в спектрах. Это указывает на соответствующее изменение энергий d-d-перехода, что должно сказаться на свойствах комплексов, в частности, на их стабильности.

4.56. Высокоспиновые комплексы характеризуются меньшими значениями $10Dq$. К ним относятся: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$. Для пары $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3-}$ величина $10Dq$ циано-комплекса больше, так как величина константы f_L спектрохимического уравнения циано-группы существенно больше, чем таковая для аммиака. В случае пары $[\text{PtI}_4]^{2-}$ — $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ величина $10Dq$ меньше для иодидного комплекса, так как значение константы f_L спектрохимического уравнения для иодида меньше, чем для хлорида.

4.57. Все указанные комплексы диамагнитны.

		3d	4s	4p
$[\text{CuCl}_2]^-$, <i>sp</i> -гибрид	d^{10}	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	X	X
		4d	5s	5p
$[\text{RhCl}_6]^{3-}$, d^2sp^3 -гибрид	d^6	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \text{X} \text{X}$	X	X X X
		4d	5s	5p
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$, dsp^2 -гибрид	d^8	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \text{X}$	X	X X
		5d	6s	6p
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_6^{4+}$, d^2sp^3 -гибрид	d^8	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \text{X} \text{X}$	X	X X X
		5d	6s	6p
$\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, sp^3 -гибрид	d^{10}	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	X	X X X

Примечание. Буквой X обозначена электронная пара лиганда.

4.58. Если металл в комплексе имеет вакантную $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь и заполненную d_{ij} -орбиталь, то между металлом и лигандом, кроме донорно-акцепторной σ -связи лиганд (донор) \rightarrow металл (акцептор), может образовываться вторая донорно-акцепторная π -связь металл (донор) \rightarrow лиганд (акцептор). Такую двойную донорно-акцепторную связь часто называют π -дативной связью. Атом металла является π -донором, а атом лиганда — π -акцептором.

К теме 5

5.1. Ранее говорилось о 1) геометрической; 2) оптической; 3) координационной изомерии; 4) координационной полимерии; 5) гидратной (сольватной); 6) ионизационной; 7) солевой; 8) валентной изомерии, а также 9) изомерии связей. Последующие исследования показали, что следует отказаться от т. н. валентной, впрочем как и от связевой изомерии.

5.2. Гидратная изомерия.

5.3. Образуется виолеохлорид.

5.4. Для низкоспиновой d^6 конфигурации известно, что $E(^1T_1) \approx 10Dq - C$, $E(^1T_1 - ^1T_2) \approx 16B$, $C \approx 4B$. Тогда получим следующие параметры кристаллического поля: $Dq \approx 1701$, $C \approx 1863$, $B \approx 465$, все в см^{-1} . Окраска иона — пурпурная (это означает, что на самом деле классическая «виолео-соль» является смесью изомеров — пурпурного и зеленого). Красная окраска диаквасоли — продукта гидратации — обусловлена наличием того же хромофора, что и в *цис*-комплексе. Это может показывать, что гидратация даже *транс*-конфигурации комплекса (празео-соли) сопровождается перегруппировкой, а на молекулы воды в этой конфигурации замещаются менее прочно связанные экваториальные ионы хлора. Для *цис*-конфигурации особой перегруппировки не требуется.

5.5. Роль мостиков могут играть, например, O, O₂, OH⁻, NH⁻, NH₂, NO₂, C₂O₄²⁻, CH₃COO⁻ и т. п. Примеры комплексов: [(H₃N)₅Cr—O—Cr(NH₃)₅]Cl₄ (основной эритрохлорид хрома), [(H₃N)₅Co—NH₂...Co(NH₃)₅]Cl₅ (μ -аминодекамминдиโคбальтихлорид).

5.6. В *цис*-[M(ER₃)₂(CO)₄] изомеризация возможна при перемещении группы CO внутри комплекса; путь реакции: *цис-транс-цис*-изомеризация (данные ЯМР ¹³C).

5.7. *mer*-[Ga(terpy)Cl₃]; *mer*-[Ti{MeN(CH₂C₂H₅NMe)₂}Cl₃]; *fac*-[Mo{HN(CH₂CH₂NH₂)₂}₃O₃]; *fac*-[Mo{N(CH₂COO)₂}₃O₃]K₃.

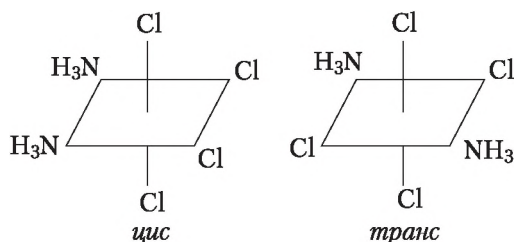
5.8. *mer*-[Ni{NH(CH₂CH₂CH₂NH₂)₂}₂](ClO₄)₂; *symm-fac*-[Co{NH(CH₂CH₂NH₂)₂}₂]Br₃; *asymm-fac*-[Co{S(CH₂CH₂NH₂)₂}₂]Cl.

5.9. Причина — чисто стерическая, так как принимается, что неподеленные пары занимают больший объем пространства, нежели поделенные, и им удобнее всего располагаться в *транс*-положении из-за электростатического отталкивания. Поэтому подобные комплексы удовлетворительно описываются моделью Гиллеспи.

5.10. Потому что атомы кислорода жестко привязаны к центральному атому и расположены в *транс*-положении к нему, давая уранильную и ренильную группировки.

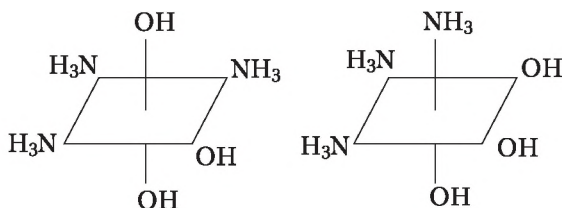
5.11. Мостиковые группы могут находиться в этих соединениях только в *цис*-положении. В данном случае возможна лишь оптическая изомерия.

5.12.

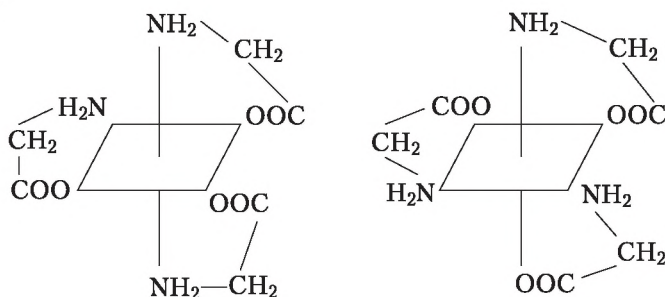


5.13. Однозначно без дополнительной информации ответить сложно. Действительно, с одной стороны можно попытаться опереться на прочность связи металл — лиганд. Тогда получается, что *транс*-изомер синтезировать легче: он должен иметь симметрию D_{4h} , что предполагает максимальное удаление отрицательно заряженных лигандов друг от друга (и от экваториальной плоскости). *Цис*-расположение незаряженных лигандов предполагает тригональное искажение октаэдра. С другой стороны, при *транс*-конфигурации в экваториальной плоскости возможно *транс*-ослабление связи металл — лиганд за счет трансвлияния и тогда можно ожидать более вероятного *цис*-расположения (и тригональной симметрии). Все же первый вариант, на наш взгляд, перспективнее.

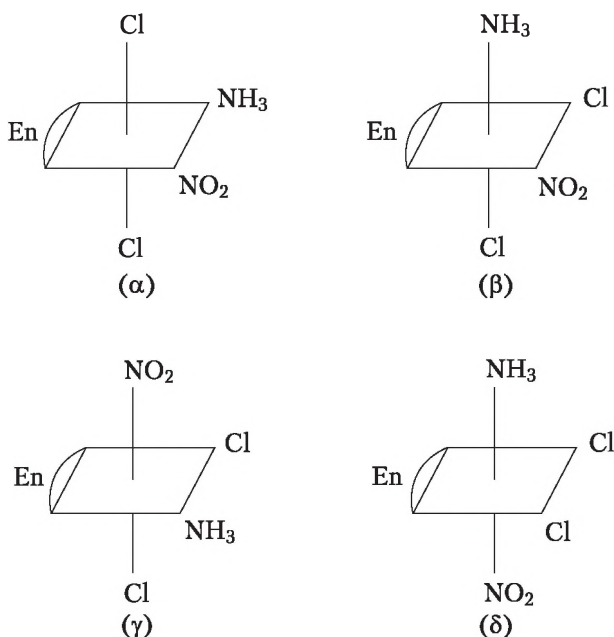
5.14.



5.15.



5.16. Можно ожидать наличие следующих четырех изомерных форм:



(И. И. Черняеву в свое время удалось получить α-, β- и γ-модификации и доказать их строение с применением косвенных химических методов.)

5.17. Ионизационная изомерия характеризуется тем, что соединения одинакового состава в водном растворе различным образом диссоциируют на ионы. Так, соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ в водном растворе диссоциируют с отщеплением бромид-ионов или ионов хлора. В первом случае «неионогенно» связан хлор, а во втором — бром. Классическими примерами здесь являются соединения валового состава $\text{CoBr}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{NH}_3$, для которых возможны следующие по-разному окрашенные изомеры $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5](\text{SO}_4)$ (красно-фиолетовый) и $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ (красный). Аналогично имеем для соединений кобальта и платины: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_3)]\text{Cl}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Br}]\text{NO}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)]\text{Br}$.

5.18. Этот вид изомерии ожидается для аквакомплексов металлов. (а) При гидратной (сольватной) изомерии между внешней и внутренней координационными сферами определенным образом распределяются сольватированные молекулы (или молекулы воды). Иначе говоря, соединения одного и того же валового состава различаются по функции входящей в них воды. Классический пример — изомерия гексагидрата хлорида хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Гексааквохромхлорид $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ имеет фиолетовую окраску

за счет существования в растворе иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (ионы хлора в данном случае на холоде количественно осаждаются нитратом серебра). При подкислении второго изомера (зеленый гидрат Вернера $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и обработке его нитратом серебра быстро осаждается только 1/3 от найденного количества ионов хлора. Из третьего изомера (зеленый гидрат Н. Бьеррума состава $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в тех же условиях осаждается 2/3 хлора от ожидаемого согласно анализа. (б) При длительном нагревании соединения $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_4]$ в растворе пиридина происходит внедрение этого растворителя внутрь комплекса с образованием продукта состава $[\text{Pt}(\text{en})\text{Py}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$. В то же время из раствора того же исходного комплекса в пиридине выделен очень неустойчивый сольват состава $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_4] \cdot 2\text{Py}$, теряющий растворитель уже просто при промывании осадка. Таким образом можно говорить о наличии изомерных сольватов состава $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_4] \cdot 2\text{Py}$ и $[\text{Pt}(\text{en})\text{Py}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

5.19. Этот вид изомерии характерен для соединений, состоящих из нескольких (по меньшей мере, двух) комплексных ионов и неодинаковым распределением заместителей в этих комплексных ионах. *Примеры:* $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{CN})_6]$. О строении изомеров можно судить, с одной стороны, «на основании способа получения», а с другой, — путем изучения реакций обменного разложения полученных соединений с различными реагентами. Так, приведенные изомеры получают при взаимодействии $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ с $\text{R}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и по реакции $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ с $\text{R}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$. Если с помощью чисто обменных реакций удастся удостовериться в неизменности исходных комплексных ионов, то строение продуктов можно считать установленным.

5.20. Координационная изомерия возможна. Например, изомерным для первого комплекса является $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$. Для наличия координационной изомерии вовсе не обязательно, чтобы центральные атомы комплексных ионов отличались. Для второго соединения явление координационной изомерии также возможно. Окраска комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ связана с наличием эффекта переноса заряда типа металл-металл.

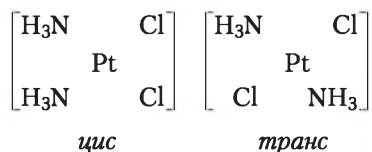
5.21. Координационная изомерия в данном случае возможна. Синтезировать искомый комплекс можно простым смешением растворов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{X}$ и $\text{R}[\text{PdNH}_3\text{Cl}_3]$.

5.22. (а) Состав изомера: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$. Обратите внимание, что в состав изомера входят те же компоненты, что и в состав исходного соединения, только в других соотношениях. См., например, следующие изомерные пары: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_3$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. (б) Во втором случае изомерия также

возможна, а изомер имеет следующий состав: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$. Приведем еще две аналогичные пары изомеров: (1) $[\text{Pt}(\text{py})_4\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Pt}(\text{py})_4][\text{PtCl}_6]$, (2) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$.

5.23. Так как ионы $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ могут существовать в виде рацематов и в виде оптических антиподов, то в данном случае координационная изомерия может быть осложнена оптической изомерией. Аналогичная ситуация возможна и для других пар комплексов.

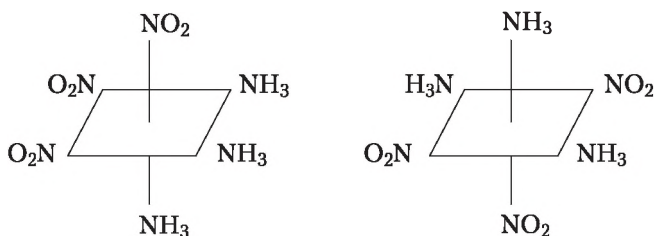
5.24. (а) Явления координационной изомерии и координационной полимерии тесно связаны. Координационные изомеры могут различаться не только по характеру распределения компонентов в составе комплексных ионов, но и по величине молекулярного веса. Так, мономерный фрагмент $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ при полимеризации может превращаться, соответственно, в димер $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ (или $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3][\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$), и тример $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]_2$. Таким образом, критерием здесь является молекулярная масса или число комплексных фрагментов, составляющих соединение.



(б) Соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ существует в двух геометрически изомерных формах (см. рис.). Нетрудно посчитать, что за счет геометрической и координационной изомерии, а также координационной полимерии это соединение может существовать, по меньшей мере, в виде шести различных модификаций.

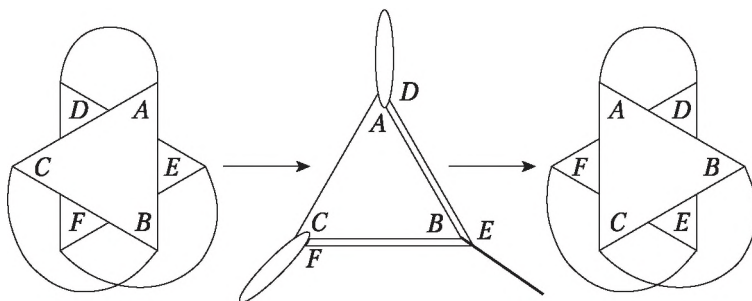
5.25. Для мономера $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ можно ожидать наличия двух изомеров, изображенных на рисунке. Известно два димера: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$. Для последнего возможны две изомерные формы за счет геометрической изомерии катиона (т. н. кроцео- и флавосоли).

Можно ожидать также наличие еще двух соединений за счет изомерии аниона. Для тримера ожидается соединение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2$, для которого также возможны дополнительные изомерные формы. Из тетрамеров очевидны следующие а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_3$; б) *цис*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, а также *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Теоретически ожидается увеличение числа изомеров за счет геометрической изомерии указанного аниона. Наконец, пентамер может иметь состав $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NH}_3]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$. (На конец 1960-х гг. по данным А. А. Гринберга было получено 9 изомеров, хотя их число может быть гораздо большим.)



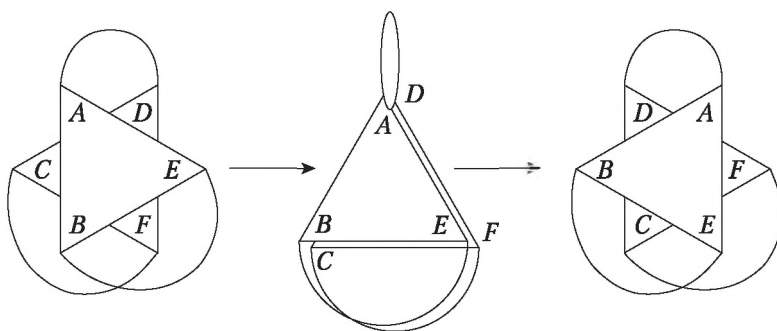
5.26. (а) Структурные изомеры различаются по способу связывания во внутренней сфере комплекса монодентатно координированных лигандов, имеющих неэквивалентные донорные центры при сохранении состава лиганда. Это относится, например, к следующим лигандам: нитрилам ($R-C\equiv N$) и изонитрилам ($R-N=C$), цианатам ($R-O-C\equiv N$) и изоцианатам ($R-N=C=O$), тиоцианатам ($R-S-C\equiv N$) и изотиоцианатам ($R-N=C=S$), нитросоединениям ($R-N(=O)_2$) и нитритным эфирам ($R-O-N=O$). Этот вид изомерии характерен для солей соответствующих кислот, не способных к диссоциации. Структурными изомерами являются, например, так называемые ксантосоли: светло-коричневый $[Co(NH_3)_5(ONO)]X_2$ и красно-фиолетовый $[Co(NH_3)_5NO_2]X_2$ (Иоргенсен С. М., 1894). (б) Последнее соединение разбавленными минеральными кислотами не разлагается, тогда как первое быстро разрушается с выделением азотистой кислоты. Сильное различие в окраске говорит о наличии различных хромофоров ($Co-N$ и $Co-O$), которые ее и определяют.

5.27. Образование антипода (необходимого для рацемизации) может происходить за счет вращения верхнего треугольника вокруг оси C_3 . Образуется переходное состояние в виде тригональной призмы, в котором три бидентатных лиганда располагаются на трех параллельных ребрах. Механизм можно описать следующей схемой (Д. Киперт, с. 136).

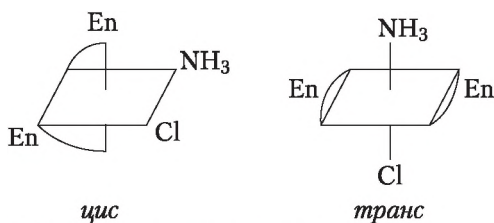


5.28. Образование антипода (необходимого для рацемизации) может происходить за счет вращения треугольной грани вокруг одной из псевдоосей симметрии C_3 . Конфигурация переходного со-

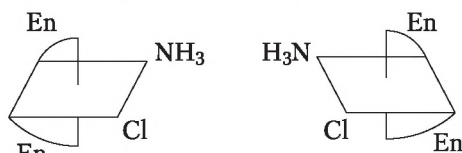
стояния представляет собой тригональную призму, в которой два из трех лигандов располагаются на ребрах треугольников.



5.29.



а. Геометрические изомеры

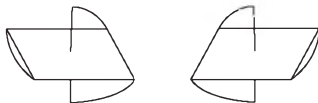


б. Оптические изомеры

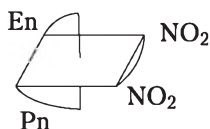
На оптические изомеры может расщепляться только *цис*-форма, так как в комплексе с *транс*-конфигурацией присутствует плоскость симметрии. *Цис*-форма может иметь два оптических изомера (см. рис. б). Важно, что по наличию для последней формы оптических изомеров можно отличать *цис*-комплексы от соединений с *транс*-конфигурацией.

5.30. По мнению Гринберга, «это до сих пор не было сделано главным образом вследствие того, что соединения, содержащие циклы, являются гораздо более доступными в смысле легкости получения». В настоящее время ясно, что для существования оптических изомеров необходимо отсутствие не только плоскостей симметрии или центра симметрии, но также и зеркально-поворотных осей; в комплексах могут иметься только поворотные оси симметрии. Все это трудно реализовать для монодентатных лигандов, так как предполагает наличие низкой симметрии комплекса, что сопряжено с присутствием в нем весьма разнородных лигандов.

5.31. Оптическая изомерия возможна при занятии ионом CO_3^{2-} двух соседних вершин октаэдра (*цис*-расположение). Пространственную структуру можно изобразить следующим образом:



5.32. Имеем дело с комплексом состава $[\text{Co}(\text{en})(\text{pn})(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$:



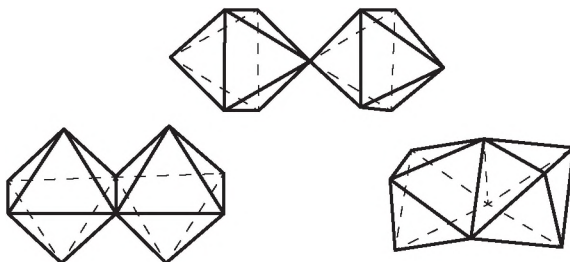
Из рисунка к заданию 5.29 видно, что для *цис*-формы оптическая изомерия возможна.

5.33. Оптическая изомерия возможна при занятии ионом $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ двух соседних вершин октаэдра (*цис*-расположение) (рис. см. в задании 5.31). Если этот ион занимает вершины октаэдра, расположенные в *транс*-положении друг к другу, то оптическая изомерия невозможна из-за наличия плоскости симметрии.

5.34, 5.35. См. рис. к заданию 5.31.

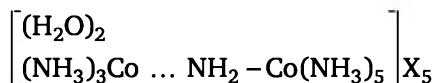
5.36. Такие комплексы должны расщепляться на оптические антиподы. Действительно, сначала Вернеру, а затем и ряду его последователей удалось осуществить оптическое активирование множества комплексов, относящихся к этому типу. Природа центрального иона и бидентатного лиганда отражается на величине и характере вращения, но не на его наличии. В качестве примеров можно привести следующие комплексы: $[\text{M}(\text{en})_3]\text{X}_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Cd}, \text{Zn}$), $[\text{M}(\text{pn})_3]\text{X}_3$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Co}$), $\text{M}_3[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}$), $[\text{M}(\text{dipy})_3]\text{X}_n$ ($n = 2, 3$; $\text{M} = \text{Ni}, \text{Os}, \text{Ru}$), $[\text{M}(\text{o-phen})_3]\text{X}_2$ ($n = 2, 3$; $\text{M} = \text{Ni}, \text{Os}$) и ряд других (здесь: en — этилендиамин, pn — пропилендиамин, dipy — α, α' -дипиридил, o-phen — орто-фенантролин).

5.37. Два центральных атома могут связываться между собой одним, двумя или тремя мостиками. Один мостик соответствует сочетанию октаэдров с помощью общей вершины, два мостика — сочетанию октаэдров по ребру и, наконец, три мостика — сочетанию посредством общей грани.



μ-Аминодекамминдиโคбальтихлорид не должен показывать ни геометрической, ни оптической изомерии.

5.38. В данном случае можно ожидать так называемой «изомерии положения», связанной с симметричным или несимметричным расположением молекул воды около атомов кобальта. Помимо приведенного «симметричного» возможен также вариант строения, когда обе молекулы воды координированы при одном и том же центральном атоме, что выражается следующей формулой:

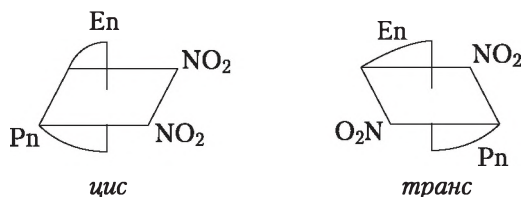


Следствием этого является возможность *цис-транс*-изомерии. Для «симметричного» комплекса также ожидаются более тонкие явления изомерии.

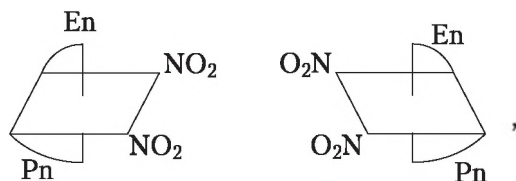
5.39. Применительно к подобным соединениям впервые была описана изомерия положения.

5.40. В этих соединениях мостиковые группы между собой могут быть только в *цис*-положении и геометрическая (*цис-транс*-) изомерия невозможна. Оптические же изомеры получены, причем для них имеют место характерные особенности, обусловленные биядерностью комплекса. Так, для одноядерных оптических изомеров характерны *d*-, *l*- и *dl*-конфигурации (последние называют *рацематами*). Здесь же из-за наличия двух центральных атомов может существовать и так называемая *мезо*-форма (не способна к расщеплению на энантиомеры). Действительно, для соединения 1 стереоизомеры, например при $\text{X}=\text{Br}$ различаются по окраске и форме кристаллов: *мезо*-форма образует желтовато-красные кристаллы (призматическая форма), кристаллы *рацемата* окрашены в темно-красный цвет (кубическая форма), а кристаллы оптических изомеров характеризуются оранжево-красной окраской.

5.41. В этот комплекс входит лиганд, способный к оптической деятельности — *pn*. Если не обращать внимание на оптическую активность пропилендиамина, то соединение должно существовать в виде двух следующих геометрических изомеров:



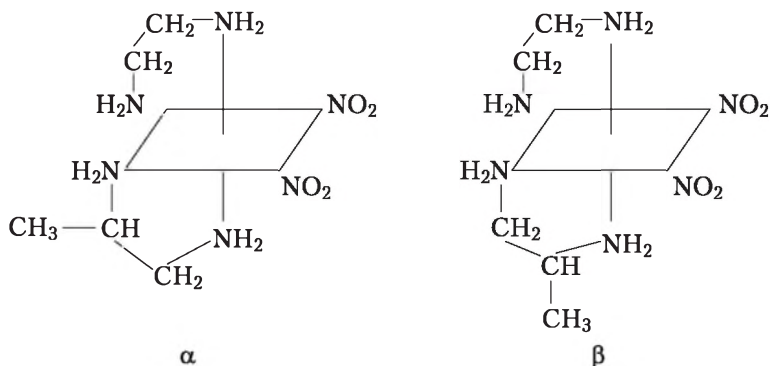
При этом *цис*-форма может проявлять оптическую активность:



а *транс*-форма не должна быть активной. Но так как пропилендиамин сам по себе может находиться в *d* или *l*-форме, а в комплекс может быть введена одна из них, то за счет этого число возможных изомеров резко возрастает.

Действительно, *транс*-[Co(en)(pn)(NO₂)₂]Br — оптически активен за счет лиганда и может существовать в трех изомерах. Он может содержать *d*-, *l*- и рацемический пропилендиамин и, соответственно, проявлять оптическую активность за счет органического лиганда. Далее, *цис*-форма активна не только сама по себе — за счет атома кобальта, но и за счет атома углерода лиганда. Тогда ожидаются следующие комбинации: *d*-Co, *d*-pn; *d*-Co, *l*-pn; *l*-Co, *d*-pn; *l*-Co, *l*-pn.

Далее, ион [Co(en)(pn)(NO₂)₂]⁺ может дать геометрические изомеры не только за счет расположения групп NO₂, но также и за счет α-пропилендиамина относительно других заместителей. Координируемые атомами кобальта группы NH₂ α-пропилендиамина неравноценны: одна из них связана с группой —CH₂, а вторая с =CH—CH₃. Это не может сказаться на *транс*-изомере, но для *цис*-комплекса вызывает удвоение числа оптических изомеров, так как каждый из них должен существовать в двух формах — α и β. Строение α- и β-форм представляется следующим образом:



В α-форме группа NH₂, связанная с радикалом =CH—CH₃, будет находиться в *транс*-положении к группе NO₂, а в случае β-формы — в *транс*-положении к группе NH₂ этилендиамина.

Таким образом, *цис*-форма соединения может существовать в виде 20 изомеров, из которых 8 оптических изомеров (из них четыре рацемических и в отношении кобальта, и в отношении пропи-

лендиамина) и 8 рацемических или по отношению к кобальту, или по отношению к пропилендиамину. Для *транс*-комплекса — 3 изомера. Заметим, что все эти изомеры удалось получить.

Примечание

Комплексный ион, в принципе, может содержать не одну молекулу оптически активного лиганда. В этом случае не всегда удастся синтезировать все вероятные изомеры соответствующих асимметричных комплексных ионов (это связывают с т. н. *стереоспецифичностью* комплексов). А. А. Гринберг рассмотрел ситуацию для комплексного иона, включающего три оптически активных бидентатных лиганда и считает, что в этом случае должно существовать 8 оптически активных изомеров, которые могут дать четыре «полных» и 24 «частичных» рацематов. Обозначая знак вращения комплекса в целом буквами *D* и *L*, а знак вращения, отвечающий координированным лигандам, как *d* и *l*, указанным изомерам должны соответствовать символы:

DDDD	LLLL
DLLL	LDDD
DDDL	LLLD
DDLL	LLDD

Преимущественно стереоспецифичны комплексы, для которых при одном и том же центральном атоме содержатся лиганды, одинаковые по знаку вращения. Так, для $[\text{Co}(\text{pn})_3]\text{X}_3$ известны комплексы, отвечающие символам *LLLL* и *DDDD*, но не *LDLL* или, например, *DLLD*. Для комплекса $[\text{Pt}(\text{pn})_3]\text{X}_4$ известны оптические изомеры *DLLL* и *LDDD*.

5.42. Еще Пастер описал три основных метода получения оптических антиподов, это: 1) метод самопроизвольного расщепления; 2) метод биохимического воздействия и 3) метод химического расщепления.

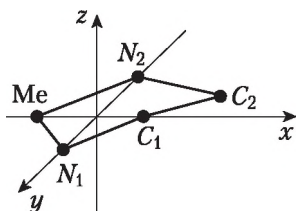
Первый метод заключается в том, что оптические изомеры разделяют механически (под микроскопом), используя различие в форме кристаллов соответствующих солей. Биохимический способ базируется на способности некоторых микроорганизмов к разрушению компонентов рацемата, что способствует отделению наиболее устойчивой к этому микроорганизму модификации.

Наиболее широко применяется третий метод, основанный на добавлении к рацемату оптически активного вещества, способного образовывать продукты, заметно различающиеся по растворимости, температуре плавления, по давлению пара и т. п. в зависимости от направления вращения плоскости поляризации. Наиболее широко применяется реакция рацематов с оптически активными кислотами и основаниями. Оптически активные кислоты используют для расщепления солей с рацемическими катионами, а активные основания — для расщепления соединений, содержащих рацемические анионы. В качестве оптически активных реагентов

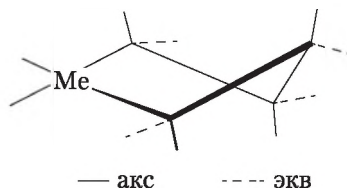
для расщепления катионных комплексов часто берут *d*-винную кислоту и ее соли, а также производные *d*-камфорсульфоновой и *d*-бромкамфорсульфоновой кислот; для расщепления анионных комплексов рекомендуют соли хинина, стрихнина, цинхонина, бруцина и ряда других алкалоидов, а также соли с оптически активными комплексными катионами.

5.43. Комплекс с «рацемическим» лигандом менее устойчив: разница в свободных энергиях образования комплексов $\sim 5,9$ кДж/моль.

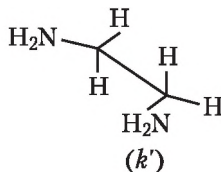
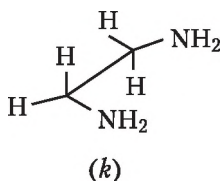
5.44.



1) Схема расположения атомов в металл-этилендиаминном цикле



2) Схема аксиального (сплошная линия) и экваториального (пунктир) расположения заместителей

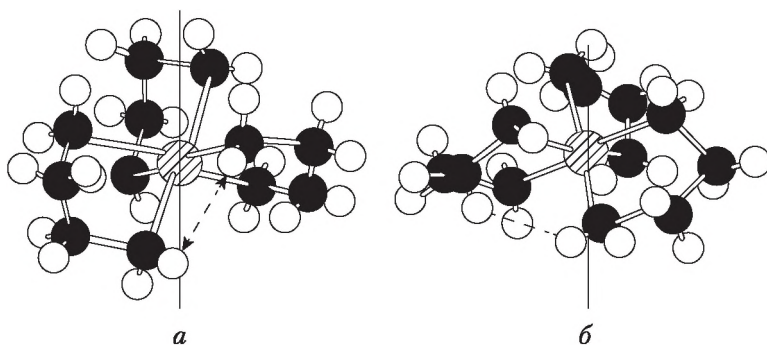


3) Две формы молекулы этилендиамина, соотносящиеся как предмет и его зеркальное изображение

Примечание

Аналогичные различия в пространственном расположении атомов значительно менее характерны для пятичленного цикла, образованного α -аминокислотами, так как в этом случае цикл практически можно считать плоским.

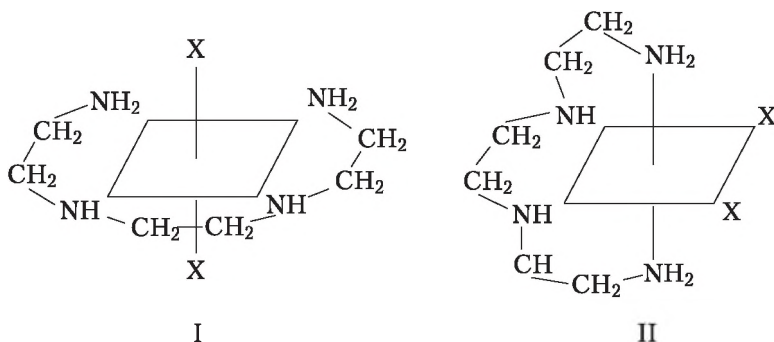
5.45. Посредством термодинамической оценки по данным о константах устойчивости показано, что конформация *kk* примерно в 5 раз устойчивее формы *kk'* (Аналогично установлено, что в комплексах типа $M(en)_3^+$ при заданной октаэдрической конфигурации возможно четыре формы, а именно: *kkk*, *k'kk*, *k'k'k* и *k'k'k'*; наибольшей прочностью обладают формы, в которых связи С—С примерно параллельны короткой тригональной оси — формы «пар», а менее стабильны формы, в которых связи С—С расположены под углом к короткой тригональной оси — форма «накл») (см. следующий рисунок):



Конформации циклов в ионах $M(en)_2$ ($a - k\bar{k}$, $b - k\bar{k}$)

В этом случае оценить относительную прочность отдельных структур разумеется, труднее, чем для двух циклов, но все же можно показать, что она неодинакова.

5.46.



Соль *транс*-строения имеет красно-фиолетовый цвет — виолео-изомер, а *цис*-форма — II — зеленую окраску — празео-изомер.

5.47. Это объясняется наличием очень быстрых внутримолекулярных перегруппировок (Muetterties E. L., 1973). На ППЭ отсутствует потенциальный барьер между этими конфигурациями (Blight D. G., Kepert D. L., 1968).

5.48. Это явная ошибка, так как для комплекса состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ возможны только *цис*- и *транс*-изомеры. Причина ошибки может заключаться в получении твердого раствора *цис*- и *транс*-изомера.

5.49. Все указанные комплексы в воде диссоциируют нацело (являются сильными электролитами). В соответствующих растворах фиксируются ионы: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ или $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, так как комплексы Cr(III) инертны. В катионообменной смоле (находится в H^+ -форме) поглощается один из указанных комплексов, при этом выделяется эквивалентное количество ионов гидроксония, которые реагируют с соответствующим количеством гидроксида натрия. Собственно расчет проведите самостоятельно

5.50. (а) $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ определенно хирален, так как два хелатирующих лиганда в октаэдрической структуре действительно придают комплексу это свойство. Возможны два энантиомера — лево- и правовращающий.

(б) *цис*- $[\text{PtCl}_2(\text{en})]$. Ожидается, что это соединение может быть хиральным из-за изгиба в этилендиаминовом лиганде. Однако кольцевая инверсия (как в циклопентане) в хелатных комплексах этого типа при комнатной температуре и ниже протекает очень быстро, так что энантиомеры невозможно выделить, и комплекс, как полагают, является ахиральным.

(в) *цис*- $[\text{RhCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$. Комплекс ахирален. Он имеет симметрию C_{2v} и, таким образом, имеет две внутренние зеркальные плоскости: одну вертикальную и одну горизонтальную, генерируя в комплексе центр инверсии. Обратите внимание на то, что симметрия требует определенной ориентации лигандов. Практически Rh–N связи достаточно быстро вращаются, так что имеет место эффективное сферическое окружение родия, и молекула определенно относится к точечной группе C_{2v} .

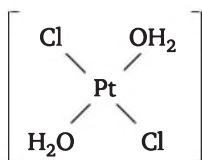
(г) $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{4+}$. Это пример *трис*-хелатного комплекса, который оказывается хиральным.

(д) $[\text{Co}(\text{edta})]^-$. EDTA хелатирует металл, так что занимает все шесть позиций донорных атомов, причем получающиеся комплексы хиральны.

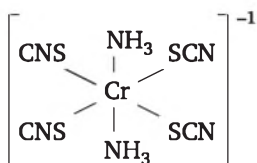
(е) *фас*- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{dien})]$ и (ж) *мер*- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{dien})]$. Если в первом игнорируется конформация клешневидных колец, то комплексы не хиральны. Связи хелат — этилендиамин (аналогично тому, как показано выше в п. б), преобразуются слишком быстро, чтобы можно было бы надеяться на разделение вероятных энантиомеров. В меридиональном изомере присутствует плоскость через диеновый лиганд и металл, (а также один через металл и три атома азота.) Эти плоскости перпендикулярны плоскости в центре молекулы.

5.51. а) H_2O (вода) — нейтральный лиганд. Термин «диаква» указывает, что в комплексе содержится две молекулы воды. Термин

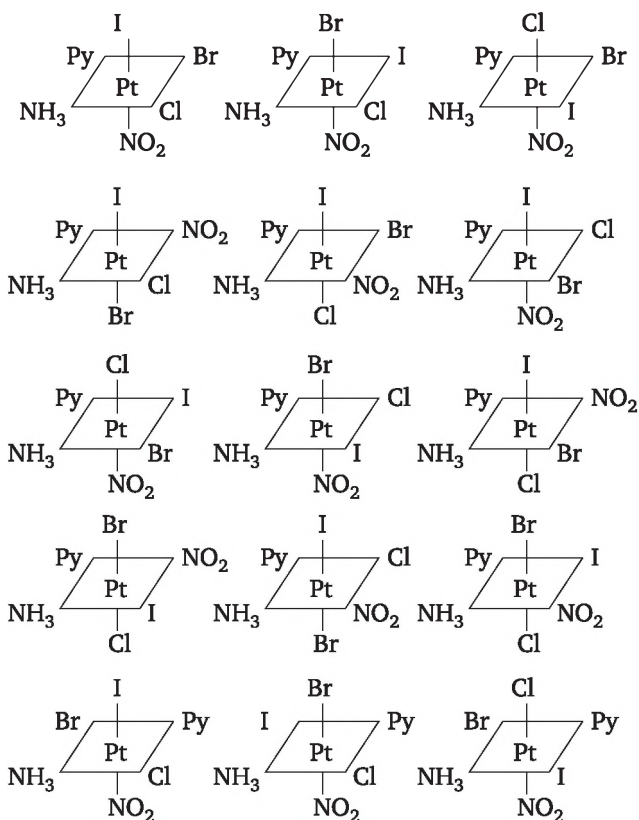
«дихлоро» указывает, что там же присутствуют два иона хлора. Платина находится в с. о. +2. Итак, комплекс не заряжен.



б) Молекула аммиака NH_3 не заряжена. Изотиоцианат (SCN^-) координируется через S, причем каждая эта частица отрицательно заряжена. Термин «хромат(III)» указывает, что это — анион с Cr в с. о. 3+. Заряд на ионе $\text{SCN}^- = 4 \cdot -1 = -4$. Заряд на Cr = +3, поэтому полный заряд комплекса -1.



5.52.



5.53. Судя по таблицам, в которых приводятся константы устойчивости некоторых комплексов никеля с производными этилендиамина, у которых атомы водорода замещены на органические радикалы. Видно, что по мере увеличения объема присоединенной органической группы происходит понижение устойчивости комплекса, что определяет стерическую причину явления, так как в этом случае растет вероятность соприкосновения групп (лигандов). Такое взаимодействие приводит к искажению углов связи или к возникновению так называемого *F*-напряжения, которое ведет к уменьшению прочности комплекса.

К теме 6

6.1. Симметрия комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ должна быть ниже октаэдрической.

6.2. Так как в тетраэдрических комплексах расположения дважды и трижды вырожденных состояний инвертированы по сравнению с октаэдрической конфигурацией, эффект Яна — Теллера первого порядка не должен проявляться, и соответствующие комплексы обязаны иметь конфигурацию с высшей симметрией — T_d .

6.3. Для комплексов типа ML_6 с центральными ионами Cu^{2+} и Mn^{3+} возможно и дальнейшее понижение симметрии за счет эффекта Яна — Теллера первого порядка, так как при симметрии D_{4h} дважды вырожденное состояние является основным.

6.4. (1) $[\text{MnEn}_2]^{2+} < [\text{Mn}(\text{trien})]^{2+}$, (2) $[\text{FeEn}_2]^{2+} < [\text{Fe}(\text{trien})]^{2+} < [\text{Fe}(\text{tate})]^{2+}$ (в этих случаях предполагаются плоские полиэдры); (3) $[\text{CoEn}_2]^{2+} < [\text{Co}(\text{trien})]^{2+} < [\text{Co}(\text{tate})]^{2+}$ (координационные полиэдры — тетраэдры). (Здесь: *trien* — триэтилентетрамин; *tate* — триаминтриэтиламин.)

6.5. В работах Р. Кинга (1960-е гг.) развиты представления, согласно которым тип гибридизации коррелирует с формой координационного полиэдра, а также представлена концепция координационного полиэдра, запрещенного по симметрии для данного атомного орбитального гибрида.

В комплексах ML_n (M — центральный атом, L — лиганд) силы, объединяющие n ординарных связей, максимизируются, если атомные орбитали металла в максимальной степени перекрываются с лигандными атомными орбиталями L . При этом атомные орбитали металла и лиганда *гибридизуются*¹.

В рамках представлений о гибридизации полагают, что формы гибридных орбиталей, сформированных из линейных комбинаций атомных орбиталей (АО) центрального атома, определяют стереохимию связи металл — лиганд.

¹ Определение атомных орбиталей со свойствами симметрии, приемлемыми для формирования гибридных орбиталей, проводится по теории групп.

6.6. «Валентные атомные орбитали» (ВАО) — это наборы АО, имеющих энергии, подходящие для образования химической связи. Геометрия таких ВАО описывается суммой $\sum \psi^2$ по всем орбиталям орбитального набора. Наибольший химический интерес представляют 4-орбитальные sp^3 ВАО и 6-орбитальные sp^3d^2 или d^2sp^3 ВАО.

6.7. Для соединений с двухэлектронными двухцентровыми связями металл — лиганд в случае координационных полиэдров с большим числом вершин некоторые комбинации атомных орбиталей не способны формировать требуемые гибридные орбитали. Соответствующие им координационные полиэдры называют *полиэдрами, запрещенными по симметрии*. Этот запрет объясняется теоретико-групповыми соображениями (подробнее см. упомянутую работу Р. Кинга). Наиболее яркий пример — невозможность кубической координации для набора sp^3d^5 ВАО.

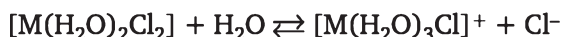
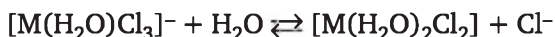
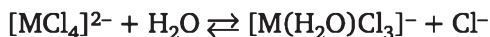
Для 9-орбитального набора sp^3d^5 , известного для соединений переходных металлов, *s*- и *d*-орбитали (их 6) имеют центр инверсии, а *p*-орбитали (их 3) такого центра не имеют, поэтому наличие или отсутствие центра инверсии характерно и для соответствующих орбиталей. Для 8-вершинника с центром инверсии в гибридизации участвуют четыре симметричные и четыре антисимметричные АО. В случае sp^3d^5 только три *p*-орбитали антисимметричны, при этом 8-вершинный полиэдр с центром инверсии, типа куба или шестиугольной бипирамиды, не может существовать, если в связи участвуют только *s*-, *p*- и *d*-орбитали. Кубическая и шестиугольно бипирамидальная координация в дискретных ML_8 полиэдрах может существовать для актинидов, когда в химической связи участвуют *f*-орбитали.

К теме 7

7.1. По Л. А. Чугаеву, способные к замыканию цикла дисульфиды дают при прочих равных условиях более прочные комплексы, чем моосульфиды.

7.2. Общее и удовлетворительное объяснение этому наблюдению отсутствует. Обычно говорят о координационной ненасыщенности таких соединений. В то же время считается, что внедрение молекул воды в кристаллическую решетку связано с координацией молекул воды. Откуда берется валентное усилие, которое способствует этому эффекту? Не исключено, что оно обусловлено наличием у атома кислорода молекулы H_2O неподеленной пары, которая способна давать дополнительную (электростатическую?) связь с центральным атомом координационной сферы. Электростатическая природа связи этот эффект, казалось бы, объясняет. Однако механизм этого взаимодействия не понятен до конца, так как отсутствует количественное описание эффекта.

7.3. Продукты ступенчатой диссоциации должны быть координационно насыщены. Поэтому освободившиеся во внутренней сфере координационные положения занимают молекулы растворителя. В связи с отмеченным, например, в водном растворе эти равновесия правильнее записывать следующим образом:



7.4. На рисунке даны зависимости β_n от значений pL ($pL = -g[L]$), характеризующие изменение устойчивости комплексов в зависимости от области существования лиганда. Для точки, соответствующей 50%-ному образованию комплекса, справедливо соотношение $p\beta_n = pL$, так как $[ML_n] = [ML_{n-1}]$. При увеличении дентатности лиганда устойчивость комплекса возрастает, т. е. кривые образования комплексов смещаются в область больших значений pL . В то время как для монодентатного лиганда (NH_3) область существования всех соединений относительно мала, для полидентатных лигандов область существования комплексов резко расширяется; прежде всего это относится к соединениям, в которых металлы имеют максимальное координационное число. Комплекс кадмия состава 1 : 2, образованный нитрилотриуксусной кислотой, относительно малоустойчив, так как в этом случае координируются только два донорных атома лиганда из четырех. Однако устойчивость данного комплекса близка к устойчивости комплекса аминаоацетата кадмия состава 1 : 3. Это показывает, что полидентатные лиганды образуют гораздо более устойчивые комплексы, чем монодентатные.

7.5. (а) Примерно равные величины разности $\lg K_n - \lg K_{n+1}$ обусловлены действием пространственных факторов и изменением энтропии. Такие изменения энтропии считаются главными причинами указанных изменений в константах.

$$(б) \quad \lg \beta_6 = \lg \prod_{n=1}^{n=6} K_n = 8,01.$$

7.6. $Ni^{2+} - 2NH_3$, $K_{1,2} = 4,79$; $[Ni(NH_3)_2]^{2+} - 2NH_3$, $K_{3,4} = 2,68$; $[Ni(NH_3)_4]^{2+} - 2NH_3$, $K_{5,6} = 0,54$. Соответствующие ступенчатые константы устойчивости для системы $Ni - en$ значительно больше по величине. Эффект образования хелатных циклов в основном обусловлен изменением энтропии.

7.7. (а) Для гексамминового комплекса $\lg\beta_6 = 8,01$, а для этилендиаминового — $\lg\beta_3 = 17,57$. Оба соединения находятся в равновесии с водой при определении их констант устойчивости, и поэтому их сравнение вполне корректно. $\Delta G^\circ = -2,303 \cdot 8,313 \cdot 303 (17,57 - 8,01) = -55,48$ кДж/моль. (б) При 30 °С (303 К) имеем: $-55\,480 = -24\,000 - 303 \cdot \Delta S^\circ$. $\Delta S^\circ \approx +100$ Дж/моль · К. Очевидно, что энтропийный вклад существенно больше энтальпийного. Большое изменение энтропии связано с большой величиной S° для шести молекул аммиака, которые высвобождаются в обратном процессе (Айлетт Б., Смит Б., 1970).

7.8. (а) Считается, что такое окрашивание связано с образованием ионных пар анионом тетрароданидокобальта(II) $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ с «ониевым» катионом. Эту реакцию часто используют для экстракции кобальта. (б) Катион оксония можно заменить на катионы аммония, фосфония, арсония или стибония. (в) С растворителями не может, так как последние при протонировании обычно дают катионные формы, но зато может с анионом типа указанного комплексного роданида.

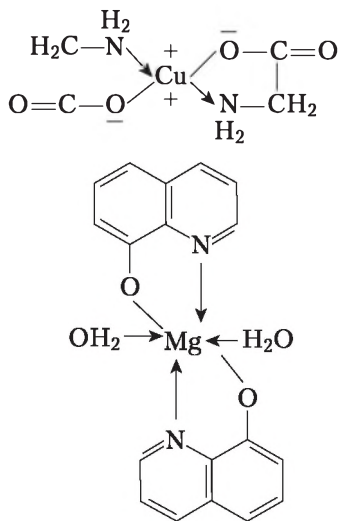
7.9. Типичный пример: этилендиаминтетраацетатные комплексы. Хелатные комплексы часто встречаются в природе — например, к ним относятся многие растительные красители. Хелатообразующие реагенты: для давно известных цветных аналитических реакций используют растительные экстракты (открытие борной кислоты при помощи куркуминовой бумаги, 1815 г. Фогель; эта реакция лежит в основе наиболее чувствительной фотометрической методики), α -нитрозо-*n*-нафтол (используется для отделения кобальта от никеля), 8-оксихинолин (реагент для осаждения металлов), α -диоксимы (диметилглиоксим — реактив Чугаева для открытия никеля).

7.10. Да, описываются. Так, Fe^{II} содержит 14 электронов в М-оболочке. Ион железа в желтой кровяной соли присоединяет 6 электронных пар от 6 ионов CN^- и оболочка достраивается до электронной конфигурации криптона с 18 электронами в М-оболочке и 8 электронами на N-оболочке. В комплексе меди имеем: Cu^{+1} (18 электронов) + 4 иона CN^- (8 электронов), они дают комплекс $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ (26 электронов). Для иона Fe^{III} в $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ насчитывается несколько меньше электронов, чем в оболочке ближайшего инертного газа. Тем не менее, комплекс оказывается весьма устойчивым. Представления Льюиса, к сожалению, не подразделяют виды устойчивости. Действительно, обе кровяные соли имеют высокие константы устойчивости, т. е. они весьма стабильны к распаду на исходные ионы ($\text{Fe}^{\text{II}+}$ и CN^-). Однако одна из них неустойчива к окислению (желтая соль), а другая — к восстановлению (красная соль), и теория Льюиса все это не объясняет.

7.11. Между ними должны располагаться дополнительные атомные группировки, чтобы мог образоваться хелатный цикл определенного размера. Например, гидразин $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ содержит в своем составе два атома азота, которые, в принципе, могут быть донорными. Однако, этот лиганд — всегда монодентатен. Этилендиамин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ также имеет в своем составе два атома азота, но здесь потенциальная донорная способность этих атомов реализуется — лиганд способен координироваться атомами металлов через оба атома азота.

7.12. Со стерическими проблемами. Хелатирующий лиганд может иметь несколько донорных атомов, из которых при образовании соединений из-за несоответствия между координационными или структурными требованиями металла и лиганда могут координироваться не все донорные атомы.

7.13. Да, безусловно, так как такого рода соединения могут иметь и положительный, и отрицательный заряд, т. е. могут выступать в роли катиона и аниона. В качестве примера можно привести описанный Леом гликолят меди, при образовании которого положительный заряд меди нейтрализуется ацетатными группами хелатообразующего реагента, в то время как незаряженные аминогруппы связаны координационной связью. Если положительный заряд катиона металла меньше, то внутрикомплексное соединение образуется, когда свободные координационные места в соответствии с принципом Вернера (о невозможности свободных координационных мест) занимают нейтральные лиганды, как, например, при образовании $[\text{MgOx}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.



Примером комплексной кислоты может служить производное состава $\text{H}[\text{NiOx}_3]$, в которой третью молекулу оксина можно рассматривать как бидентатный нейтральный лиганд $[\text{NiOx}_2(\text{HOx})]$.

7.14. Да, может. В сильнощелочных растворах ионы Ag^+ или Pd^{2+} отщепляют еще один «протон» от азота с образованием «вторичных дитизонатов» (Ag_2Dz , PbDz). Они, вероятно, представляют собой полиядерные комплексы с дитизоном в качестве двухосновного — тридентатного лиганда.

7.15. Ожидается получение двух хелатных комплексов. Свободная OH-группа в бис-(8-оксихинолин) ванадиевой кислоте имеет сильный кислотный характер. Осторожной нейтрализацией фиолетовой кислоты можно получить желтые щелочные соли, а с одноосновными спиртами — эфиры, окрашенные в красный цвет.

7.16. В комплексах с этилендиамином содержатся пяти- и шестичленные циклы, отсутствующие в аммиакатах.

7.17. Различия обусловлены характером связи металл — лиганд. В комплексных аммиакатах переходных металлов связи во внутренней сфере в значительной мере ковалентны. Для щелочных и щелочно-земельных центральных ионов ожидать такого эффекта не приходится.

7.18. Эффект наблюдается чаще всего в случае соединений с лигандами сильного поля: (дипиридилные, о-фенантролиновые, карбонильные и цианидные комплексы). Примеры: (1) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Редокс потенциал (E°) пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, измеренный в HCl + 0,771 В, а для пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в аналогичных условиях $E^\circ = +0,356$ В. (2) Для пары $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-} \rightarrow [\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$: $E^\circ = +0,73$ В. (3) Для пары $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-} \rightarrow [\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$: $E^\circ = +0,457$ В. (4) Дипиридилные и о-фенантролиновые производные $\text{Fe}(\text{III})$ неустойчивы и легко восстанавливаются до $\text{Fe}(\text{II})$: для пары $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$ $E^\circ = +1,06$ В.

7.19. Это связано с разной поляризуемостью лигандов ближней координационной сферы. Лиганды сильного поля сильнее стабилизируют двухвалентное состояние.

7.20. Мольные доли металла α_M и лиганда α_L рассчитываются по следующим формулам:

$$\alpha_M = \frac{[M]}{C(M)} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^p \beta_i [X]^i}, \quad \alpha_L = \frac{[L]}{C(L)} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^j \beta_i [H^+]^i},$$

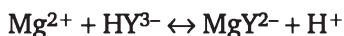
где $C(M) = [M] + [\text{MX}] + [\text{MX}_2] + \dots + [\text{MX}_p]$; $C(L) = [L] + [\text{HL}] + [\text{H}_2\text{L}] + \dots + [\text{H}_n\text{L}]$.

Запишем выражение для константы устойчивости основного равновесия и представим равновесные концентрации $[M]$ и $[L]$ через мольные доли и общие концентрации:

$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{[ML]}{C(M)\alpha_M C(L)\alpha_L}.$$

Если при протекании основной реакции (например, при титровании) равновесные концентрации лигандов $[X]$ и катионов оксония $[H_3O^+]$ меняются незначительно, то мольные доли α_M и α_L можно принять равными 1.

Поскольку ионы магния не образуют устойчивых аммиакатов, аква- и гидроксокомплексов, единственным конкурирующим процессом, который нужно учитывать при титровании, будет протонизация трилона Б:



Таким образом, основной задачей является расчет условной константы устойчивости, учитывающей реальные равновесия в данной системе:

$$\beta'_{MgY^{2-}} = \beta_{MgY^{2-}} \cdot \alpha_{Y^{4-}}.$$

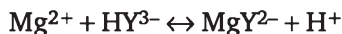
Мольная доля незакомплексованного трилона Б рассчитывается по уравнению

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_1^a K_2^a K_3^a K_4^a}{[H^+]^4 + K_1^a [H^+]^3 + K_1^a K_2^a [H^+]^2 + K_1^a K_2^a K_3^a [H^+] + K_1^a K_2^a K_3^a K_4^a}.$$

Учитывая, что $[H^+] = 10^{-9}$ моль/л (титрование проводится в слабощелочной среде при рН 9), находим

$$\alpha_{Y^{4-}} = 5,2 \cdot 10^{-2}, \quad \beta'_{MgY^{2-}} = 4,9 \cdot 10^8 \cdot 5,2 \cdot 10^{-2} = 2,5 \cdot 10^7.$$

7.21. Так как ионы магния не образуют устойчивых аммиакатов, аква- и гидроксокомплексов, единственным конкурирующим процессом, который нужно учитывать при титровании, является протонизация трилона Б:



Значения констант устойчивости комплексов, приведенные в справочниках, относятся к равновесию без учета конкурирующих реакций, поэтому основной задачей является расчет условной константы устойчивости, учитывающей реальные равновесия в данной системе:

$$\beta'_{MgY^{2-}} = \beta_{MgY^{2-}} \cdot \alpha_{Y^{4-}}.$$

Мольную долю незакомплексованного трилона Б рассчитываем по уравнению

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_1^a K_2^a K_3^a K_4^a}{[H^+]^4 + K_1^a [H^+]^3 + K_1^a K_2^a [H^+]^2 + K_1^a K_2^a K_3^a [H^+] + K_1^a K_2^a K_3^a K_4^a}.$$

Тогда $\alpha_{Y^{4-}} = 5,2 \cdot 10^{-2}$, $\beta'_{MgY^{2-}} = 4,9 \cdot 10^8 \cdot 5,2 \cdot 10^{-2} = 2,5 \cdot 10^7$. Подставляя полученные данные в уравнение для критерия осуществимости титрования, получим

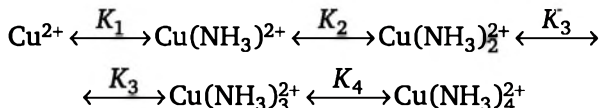
$$\lg(2,5 \cdot 10^7 \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}) = 6,4 > 4.$$

Следовательно, титрование 0,10 М раствора соли магния 0,10 М раствором трилона Б при pH 9 с погрешностью ± 1 % осуществимо.

7.22. Рассчитаем минимальную концентрацию катионов Cu^{2+} в растворе, при которой начинается выпадение осадка $Cu(OH)_2$:

$$[Cu^{2+}]_{\min} = \frac{K_s(Cu(OH)_2)}{[OH^-]^2} = \frac{8,3 \cdot 10^{-20}}{1,0 \cdot 10^{-12}} = 8,3 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, чтобы осадок гидроксида меди(II) не выпадал, нужно понизить концентрацию катионов Cu^{2+} по крайней мере до $8,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Содержание свободных ионов меди(II) в аммиачном растворе снижается за счет комплексообразования:



Рассчитаем мольную долю катионов Cu^{2+} для различных равновесных концентраций аммиака:

$$\frac{[Cu^{2+}]}{C(Cu^{2+})_0} = \alpha_{Cu^{2+}} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [NH_3]^i} = \frac{1}{1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 + \beta_3 [NH_3]^3 + \beta_4 [NH_3]^4},$$

$$C(Cu^{2+})_0 = [Cu^{2+}] + [Cu(NH_3)^{2+}] + \dots + [Cu(NH_3)_4^{2+}] = 0,02 - 0,03 \text{ моль/л.}$$

Пусть значение $\alpha_{Cu^{2+}}$ при $[NH_3] = 1$ моль/л:

$$\alpha_{Cu^{2+}} = \frac{1}{1 + 9,8 \cdot 10^3 + 2,1 \cdot 10^7 + 1,1 \cdot 10^{10} + 1,1 \cdot 10^{12}} = \frac{1}{1,1 \cdot 10^{12}} = 9,1 \cdot 10^{-13}.$$

Тогда

$$[Cu^{2+}] = \alpha_{Cu^{2+}} \cdot C(Cu^{2+})_0 = 9,1 \cdot 10^{-13} \cdot 0,02 = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л.}$$

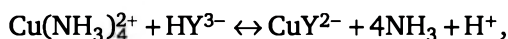
Следовательно, при концентрации $[NH_3] = 1$ моль/л содержание катионов меди(II) в растворе составляет $1,8 \cdot 10^{-14}$ моль/л, что существенно меньше значения $8,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Осадок гидроксида меди(II) не должен выпадать.

В следующей таблице приведены результаты аналогичных расчетов для других концентраций аммиака.

$[\text{NH}_3]$, моль/л	$\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$	$[\text{Cu}^{2+}]$, моль/л	Осадок
1	$9,1 \cdot 10^{-13}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	Не образуется
0,1	$8,3 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	Не образуется
0,01	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$	Образуется

Как следует из представленных данных, осадок гидроксида меди(II) не образуется, если равновесная концентрация аммиака превышает 0,1 моль/л. На самом деле молекулы аммиака должны связываться с имеющимися в растворе катионами Cu^{2+} . Поэтому общая концентрация аммиака $C(\text{NH}_3)$ в растворе может быть больше равновесной примерно в два раза: $[\text{NH}_3] = C(\text{NH}_3) - nC(\text{Cu}^{2+})_0$ и $C(\text{NH}_3) = [\text{NH}_3] + nC(\text{Cu}^{2+})_0 = 0,1 + 4 \cdot 0,02 = 0,2$ моль/л. В данном случае $n = 4$, поскольку именно частицы $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ должны преобладать в растворе при избытке аммиака.

7.23. Уравнение титриметрической реакции:



а выражение для условной константы равновесия:

$$\beta'_{\text{CuY}} = \beta_{\text{CuY}} \alpha_{\text{Cu}^{2+}} \alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{C(\text{Cu}^{2+})C(\text{Y}^{4-})}.$$

При увеличении равновесной концентрации аммиака $[\text{NH}_3]$ уменьшается мольная доля катионов меди $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$. При этом, если условная константа титриметрической реакции β'_{CuY} оказывается меньше 10^4 — 10^6 , то титрование невозможно. Оценим максимальную равновесную концентрацию аммиака $[\text{NH}_3]_{\text{max}}$, при которой титрование еще осуществимо. Запишем выражение для критерия осуществимости титрования:

$$\lg[\beta'_{\text{CuY}}C(\text{Cu}^{2+})_0] > -\lg\left(\frac{\Delta_{r3}}{10^2}\right)^2.$$

Пусть $\Delta_{r3} = 0,1\%$ (или 0,001). Оценим минимальную условную константу, при которой титрование с выбранной погрешностью осуществимо:

$$\lg[\beta'_{\text{CuY}}C(\text{Cu}^{2+})_0] > 1 \cdot 10^6, (\beta'_{\text{CuY}})_{\min} \geq 1 \cdot 10^6 / 0,02 \approx 5 \cdot 10^7.$$

Используя значение $(\beta'_{\text{CuY}})_{\min}$, рассчитаем минимальную мольную долю ионов Cu^{2+} в растворе при $\text{pH} = 8$, при которой титрование с выбранной погрешностью осуществимо:

$$(\alpha_{\text{Cu}^{2+}})_{\min} = \frac{(\beta'_{\text{CuY}})_{\min}}{\beta_{\text{CuY}} \alpha_{\text{Y}^{4-}}} = \frac{5 \cdot 10^7}{6,3 \cdot 10^8 \cdot 5,4 \cdot 10^{-3}} = 1,5 \cdot 10^{-9}.$$

При $\alpha_{\text{Cu}^{2+}} < 1,5 \cdot 10^{-9}$ титрование с заданной погрешностью невозможно. Таким образом, молярная доля катионов меди(II) должна изменяться в интервале от $1,5 \cdot 10^{-9}$ до $8,3 \cdot 10^{-9}$. Отсюда следует, что больших равновесных концентраций аммиака в титруемом растворе следует избегать, т. е. общая концентрация аммиака не должна превышать 0,2—0,3 моль/л.

7.24. Катионы, размер которых меньше размера полости в краун-эфирах, образуют комплексы состава 1:1 и 1:2. Термодинамически наиболее стабильны комплексы, в которых диаметр катиона наиболее близок к диаметру донорной полости краун-эфира. Это: 12К4 для иона Li^+ , 15К5 для иона Na^+ и 18К6 для иона K^+ .

7.25. В случае комплексов краун-эфиров с катионами, имеющими близкие геометрические параметры (ионные радиусы K^+ и Ag^+ , Rb^+ и Tl^+), более устойчивы производные легко поляризуемых одновалентных ионов.

К теме 8

8.1. В ацетилацетонатах кобальта и никеля состава $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{X}_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}$) (Стеблянко А. Ю., Григорьев А. Н.) ионы M^+ малого размера (Li^+ , Na^+ и, возможно, K^+) координируются атомами карбонильного кислорода, а тяжелые щелочные катионы из-за больших размеров связаны с атомами углерода, поскольку из-за стерических препятствий не могут приблизиться к атомам кислорода. Ломаная последовательность в $t_{\text{разл}}$ объясняется изменением в ряду $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ природы «передаточного» звена: в одном случае (производные легких щелочных металлов) это ионы O^{2-} , в другом — γ -углерод хелатного цикла (т. е. некоторая избыточная электронная плотность), а также характером связывания. Для соединений Li^+ и Na^+ (а, возможно, и K^+) акцептирование электронной плотности происходит со связывающих МО комплекса, в связи с чем от Li^+ к Na^+ стабильность MCoX_3 растет. Для производных (K^+ , Rb^+) $< \text{Cs}^+$ в переносе электронной плотности участвуют π -электроны, располагающиеся на разрыхляющих МО, что в этом ряду должно понижать общую устойчивость.

8.2. (а) Термическое разложение реализуется одностадийно по общей схеме $\text{M}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4 = \text{M}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}_3 + \frac{1}{2}\text{F}_2\uparrow$ и относится к процессам с отщеплением лиганда; (б) наиболее термически устойчиво соединение CsAgF_4 ; (в) термическая устойчивость понижается в следующем ряду щелочных катионов: $\text{Cs}^+ - \text{Rb}^+ - \text{K}^+ - \text{Na}^+$ (Попов А. И., Киселев Ю. М., 1988 г.).

8.3. (а) наиболее термически устойчиво соединение CsBrF_4 ; (б) термическая устойчивость понижается в следующем ряду щелочных катионов: $\text{Cs}^+ - \text{Rb}^+ - \text{K}^+ - \text{Na}^+$ (Киселев Ю. М., 1995 г.); (в) появление двух стадий — медленного и быстрого разложения — может быть обусловлено как получением на первой стадии мало-

стабильных производных типа $M^I Br^I F_2$, так и другими причинами, не связанными с образованием промежуточного соединения, например, процессами диффузии сквозь расплав образца, что более вероятно.

8.4. (а) Термическое разложение в целом реализуется по общей схеме $M^I Cl^{III} F_4 = M^I F + ClF_3 \uparrow$ и относится к процессам разложения на бинарные соединения; (б) наиболее термически устойчив $CsClF_4$; (в) термическая устойчивость понижается в следующем ряду щелочных катионов: $Cs^+ — Rb^+ — K^+$ (Киселев Ю. М., 1995 г.).

8.5. (а) Термическое разложение в целом реализуется по общей схеме $M^I Xe^{IV} F_5 = M^I F + Xe + 5/6 F_2 \uparrow$ и относится к процессу с отщеплением лиганда; (б) наиболее термически устойчивы $Cs_2 XeF_8$ и $CsXeF_5$; (в) термическая устойчивость понижается в следующем ряду щелочных катионов: $Cs^+ — Rb^+ — K^+$.

К теме 9

9.1. Ориентируясь на рис. 6.7 (деформационное колебание типа ν_6), можно полагать, что возможен также процесс, протекающий по схеме: $XY_4 \rightarrow XY_3 + Y$.

9.2. Ориентируясь на рис. 6.7 (деформационное колебание типа ν_6), можно полагать, что возможен процесс по схеме: $XY_4 \rightarrow XY_3 + Y$ с образованием пирамидального $[Ni(PR_3)(CN)_2]^0$ (симметрия C_{3v}).

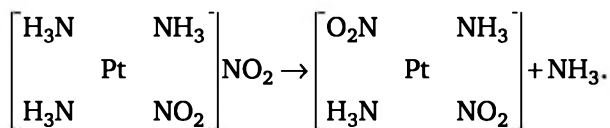
К теме 10

10.1. Из-за большого трансвлияния группы $\langle NO_2 \rangle$ ослабляется связь центрального атома с NH_3 , находящимся в *транс*-положении к $\langle NO_2 \rangle$ -группировке. Поэтому из двух молекул NH_3 в комплексе с центральным атомом слабее других связана молекула, расположенная напротив группировки $\langle NO_2 \rangle$. Она и замещается кислотным остатком.

10.2. Из-за большого трансвлияния группы $\langle NO_2 \rangle$ ослабляется связь центрального атома с ионом хлора, находящимся в *транс*-положении к $\langle NO_2 \rangle$ -группировке. Поэтому в комплексе с центральным атомом слабее других связана молекула, расположенная напротив группировки $\langle NO_2 \rangle$. Она и замещается молекулой воды, а ион приобретает положительный заряд.

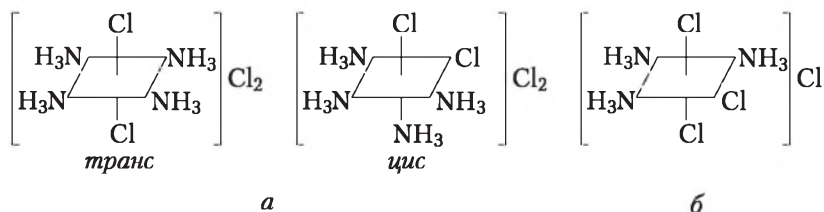
10.3. По Черняеву, один из координированных лигандов, находящийся в *транс*-положении к другому, способен ослаблять или упрочнять связь другого лиганда с центральным атомом. Молекула аммиака, находящаяся в *транс*-положении к нитрогруппе, связана менее прочно по сравнению с другими молекулами NH_3 . Должно образоваться соединение, при котором входящая (из внешней сферы) нитрито-группа находится в *транс*-положении к другой нитрогруппе.

пе (Л. А. Чугаев с сотр., 1921 г.). Образуется динитродиаминаплатина:



10.4. Соль Гро образуется при хлорировании исходного тетрааммина по реакции: $\text{транс-[Pt(NH}_3)_4\text{]Cl}_2 + \text{Cl}_2 = \text{транс-[Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{]Cl}_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow$. Поскольку ионы хлора имеют большее трансвлияние, нежели молекулы аммиака, последние не должны конкурировать за связь с входящими ионами хлора при окислении центрального атома. В связи с этим атомы же хлора занимают аксиальные положения.

10.5. Дихлоротетрааммины Pt(IV) состава $[\text{Pt(NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ должны существовать в виде двух геометрических изомеров (рис. а):



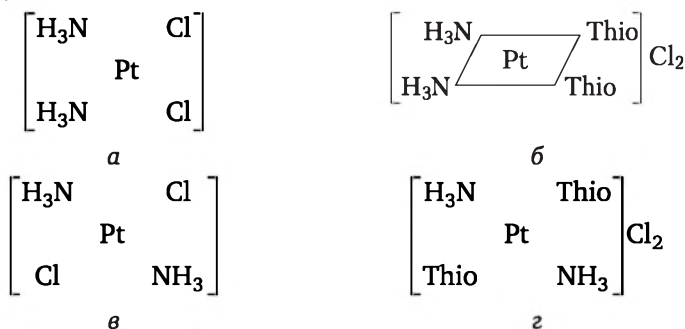
В соли Гро оба хлорид-иона находятся в *транс*-положении друг к другу. И. И. Черняев (1939 г.) показал путь синтеза *цис*-изомера. Предлагалось исходить из хлорида триамминотрихlorоплатины(IV) $[\text{Pt(NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$, образующегося при действии молекулярного хлора на $[\text{Pt(NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ хлором (его строение показано на рис. б). В последнем два иона хлора располагаются напротив и, следовательно, взаимно лабильзуются. Третий ион хлора находится напротив молекулы аммиака с меньшим *транс*-влиянием, чем ион хлора. Если действовать на эту соль аммиаком, в принципе, способным замещать внутрикомплексный хлор, то можно ожидать, что наиболее легко замещаться будет один из лабильзованных атомов хлора, и таким путем должен получиться *цис*-изомер соли Гро.

10.6. (а) Замещение тиомочевинной двух ионов хлора в $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, очевидно, происходит постадийно. На первой ступени сначала образуется монозамещенное соединение. Так как тиомочевина имеет большее трансвлияние, чем хлорид, вторая молекула тиомочевинны (thiourea) замещает хлорид, находящийся в *транс*-положении. (б) При избытке тиомочевинны процесс замещения хлорид-ионов (из-за их лабильности в данном случае) пойдет до полного их вытеснения из ближней сферы платины. Состав продукта: $[\text{Pt(thiourea)}_4]\text{Cl}_2$.

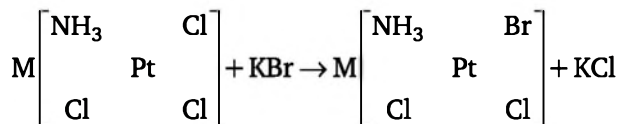
10.7. Механизм процесса можно описать следующим образом. При действии тиомочевинны на *цис*-изомер (рис. а) на первом этапе

молекулы тиомочевина должны замещать ионы хлора, давая продукт (рис. б).

Поскольку молекулы тиомочевина имеют большее трансвлияние, чем оппозиционные к ним молекулы аммиака, то последние лабилизуются и поэтому должны замещаться избыточными молекулами тиомочевина. При действии тиомочевина на *транс*-изомер (рис. в) сначала опять должны замещаться ионы хлора с образованием соединения (рис. г). Поскольку молекулы аммиака в (см. рис. г) тиомочевинной не лабильны, реакция должна остановиться на этом этапе. В жестких условиях (избыток тиомочевина, нагревание) молекулы аммиака могут заместиться тиомочевинной и в (см. рис. г), давая комплекс только с этим лигандом (тем более известно, что тиомочевина дает более прочные комплексы по сравнению с аммиачными).

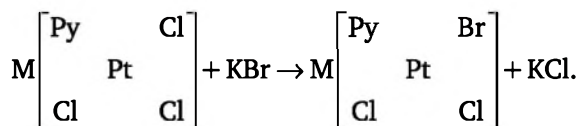


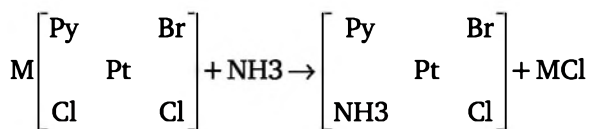
10.8. Второй изомер А. Д. Гельман получала из $\text{M}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$. Исходной посылкой здесь является тот факт, что вначале должен замещаться ион хлора, лабильзованный противоположащим «одноименным» ионом, а тот же ион, располагающийся напротив аммиака, менее подвижен. Поэтому ион хлора можно заменить на ион брома по следующей схеме:



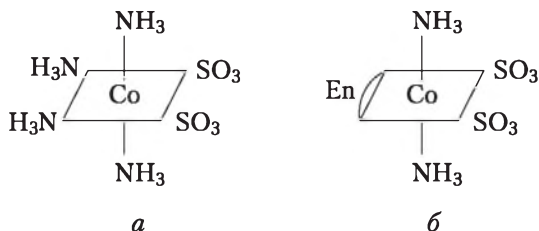
Далее, обрабатывая пиридином полученный полупродукт, получается искомый изомер. Здесь замещается подвижный хлор, находящийся в *транс*-положении к более сильно «*транс*-влияющему» бром.

Наконец, третий изомер синтезирован аналогично, только из пиридинового аналога $\text{M}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ согласно уравнениям:





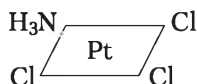
10.9. Исходный комплекс имеет строение, изображенное на рис. а.



При действии этилендиамина образуется соединение, строение которого показано на рис. б. В процессе лабилизуются координированные молекулы аммиака противоположными сульфит-ионами, которые имеют более сильное трансвлияние, чем молекулы аммиака.

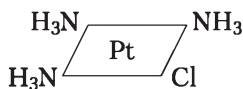
10.10. Реакционная способность нитрогруппы, расположенной в *транс*-положении к другой нитрогруппе, и нитрогруппы, в *транс*-положении к которой находится ион хлора, различается. В первом случае одна нитрогруппа лабилизует другую, что сопровождается замещением одной из них ионом хлора. Во втором случае замещаются обе нитрогруппы. Правда, здесь ситуация осложняется молекулярной перегруппировкой первично образовавшегося и неустойчивого в кислой среде *цис*-[Co(NH₃)₄Cl₂]Cl в *транс*-изомер.

10.11. X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₂⁻, SCN⁻ и некоторые другие. Механизм процесса можно описать следующим образом. При действии аммиака, например, на K₂[PtCl₄] на первой стадии образуется моноаммин K[Pt(NH₃Cl₃)], который имеет следующее строение:



Трансвлияние аммиака слабее, чем у иона хлора, и последний, если он находится в *транс*-положении к молекуле аммиака, должен быть менее подвижен, чем другие ионы хлора. Поэтому следующая молекула аммиака реагирует с одним из двух лабилизированных ионов хлора. Образуется *цис*-диаммин.

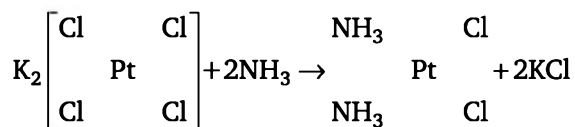
10.12. X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₂⁻, SCN⁻ и некоторые другие. Механизм процесса можно описать следующим образом. На первой стадии (обычно такие процессы протекают ступенчато) происходит образование триаммина состава [Pt(NH₃)₃Cl]Cl, имеющего следующее строение:



Известно, что хлор имеет большее трансвлияние, чем аммиак. Поэтому связь с центральным атомом молекулы NH_3 , находящейся в *транс*-положении к иону хлора, ослаблена. Эта молекула и замещается следующим кислотным остатком с образованием *транс*-диамина.

10.13. (а) Обладающий большим трансвлиянием этилен способен ослаблять связь платина-хлор в исходном соединении, если он находится к нему в *транс*-положении. Поэтому амин и замещает именно этот ион хлора. (б) По реакции этилена с $\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$ должно произойти замещение молекулой этилена одного из атомов хлора, так как в исходной соли они лабилизуют друг друга. Получится соединение *цис*-строения.

10.14. Процесс протекает по следующему уравнению:



Многие кислотные остатки обладают в соединениях Pt(II) повышенным трансвлиянием, а молекулы аминов — пониженным. В результате ацидогруппы X в комплексах $[\text{PtX}_4]^{2-}$ оказываются подвижными. Поэтому при взаимодействии с аминами сначала образуется моноаммин $[\alpha\text{X}_3\text{Pt}]^-$. В этом комплексе три X -группы не равноценны: две из них (на X-Pt-X координате) лабильны, тогда как третья (на $\text{X-Pt-}\alpha$ координате) инертна из-за малой величины трансвлияния аминов. Дальнейшему замещению подвергается X -группа на X-Pt-X координате. При этом единственным продуктом реакции является *цис*-диаммин $(\alpha\text{X})_2\text{Pt}$. Правда, поскольку X -группа на $\text{X-Pt-}\alpha$ координате обладает заметной подвижностью, реакция замещения проходит дальше до три- и тетрааминов.

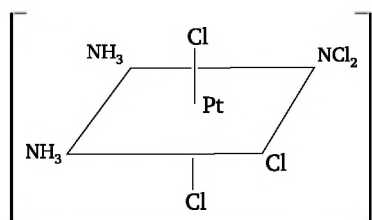
10.5. На первой стадии происходит замещение одного хлорозаместителя в тетрахлорплатинате на молекулу тиомочевина. В образовавшемся комплексе из трех атомов Cl наибольшей подвижностью обладает Cl на координате Thio-Pt-Cl из-за более сильного трансвлияния тиомочевина сравнительно с атомом Cl . Поэтому образуется не *цис*-($\text{ThioCl})_2\text{Pt}$, а его *транс*-изомер. Однако в *транс*- $\text{Thio}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ обе хлорогруппы подвижны и легко замещаются на тиомочевину:



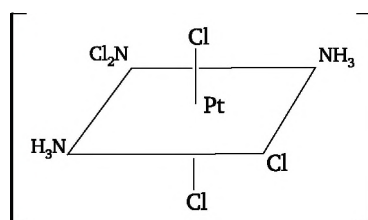
Соединение $\text{Thio}_3\text{ClPtCl}$ содержит легко подвижный атом хлора на координате $\text{Thio}-\text{Pt}-\text{Cl}$. Конечным продуктом реакции K_2PtCl_4 с Thio является $\text{Thio}_4\text{PtCl}_2$.

10.16. CN-группа в соединениях с Pt(II) обладает высокой степенью ковалентности связи $\text{Pt}-\text{CN}$. Поэтому, несмотря на повышенное трансвлияние циано-группы, тетрацианоплатинат калия с аммиама не реагирует.

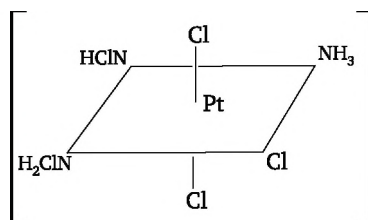
10.17. Исходное соединение содержит NH_3 на $\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{NH}_3$ координате. При взаимодействии с хлором образуется $[(\text{NH}_3)_2(\text{NCl}_2)\text{ClCl}_2\text{Pt}]$. Тот факт, что продукт реакции относится к классу неэлектролитов, свидетельствует об отсутствии в его составе внешнесферных группировок. На основании элементного состава, неэлектролитной природы, а также известного постоянного КЧ комплексообразователя Pt(IV) , продукту реакции можно приписать одну из следующих формул:



(1)



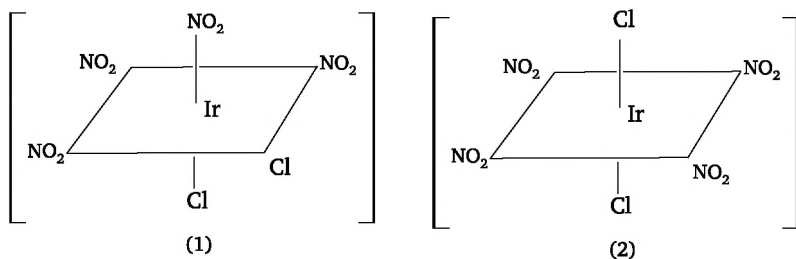
(2)



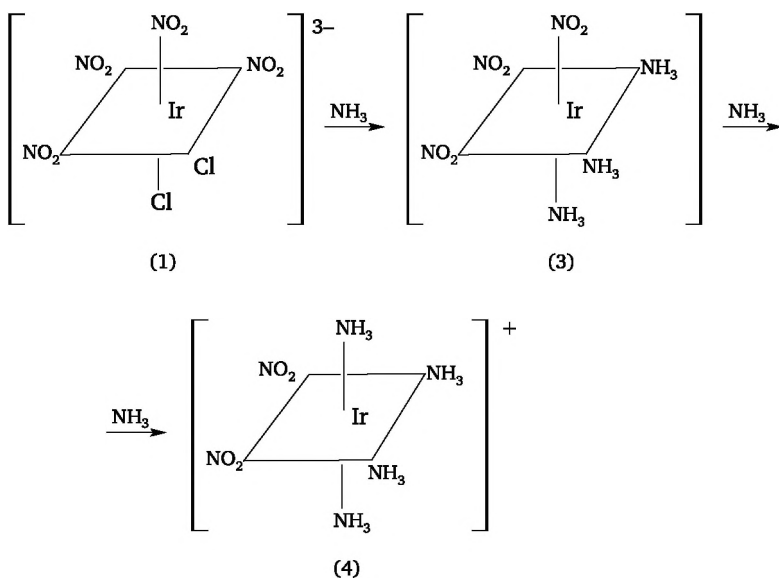
(3)

Некоординированные хлорамины характеризуются кислотными свойствами и диссоциируют с отщеплением «протона», причем при координации кислотные свойства обычно усиливаются. Поэтому, по условию задания, формула (3) отпадает. Формулы (1) и (2) различаются положением NCl_2 -группировки, а именно: на координатах $\text{NH}_3-\text{Pt}-\text{NCl}_2$ и $\text{NCl}_2-\text{Pt}-\text{Cl}$, соответственно. NCl_2 подвижна только в том случае, когда она находится в *транс*-положении к хлоро-группе. Так как NH_3 отличается слабым трансвлиянием, то формула (1) не отвечает свойствам рассматриваемого комплекса. Итак, строению продукта отвечает формула (2).

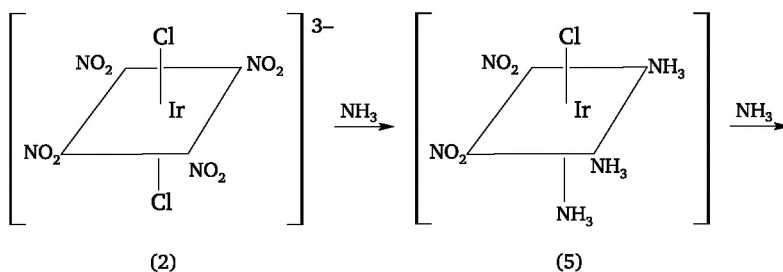
10.18. Для дихлоротетранитрокомплексов иридия можно полагать наличие двух изомеров:

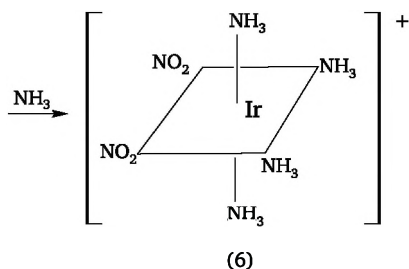


Из-за большего трансвлияния NO_2 -группы каждый из них при взаимодействии с аммиаком должен давать различные продукты. Так, для комплекса (1) ожидается цепочка превращений $1 \rightarrow 3 \rightarrow 4$:



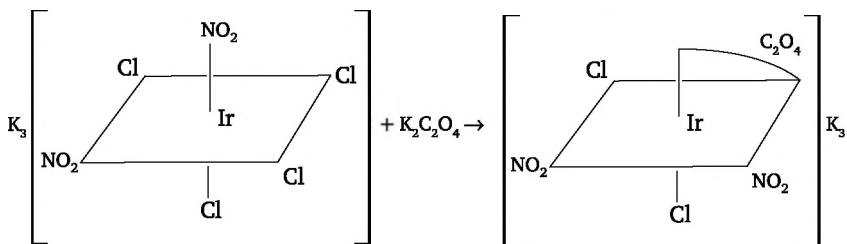
Для комплекса (2) возможна следующая цепочка превращений $2 \rightarrow 5 \rightarrow 6$:



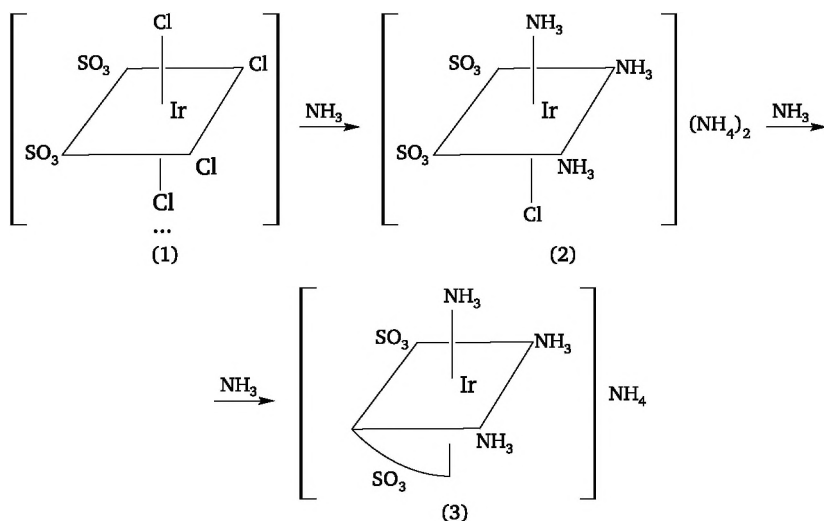


Факт образования при взаимодействии с аммиаком тринитро- (3), а не динитрокомплекса (5) дает основание приписать рассматриваемому тетранитродихлориридата граневое строение (1) и допустить *цис*-строение образующихся амминов (4, 6). Правда, процесс внедрения аммиака во внутреннюю сферу исходного комплекса не останавливается на стадии образования тетрааммина, вероятно, из-за большей, по сравнению с Pt(IV), ионногенности связи центральный атом — лиганд. Действительно, ионы Ir(III) и Pt(IV) имеют одинаковую электронную конфигурацию d^6 , но из-за различий в зарядности и, соответственно, размеров, ионный радиус Ir(III) больше такового для Pt(IV). В силу этой причины, общей для всех комплексов трехвалентного иридия отклонения от закономерности трансвлияния в химии иридия встречается чаще, чем в химии платиновых соединений.

10.19. В комплексе иридия(III) содержатся хлорогруппы двух типов, причем одна из них находится в *транс*-положении относительно нитрогруппы и поэтому наиболее подвижна в силу большего трансвлияния, сравнительно с таковым для хлора. Поэтому при взаимодействии с ионами оксалата в первую очередь замещается хлорогруппа на $\text{NO}_2\text{---Pt---Cl}$ координате, а оксалатный цикл замыкается в результате вытеснения одной из хлорогрупп на аксиальной дихлор-координате.



10.20. Исходное соединение (1) содержит три подвижных иона хлора, два из которых находятся в *транс*-положении к SO_3 -группировкам, а третий (аксиальный) — находится на координате Cl---Ir---Cl .



Аксиальная хлорогруппа замещается в первую очередь с образованием дисульфитохлоротриамминокомплекса (2), т. е. взаимодействие *цис*-(NH_4)₅[$\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_4$] с аммиаком приводит к образованию *гран*-триаммина (NH_4)₄[$\text{Ir}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_3$]. При дальнейшем действии аммиака на этот триаммин атом хлора элиминирует, а сульфитная группировка, перегруппировывается, образуя трехчленный металлоцикл за счет бидентатного сульфит-иона, давая в конечном итоге комплекс (3).

10.21. Обычно принимается, что при одном и том же элементарном составе веществу отвечает конкретное свойство. При этом неявно имеют в виду, что элементарный состав соединения всегда отвечает равновесному в условиях, при которых проводится исследование, и это равновесие устанавливается в течение нескольких секунд. В случае комплексных соединений из-за «эффекта инертности» равновесие может устанавливаться в течение многих лет, а одному и тому же элементарному составу могут отвечать разные изомеры, образующиеся в неравновесных условиях. Именно при синтезе инертных комплексов возможна ситуация, когда, например, замена порядка сливания реагентов приводит к образованию разных изомеров или, вообще, разных веществ.

10.22. Соединение $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{Pt}]$ (I) содержит инертные гидроксогруппы на координате $\text{OH}-\text{Pt}-\text{OH}$ и подвижные хлоридные группы на координате $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}$. В силу различия в характере транслирования внутрисферных заместителей при взаимодействии комплекса (I) с нитритом натрия на нитро-группу обменивается только одна хлорогруппа,

10.23. В бромсодержащих соединениях III и IV из-за высокой величины трансактивности галогеногруппы содержат лабильные

хлорогруппы на Br-Pt-Cl , поэтому во внутреннюю сферу вступает в первом случае еще одна, а во втором — две бромогруппы. При этом образуются соответственно $[(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{OH})_2\text{Pt}]$ (V) и $[(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4\text{Pt}]$ (VI).

10.24. В исходном соединении группа NO_2^- , обладающая повышенной трансактивностью, лабилизирует вторую нитрогруппу, расположенную на координате $\text{NO}_2\text{-Pt-NO}_2$. Это приводит к тому, что NO_2 -группа в этом соединении характеризуется большей лабильностью, чем, например, в соединениях $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$ или $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_3\text{NO}_2\text{PtCl}$.

10.25. Правильный ответ (а).

К теме 11

11.1. Комплексные соединения проявляют кислотную или основную функцию за счет взаимодействия во внутренней координационной сфере некоторых лигандов с растворителем. Так, внутрисферные ионы гидроксила способны, присоединяя ионы водорода, обратимо превращаться во внутрисферные же молекулы воды. Основные свойства многих соединений обусловлены не столько отщеплением ионов гидроксила, сколько присоединением ионов водорода из воды. Соединение $[\text{Cr}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$ могло бы обладать основными свойствами за счет отщепления ионов гидроксила при диссоциации, если бы последние не были прочно связаны во внутренней сфере комплекса.

11.2. Соединение в водном растворе проявляет кислотные свойства, так как под действием аммиака (или пиридина) переходит в малорастворимую серо-зеленую соль состава $[\text{Cr}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$. Уравнение реакции: $[\text{Cr}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cr}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{Cl} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$. Эта реакция — обратима. Под действием соляной кислоты на $[\text{Cr}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$ количественно образуется исходный красно-фиолетовый комплекс в соответствии с уравнением: $[\text{Cr}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{Cl} + 2\text{HCl} \rightarrow [\text{Cr}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$.

11.3. При растворении в воде гидроксоли обычно сообщают раствору щелочную реакцию за счет взаимодействия с водой согласно уравнениям: $[\text{Cr}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{X} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]\text{X}(\text{OH})$ и $[\text{Cr}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]\text{X}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{X}(\text{OH})_2$.

11.4. (а) Аквосоли при растворении в воде обычно сообщают раствору кислую реакцию за счет диссоциации согласно уравнению: $[\text{Cr}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+} \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+$. (б) Реакцию обратимого превращения аквокомплексов в гидроксосоединения открыл П. Пфейффер (1906). (в) В растворах аквосолей возможно

¹ Здесь и далее запись иона водорода проводится для простоты именно в такой форме, понимая под этим более строгую запись H_3O^+ с соответствующим изменением стехиометрических коэффициентов.

равновесие следующего типа: $[M-OH_2] \rightleftharpoons [M-OH] + H^+$ (если не учитывать осложняющие процесс реакции).

11.5. (а) Уравнение реакции: $[Pt(NH_3)_5X]X_3 + NaOH \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_4(NH_2)X]X_2 + NaX + H_2O$, т. е. под действием щелочи разрушается целостность одной из координированных молекул аммиака, образуется амидо-группа, а заряд иона понижается. Протекание такого рода процесса достаточно просто объясняется с электростатической точки зрения (предложите соответствующий вариант трактовки с этих позиций). (б) При растворении в воде $[Pt(NH_3)_4NH_2X]X_2$ дают щелочную реакцию, а при действии кислот переходят в соединения пентамминового ряда. Щелочная реакция обусловлена наличием следующего равновесия: $[Pt(NH_3)_4(NH_2)X]X_2 + H_2O \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_5X](OH)X_2$. (в) Амидореакция возможна и для гексаммина платины. Уравнение: $[Pt(NH_3)_6]X_4 + NaOH \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_5NH_2]X_3 + NaX + H_2O$.

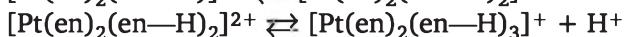
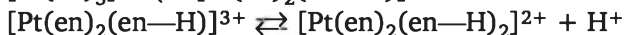
11.6. Реакция отщепления соединений типа NH под действием щелочи и обратная реакция (действие кислот на амидо- и гидроксо-соединения (протекают аналогично (по крайней мере, если говорить о продуктах процесса) и без изменения геометрии исходных комплексов:

(а) $[Co(NH_3)_5(H_2O)]X_3 + MOH \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5(OH)]X_2 + MX + H_2O$;
 $[Pt(NH_3)_5X]X_3 + MOH \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_4(NH_2)X]X_2 + MX + H_2O$;

(б) $[Co(NH_3)_5(OH)]X_2 + HX \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5(H_2O)]X_3$;
 $[Pt(NH_3)_4(NH_2)X]X_2 + HX \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_5X]X_3$.

В обоих случаях происходит изменение состава одного из лигандов внутренней сферы: молекулы H_2O и NH_3 превращаются в группировки OH^- и NH_2 соответственно. Аналогия соблюдается и для других аминов в комплексах, по крайней мере, $Pt(II)$ или $Pt(IV)$. Например, метил — или этиламин переходят в метилимид CH_3NH или этилимид C_2H_5NH (Черняев И. И., 1926).

11.7. Ожидается отщепление «протона» от лигандов во внутренней сфере. Уравнения реакций:



11.8. Основность в данном случае определяется способностью комплексного иона к отщеплению лиганда из внутренней сферы комплекса. По мере упрочения связи металл — лиганд эта способность ослабляется. Аналогичный вывод можно сделать и при трактовке этого эффекта с точки зрения локализации-делокализации электронов. Усиление эффекта делокализации (увеличение ковалентности) электронов во внутренней сфере ослабляет основность.

11.9. В водном растворе аммиак является основанием: он связывается с H^+ -ионами с высвобождением эквивалентного количества ионов гидроксила. В комплексах аммиак теряет свои основные свой-

ства, поскольку его неподеленная пара ориентирована на центральный атом — акцептор электронов. Однако при этом ослабляются связи N—H. Это способствует проявлению кислотной функции, так как возможна диссоциация типа: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+} \rightleftharpoons [\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{NH}_2]^{3+} + \text{H}^+$. Во внутренней сфере комплекса в ряду $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+} > [\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{3+} > \text{транс-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^{2+} > [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]^0$ растет число отрицательно заряженных лигандов. Это должно сопровождаться (в предположении постоянства акцепторной способности центрального иона) соответствующим изменением (увеличением) прочности связи N—H в молекулах аммиака, что должно ослаблять кислотную функцию комплекса в целом.

11.10. Пример: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_3$. Кислотные свойства обусловлены диссоциацией: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{3+} \rightleftharpoons [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+$, а основные — реакцией: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{3+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{4+}$.

11.11. (а) Нейтральная среда для соединений с катионом $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (d^8) объясняется в первую очередь кинетической инертностью этого комплекса. Действительно, в этом комплексе (в рамках ТПЛ) полностью заняты d_{xy} , d_z^2 , d_{xz} , d_{yz} орбитали квадрата, и электроны вступающей группы должны поступать на наиболее высокую по энергии орбиталь симметрии a_{1g} . Поскольку перекрывание между орбиталями разной симметрии (t_i -орбитали лиганда и a_{1g} -орбиталь центрального атома) маловероятно, ожидать кинетической лабильности в процессе замещения лигандов не приходится. По Гринбергу, отсутствие диссоциации можно было бы связать с компенсацией основных свойств аммиака и кислотных свойств образующегося моноакво-иона $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]^{2+}$. Однако в этом случае должно ожидаться превращение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ за счет смещения равновесия при взаимодействии $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с концентрированной HCl. Этого же не происходит.

(б) Амидо-реакция для производных Pt(II) может иметь место в жестких условиях (жидкий аммиак при относительно низкой температуре). Так, при взаимодействии $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{I}_2$ с KNH_2 в среде жидкого аммиака образуется ион $[\text{Pt}(\text{en}-\text{H})(\text{en}-2\text{H})]^-$.

11.12. (а) Комплекс $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($E = 3$) — более сильная кислота, чем $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ или $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($E = 2$); (б) комплекс $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($E = 3$) — более сильная кислота по сравнению с $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ ($E = 1$).

11.13. Уравнение реакции:



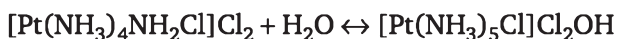
Изменение окраски всегда обусловлено изменением «хромофора». Здесь от внутрисферных молекул воды отщепляются ионы H^+ . Отщепление «протонов» происходит от двух молекул воды, расположенных в экваториальной плоскости, а молекулы воды трансформируются в гидроксо-ионы. Таким образом, «хромофором» является

группировка «N₂CrO₂(OH)₂», который и обеспечивает серую окраску. Эта реакция обратима — при действии на полученный диаквадигидрохсокомплекс соляной кислотой образуется исходное тетраакво-соединение.

11.14. Уравнение реакции:



При растворении в воде первичный продукт реакции способен в свою очередь гидролизаться, что объясняется следующей реакцией:



Кислотные свойства могут проявлять аммиак и различные амины, координированные центральными атомами. Это касается метил- или этиламина, гидроксиламина, этилен- или пропилендиамин, гликоколя и др.

11.15. Кислотные свойства координированной молекулы RH (при прочих равных условиях) тем сильнее, чем выше степень окисления центрального атома (*E*) и чем меньше его радиус *r*, т. е. чем больше ионный потенциал (потенциал Картледжа — *E/r*). Сила поля центрального иона зависит от степени окисления комплексообразователя, его ионного радиуса и электронной конфигурации. Влияние перечисленных факторов также ощутимо и в других случаях. Так, известно¹ сравнение кислотных свойств комплексов Pt(IV) и Os(IV) с этилендиамином, имеющих одинаковые заряды и близкие размеры: ион [Pt(en)₃]⁴⁺ — слабая кислота (*K*_{дис} = 7,1 · 10⁻⁷), а ион [Os(en)₃]⁴⁺ — сильная кислота; электронная конфигурация Pt^{IV} — *d*⁶, а Os^{IV} — *d*⁴.

11.16. Для изомеров типа [PtA₂(H₂O)₂]²⁺ (где А — аммиак, метиламин, этиламин) соединения *транс*-конфигурации являются более сильными кислотами, чем *цис*-изомеры.

С позиций поляризационной модели трансвлияния, чем больше трансвлияние данного лиганда, тем менее выражены кислотные свойства молекулы RH, находящейся по отношению к нему в *транс*-положении. Молекулы аммиака и аминов обладают большим трансвлиянием, чем молекулы воды. В *цис*-диаминах молекулы H₂O находятся в *транс*-положении к молекулам NH₃ (и аминов) и потому диссоциируют в меньшей степени.

11.17. (см. ответ к задаче 11.15). С увеличением числа молекул RH кислотные свойства комплекса усиливаются. Наблюдаемый эффект можно объяснить усилением взаимного электростатического

¹ См. учебное пособие М. И. Гельфмана и В. П. Юстратова «Химия координационных соединений» (Кемерово, 2004 г)

отталкивания «протонов» по мере увеличения числа молекул воды во внутренней сфере комплексов.

11.18. А.А. Гринберг объяснял это тем, что при переходе в этом ряду увеличивается прочность связей Pt–N, что влечет за собой некоторую деформацию молекул амина, т. е. ослабление связей N–H и более легкое отщепление протонов.

11.19. Чем больше степень диссоциации молекулы RN в неkoordinированном состоянии, тем в большей степени она диссоциирует, находясь во внутренней сфере комплекса. Вода — амфотерна с константой диссоциации при 25 °C равной $2 \cdot 10^{-14}$.

11.20. $K_{\text{дис}}$ первых двух соединений одинаковы. Это объясняется тем, что трифенилфосфин Ph_3P является сильными σ -донором и π -акцептором, а обе тенденции компенсируются и не оказывают влияния на кислотные свойства.

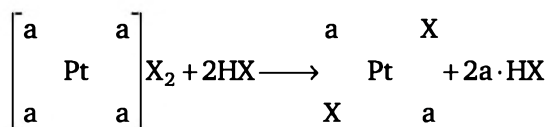
Константа диссоциации третьего комплекса больше константы комплекса с трифенилфосфином, т. е. можно полагать, что в случае трифенилстибина SbPh_3 π -акцепторные свойства лиганда преобладают над его σ -донорными свойствами.

Таким образом, при изучении кислотных свойств комплексов невозможно определить большим или малым трансвлиятием обладает данный лиганд, но можно судить о характере химической связи, которую он образует с комплексообразователем.

11.21. Молекула этилена, образуя π -дативную связь, оттягивает электронное облако от центрального атома. Это приводит к повышению эффективного заряда центрального атома и увеличению степени диссоциации молекулы воды, находящейся в *транс*-положении к молекуле этилена.

11.22. *Цис*-изомеры должны быть более слабыми кислотами по сравнению с *транс*-изомерами. Молекулы воды и аминов не могут образовывать с центральным атомом π -дативные связи и являются только σ -донорами. Обладающий большим трансвлиятием аммиак является более сильным донором, чем вода, следовательно, в большей степени снижает эффективный заряд на центральном атоме. Поэтому молекулы RN, координированные в *транс*-положении к молекулам аммиака или аминов диссоциируют в меньшей степени.

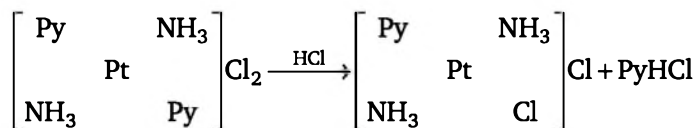
11.23. Реакция *транс*-расщепления (*транс*-элиминирования по А. Вернеру) подробно изучена Иергенсенем и названа его именем (**правило Иергенсена**). Эта реакция в общем виде описывается следующим уравнением:



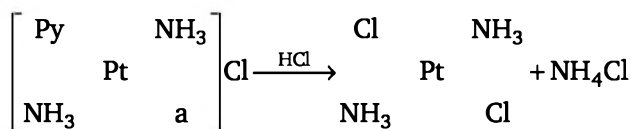
где a — молекула амина.

Показано, что в большинстве случаев независимо от природы амина, внешнесферного аниона X или кислоты HX , а также от строения внутренней сферы комплекса $[Pt a_4]$ при расщеплении образуется *транс*- $[a_2 X_2 Pt]^1$.

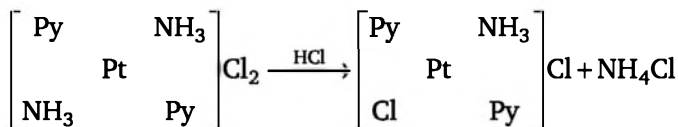
Расщепление $[(NH_3)_2 Py_2 Pt] Cl_2$ может происходить двумя способами. Вначале может отщепиться молекула пиридина:



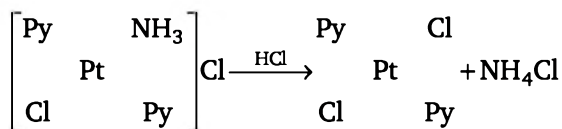
Затем в силу высокой *транс*-активности галогенов и небольшого трансвлияния аминов образуется *транс*-дихлордиамминоплатинат(II):



Первой может отщепиться и молекула аммиака:



Наконец, окончательным продуктом реакции ожидается *транс*-хлордипиридино-платинат (II).



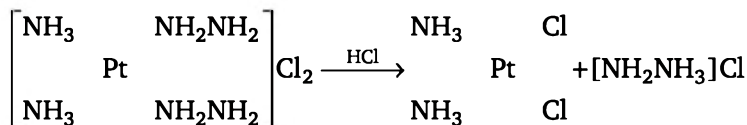
Так как выделяющийся из внутренней сферы аммиак полнее связывается соляной кислотой, чем пиридин, в силу его более высоких основных свойств, реакция примерно на 2/3 протекает в сторону образования дипиридинового комплекса и только на 1/3 в сторону получения $[(NH_3)_2 Cl_2 Pt]$.

11.24. (см. задачу 11.23) Это тот случай, когда молекулы одного амина связаны с $Pt(II)$ прочнее, чем молекулы другого. Так, прочность связи $Pt(II) - NH_2OH$ существенно меньше, чем прочность связи $Pt(II) - NH_3$. Поэтому при действии соляной кислоты на ис-

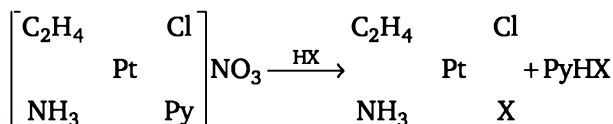
¹ См. пособие И. И. Черняева и Н. Н. Желиговской «Химия координационных соединений», 1966, с.106.

ходный комплекс реакция почти целиком протекает в сторону образования *транс*-дихлородиаминаплатината(II). Соединение же $[(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ получается в очень малых количествах.

11.25. (см. задачу 11.23) Входящие во внутреннюю координационную сферу амины (как и нитрилы) обладают относительно низкой *транс*-активностью и малой прочностью связи с комплекссообразователем. Поэтому реакция Иергенсена протекает аномально. Поэтому же расщепление в данном случае идет только по *цис*-типу:



11.26. (см. задачу 11.23) Один из входящих во внутреннюю координационную сферу аминов (в данном случае пиридин) обладает относительно высокой *транс*-активностью почему кислотное расщепление в данном случае проходит по *цис*-типу:



Правда, если прочность связи с комплекссообразователем сильно *транс*-влияющего лиганда чрезмерно велика, то тетрамин вообще не подвергается кислотному расщеплению, как, например, $[\text{Thio}_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$ (Thio — тиомочевина).

К теме 12

12.1. Во всех случаях имеют место октаэдрические комплексы либо Co(II) (конфигурация d^7), либо Co(III), Fe(II) (конфигурация d^6), либо Fe(III) (конфигурация d^5). В случаях, помеченных как (а), наблюдаются высокоспиновые и лабильные комплексы, в случаях (б) — низкоспиновые и инертные. Для октаэдрических комплексов замещение лигандов в большинстве случаев проходит по обменному механизму с диссоциативной (I_d) лимитирующей стадией. При этом на первой, определяющей скорость ступени образуется новая связь с входящей группой. Для осуществления быстрого лигандного обмена необходимо, чтобы орбитали входящего лиганда имели бы близкую симметрию с вакантными орбиталями центрального атома. Только в этом случае реализуется хорошее перекрывание, необходимое для образования активированного комплекса. В предполагаемом семивершинном комплексе (например, для процесса 1 состав комплекса можно описать следующей формулой $\{[\text{Co}(\text{CN})_6]^{n-}, * \text{CN}^-\}$), t_{2g} -орбитали исходного октаэдра

преобразуются в a_1 и e_2 . В низкоспиновых (ковалентных) комплексах, когда следует ожидать сильного участия в связи π -электронов лиганда, важнейший вклад должны вносить орбитали t -типа симметрии входящего лиганда. Поэтому для таких систем нельзя ожидать быстрого обмена и параметр $\Delta\delta > 0$. Для высокоспиновых, ионных комплексов, в образовании активированного комплекса основной вклад должны вносить σ -орбитали лиганда типа a и e , т. е. симметрия орбиталей входящего лиганда и семивершинника совпадает. Процесс идет быстро и ему соответствует параметр $\Delta\delta \approx 0$.

12.2. Аналогично решению задания 12.1.

12.3. В данном случае наличие S_N1 процесса сомнительно, особенно если учесть трудность идентификации типа механизма. Поэтому можно думать, что здесь вероятен I_d механизм. Оба процесса должны быть довольно медленными. Первая, самая медленная стадия (кислотный гидролиз) должна проходить через образование активированного комплекса с последующим отщеплением хлорид-иона. В данном случае большую роль играет заряд комплекса. Для моноклорокомплекса процесс идет медленнее (затруднен), поскольку заряд комплекса выше.

12.4. При щелочном гидролизе важна стадия атаки OH^- -иона на центральный ион комплекса. Сначала происходит быстрое отщепление протона от комплекса, а скорость определяет стадия удаления хлорид-иона из получившегося комплекса.

12.5. Комплекс с анионом $[Ni(CN)_5]^{3-}$ может быть выделен с использованием известной зависимости растворимости от размеров противоионов. Для этого в раствор, содержащий указанный комплексный анион, добавляют комплексный катион следующего состава: $[Cr(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{3+}$, после чего образуется соединение состава $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5] \cdot 15H_2O$. Испаряя растворитель или добавляя другой растворитель (процедура «высаливания»), который смешиваясь с первым, не вызывает разложения (диссоциации) продукта (например, вводя $EtOH$ в водный раствор), можно добиться кристаллизации продукта.

12.6. Смесь кинетически инертного $K_3[RhCl_6]$ со стехиометрическим количеством щавелевой кислоты следует кипятить несколько часов до образования ярко-желтого раствора, из которого извлекают известными способами желтые кристаллы продукта.

12.7. Прямое взаимодействие гидроксокомплекса с этилендиамином может не привести к ожидаемому результату, поскольку более вероятно протекание реакции по следующему уравнению:

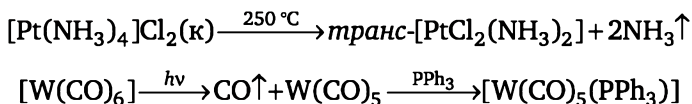


По Бренстеду лиганд является основанием, а комплексный ион – жесткой кислотой. Можно полагать, что лиганд может предпочесть реагировать с ионами гидроксида, образующимися из молекул воды

внутренней координационной сферы. Хотя ион Cr^{3+} (d^3) инертен, внутрисферные молекулы воды могут диссоциировать со скоростью, сопоставимой со скоростью протонирования лиганда. Поэтому, на наш взгляд, предпочтительнее реализация следующего процесса:



12.8. «Летучие» лиганды типа CO , H_2O или NH_3 при нагревании (или облучении) удаляются и затем в растворе замещаются желаемым лигандом по приведенным ниже схемам:



12.9. Правильный ответ: Co^{3+} .

12.10. Скорости образования комплексов двухвалентной платины почти всегда имеют ассоциативную лимитирующую стадию и поэтому очень часто их трактуют как инертные в реакциях замещения. При этом медленность прямой реакции провоцирует возможность начала протекания более быстрой параллельной реакции с примесным реагентом.

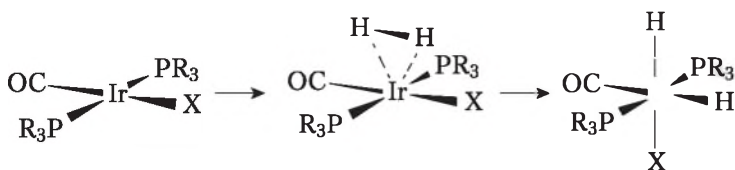
К теме 13

13.1. Исходя из константы скорости, заключаем, что перенос электрона в этой системе — медленный процесс. Для обоих комплексов энергетически более выгодно изменение размеров до некой промежуточной величины еще до переноса электрона. Из большого различия в исходных размерах ионов следует, что необходима серьезная затрата энергии для начала реакции. Кроме того, различна мультиплетность ионов (d^6 низкоспиновый и d^7 высокоспиновый).

13.2. Окисление происходит внешнесферно за счет переноса электрона. Комплексы устойчивы, и влияние процессов с отщеплением лигандов невелико.

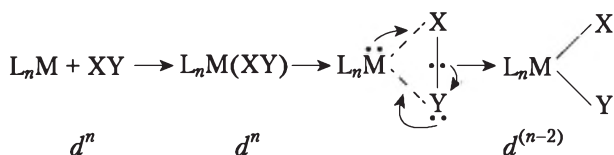
13.3. Возможно три варианта механизмов. *Первый вариант:* прямой перенос электрона $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$. *Второй вариант:* отрыв протона от комплекса Fe(III) с образованием промежуточного комплекса состава $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})\text{H}] \rightarrow (\text{OH})\text{—Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5$. *Третий вариант:* образование промежуточного соединения состава: $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})\text{H}] \rightarrow \{\text{H}(\text{OH})\}\text{—Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5$. Экспериментально показано (изучали реакцию с D_2O), что наиболее вероятен механизм с образованием водородного мостика.

13.4. Шрайвер и Эткинс при описании механизма процесса предлагают следующую последовательность превращений:



Активированный комплекс после присоединения молекулы водорода к исходному комплексу имеет строение $M-H_2$ (с «боковой» связью), а затем он разрушается и дает *цис*-дигидридокомплекс.

Этот механизм типичен для процессов окислительного присоединения. После внедрения XY в реакционную сферу в полученном ассоциате электронная плотность перераспределяется, следствием чего является разрыв связи $X-Y$ и формирование связей $M-X$ и $M-Y$. Не исключено, что ответственным за это является трехцентровое переходное состояние:

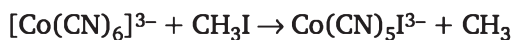


Предположение о трехцентровых переходных состояниях является типичным для такого механизма. Зафиксировано наличие пространственных факторов, влияющих на реакцию присоединения. Считается, что в этом процессе присоединение и перегруппировка идут синхронно. Рассмотренный механизм характеризуется тем, что (1) восстановленная форма оказывается координационно ненасыщенной, т. е. окисленный продукт имеет большее КЧ, чем это предсказывает правило «18 электронов»; (2) чаще всего ни X , ни Y не являются сильно электроотрицательными частицами; (3) присоединение стереоспецифично и происходит в *цис*-положение, а группы X и Y в окисленной форме занимают соседние координационные места и, наконец; (4) при асимметричности X и Y реакция протекает с сохранением их конфигураций относительно центрального иона.

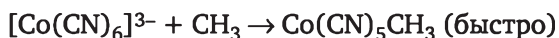
13.5. Реакцию в общем виде можно записать следующим образом:



Она аналогична некомплементарным внутрисферным редокс-реакциям с образованием интермедиатов и образующихся за счет его диссоциации свободных радикалов, например:

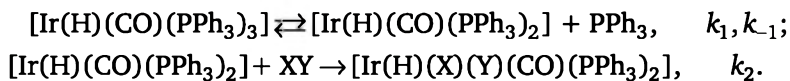


Образующийся радикал может взаимодействовать с исходным комплексом, давая примесный ассоциат



В зависимости от свойств образующегося ассоциата, обусловленных химической спецификой восстановителя, возможны и другие процессы, уже не связанные с ядром комплекса. Вид побочных реакций, сопоставление относительной реакционной способности реагентов и эффектов замещения в ряде случаев позволяет вывести заключение об одноэлектронном механизме.

13.6. Механизм предполагает превращение координационно-насыщенного комплекса на первой стадии в ненасыщенный (с потерей лиганда) и лишь на второй ступени происходит собственно окислительное присоединение:



13.7. Правильный ответ б.

13.8. Названия слева направо: карбонилхлоро-бис(трифенилфосфин)иридий(I), дикарбонилхлоро-бис(трифенил фосфин)иридий(I) и карбонилгидридо-бис(трифенилфосфин)иридий(I).

К теме 14

14.1. Указанные особенности ионных ассоциатов объясняются эффектами электростатики. Это, в частности, следует из приведенного уравнения Бьеррума. Влияние ионного ассоциата на кинетику обмена лигандов связано со степенью ассоциации. Как и ассоциация, скорость возрастает с увеличением заряда аниона, образующего соответствующую ионную пару. Считается, что поле ассоциированных анионов способствует повышению электронной плотности связи $\text{M}-\text{L}$ в комплексах. В результате скорость реакции обмена незаряженных лигандов (phen) снижается. В случае отрицательных лигандов сила отталкивания между лигандами комплекса и ионной пары приводит к увеличению скорости обмена. Для $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ молекулы воды из гидратной оболочки могут вытесняться ассоциированным анионом, что приводит к снижению скорости гидратации исходного катионного комплекса.

14.2. В учебнике по неорганической химии под редакцией Ю. Д. Третьякова (М. : Академия, 2006. Т. 2. С. 29—30) отмечается, что катионы натрия в растворе хлорида окружены 17 молекулами воды. Если полагать, что большие комплексные анионы и катионы окружены, скажем, 10 молекулами воды каждый, то получим, что в 1-молярном растворе содержится примерно 35 молей свободной воды, а в 10 молярном растворе — свободной воды не остается вовсе. В этих условиях образование ионных ассоциатов должно быть

термодинамически выгодно и при этом могут высвободиться молекулы растворителя. Поэтому можно ожидать, что достаточно выгодной может быть довольно высокая концентрация упоминаемых в условии задания ионных ассоциатов с аминами.

14.3. С применением комплекса M^{2+} с глиоксаль-бис-(2-оксанила) (L) можно извлекать двухзарядные ионы металлов типа Ca^{2+} в присутствии высших спиртов, поскольку при этом образуются экстрагируемые комплексы $[M(L)(ROH)_2]$.

14.4. В присутствии *n*-бутиламина образуется ионный ассоциат *трис*-(8-оксихинолинато)магнезиат бутиламмония $C_4H_9NH_2 [Mg(C_9H_6ON)_3]$, растворимый в хлороформе.

14.5. При замене двух атомов Mo^{VI} на V^V формальный отрицательный заряд гетерополианиона возрастает (до -2), растворимость в воде увеличивается, экстрагируемость уменьшается; устойчивость же соединения снижается.

14.6. Во-первых следует констатировать наличие разных, по крайней мере по стехиометрии, процессов, что позволяет говорить об отличающихся механизмах, не позволяющих проводить корректное сравнение данных, пусть даже полученных одинаковым физическим методом. Поэтому эти данные можно комментировать только весьма приблизительно. Высока вероятность того, что причина как наличия разного механизма, так и разных энергий активации заключается в различии природы пиридиновых лигандов. Метильная группировка обычно считается донором электронной плотности, подавая которую в пиридиновое кольцо, тем самым повышает донорную способность, особенно через систему сопряженных связей атома азота, непосредственно связанного с атомом металла. При этом предполагается рост ковалентной составляющей связи $M-N$ и устойчивости комплекса. В зависимости от расположения метильной группировки в пиридиновом кольце изменяется и эффект донирования $N \rightarrow M$. По мере удаления донора от атома азота эффект появления «лишней» электронной плотности на азоте ослабляется. Это объясняет расположение 4-замещенного вблизи от пиридина. Донор электронов в 3-положении расположен ближе к атому азота, и эффект донирования в этом случае сильнее.

14.7. Значения энергии активации уменьшаются в ряду: пиридин $>$ 3-пиколин (\equiv 3-Me(py)) $>$ хинолин. В работе (Jona E., Jesenak V. I., Sramko T., Gazo J. // J. Thermal. Anal. 1973. V. 5. P. 57) наличие такой последовательности связывают с увеличением объема лигандов. Это свидетельствует об упрочении связи азот — металл в этой последовательности. Возможно, что одним размерным эффектом последняя не объясняется.

14.8. На диссоциацию комплексов и молекулярную электропроводность растворов в большой мере влияет ионогенность составляющих внутренней координационной сферы, т. е. устойчивость к воздей-

ствию растворителя. В первую очередь в растворе диссоциируют наиболее ионогенно связанные группы, например, находящиеся во внешней сфере комплекса. Подобного рода комплексы являются сильными электролитами. Число ионов, на которые распадается в растворе комплекс, связано с количеством координированных центральным атомом кислотных групп, величиной их заряда, зарядом центрального иона и проявляемым центральным ионом координационным числом.

Особый случай представляют собой не диссоциирующие комплексы типа указанных в таблице, в которых заряд центрального иона полностью нейтрализуется во внутренней сфере. Для них молекулярная электропроводность μ незначительна или близка к нулю.

14.9. Реагентом может быть любой координирующий растворитель с донорными атомами O, N, S, P и т. п.

К теме 15

15.1. Эффект наблюдается чаще всего в случае соединений с лигандами слабого поля: комплексные соединения существенно стабильнее соответствующих «бинарных» соединений, иногда вообще не полученных.

Примеры

$\text{PbCl}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$, $\text{AuCl}_3 \rightarrow \text{M}[\text{AuCl}_4]$, $\text{CoCl}_3 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$,
 $\text{CuI}_2 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$.

15.2. Эффект наблюдается чаще всего в случае соединений с лигандами сильного поля: (дипиридильные, о-фенантролиновые, карбонильные и цианидные комплексы).

Примеры

(1) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Редокс-потенциал (E°) пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, измеренный в HCl , $+0,771 \text{ В}$, а для пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в аналогичных условиях $E^\circ = +0,356 \text{ В}$. (2) Для пары $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-} \rightarrow [\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$: $E^\circ = +0,73 \text{ В}$. (3) Для пары $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-} \rightarrow [\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$: $E^\circ = +0,457 \text{ В}$. (4) Дипиридильные и о-фенантролиновые производные $\text{Fe}(\text{III})$ неустойчивы и легко восстанавливаются до $\text{Fe}(\text{II})$: для пары $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$ $E^\circ = +1,06 \text{ В}$.

15.3. За счет образования дативной π -связи. Считается, что валентные d -электроны платины переходят на π -орбитали этилена, т. е. реализуется перенос заряда типа металл \rightarrow лиганд с понижением эффективного заряда на атоме металла.

15.4. В ряду $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ возрастает поляризуемость лигандов, что предполагает усиление их способности к протеканию внутри-комплексного окисления-восстановления. В электронных спектрах это проявляется в сдвиге соответственных длин волн в ИК-область

в том же ряду. Поэтому более или менее сходные производные М(III) должны быть более устойчивыми, что и вызывает понижение редокс-потенциала.

15.5. По спектральным данным можно сделать вывод, что по мере увеличения числа ионов хлора соответственные полосы в электронных спектрах сдвигаются в УФ-область. Заметим, что энергия перехода 1T_1 для конфигурации d^6 примерно равна разности $10Dq - 4B$. Если даже учесть изменения величины B за счет изменения ковалентности связи платина — хлор, то получается, что разность в 5500 см^{-1} в основном обусловлена изменением параметра Dq . Действительно, для фторидов Pt^{4+} , в которых ионная компонента максимальна, $B_{\text{теор}} = 746\text{ см}^{-1}$, но параметр Рака обычно понижается с ростом ковалентности. Поэтому π -связывание между ионами хлора и центральным ионом здесь особой роли не играет, так как любое понижение величины B может только увеличить значение Dq . Поэтому в данном случае изменение величины Dq можно связать с редокс-устойчивостью. Таким образом, при замещении нейтральной молекулы аммиака на ион хлора вероятно усиление тенденции к протеканию внутрикомплексного окисления-восстановления, что повышает значения редокс-потенциалов.

15.6. С изложенных позиций должны быть наименее стабильны гетерополивольфраматы Tb^{IV} ¹, а более устойчивы — периодатные, теллуратные и, наконец, карбонатные комплексы. Эти выводы противоречат экспериментальной практике, поскольку наиболее сложно получить в растворе производные Tb^{IV} с теллуратными или карбонатными анионами. Заметим, что в ряду изовалентных тетраоксоионов красный сдвиг полос поглощения сопровождается увеличением редокс-потенциала, т. е. повышением редокс-нестабильности. Вероятно, простая интерпретация полос поглощения рассматриваемых в условии комплексов $\text{Tb}(\text{IV})$ как ППЗ типа $[\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Tb}^{\text{IV}}]$ неправомерна, а посылка об однотипности молекулярных орбиталей, между которыми осуществляется электронный переход, неверна.

15.7. Вероятность существования ионов $\text{Ln}(\text{IV})$ во фталоцианинах невелика. Действительно, в комплексах переходных металлов в высоких состояниях окисления с карбоксилсодержащими комплексонами, оксикарбоновыми кислотами, полидентатными ациклическими лигандами, краун-эфирами и β -дикетонами редокс-процессы протекают всегда, хотя и с различной скоростью. Выбирая подходящий лиганд, можно лишь частично подавить внутримолекулярное редокс-взаимодействие, но никак не полностью его устранить. Фталоцианин способен легко восстанавливаться, так как содержит

¹ По Рыкову комплексообразование с этим лигандом понижает редокс-потенциал системы примерно на 1,3 В.

большое число кратных связей. Даже если предположить высокую прочность рассматриваемых комплексов РЗЭ, то никак нельзя рассчитывать на полное подавление внутрикомплексного окисления-восстановления, учитывая чрезвычайно высокие значения редокс-потенциалов пар $M(III)/M(IV)$ ($\gg 2$ В).

15.8. Искомые соединения образуются и при кипячении суспензии гидроксида с указанными окислителями, и при обработке щелочами фторокомплексов. Их состав не является стехиометричным во всех случаях. Стабилизация высшего состояния окисления празеодима осуществляется за счет образования прочной связи $Pr-O$ при комплексообразовании с гидроксил-ионами (тем более что известны достаточно высокие константы устойчивости гидрохсокомплексов, резко отличающиеся по порядку величин от таковых для других ацидолигандов). Дополнительным фактором, способствующим стабилизации, может явиться низкая растворимость образующихся соединений.

15.9. В твердой фазе (т. е. при наличии дальнего порядка) стабильность системы металл — лиганд обычно повышается по сравнению со стабильностью этой системы в растворах. В твердом теле действуют эффекты координации, вызывающие сокращение междядерных расстояний металл — лиганд в ближней координационной сфере центрального атома комплекса по сравнению с междядерными расстояниями в бинарных соединениях, что также способствует стабилизации. В данном случае примесные ионы располагаются в узлах кристаллической решетки типа перовскита по мотиву изовалентного замещения, т. е. образуется твердый раствор, что вносит основной вклад в энергию стабилизации.

15.10. По E_{d-d} прослеживается тенденция к уменьшению силы поля лигандов для более тяжелых галогенид-ионов, причем хлоридные комплексы от бромидных аналогов отличаются существенно меньше, чем фторидные и хлоридные. Из сопоставления E_{d-d} и E_{L-M} следует, что для фторидов энергия ПЗЛМ велика и существенно превышает энергию $d-d$ перехода, так как ВЗМО являются $2t_{2g}$ орбитали преимущественно металлического типа. Для хлоридов и бромидов $Pd(IV)$ и $Pt(IV)$ ситуация обратная — группа ВЗМО состоит из лигандных орбиталей, а E_{M-L} уменьшается с ~ 5 эВ (для фторидов) до ~ 2 эВ (для хлоридов и бромидов). Минимальна эта энергия для гипотетического хлорокомплекса четырехвалентного никеля.

15.11. (а) $Cs_3LnF_7 = Cs_3LnF_6 + \frac{1}{2}F_2\uparrow$; (б) устойчивость ионов $Ln(IV)$ во фторокомплексах РЗЭ понижается в следующей последовательности: $Ce \sim Pr \sim Tb \sim Dy \sim Tm$; (в) вероятность невелика из-за прогнозируемой низкой температуры начала разложения ожидаемого продукта; (г) см. п. (в).

15.12. Мерой склонности центрального атома комплексов к внутримолекулярному восстановлению может служить минимальная

энергия ПЗЛМ. Из данных упомянутой таблицы видно, что для наиболее устойчивых соединений Pt(IV), Pd(IV) энергия ПЗЛМ максимальна. Это касается в первую очередь соответствующих фторидов. Слабая склонность к восстановлению прослеживается и для хлорокомплексов Ru(IV), Rh(III), Ir(IV). Для хлорокомплекса Ni(IV) получена минимальная энергия ПЗЛМ, что свидетельствует о нестабильности этого гипотетического соединения.

15.13. Этот вывод необычен. Комплексообразование традиционно считается одним из способов стабилизации высших состояний окисления *f*- и *d*-переходных элементов. Так как ионы Hg^{IV} должны проявлять свойства *d*-переходных элементов, поскольку имеют электронную конфигурацию d^8 , положения о позитивном влиянии комплексообразования (т. е. образование анионных комплексов HgF_{4+x}^-) на стабильность Hg^{IV} должны действовать. Введение в систему, содержащую анионы, эквивалентного числа катионов обычно сильно понижает общую энергию системы. При этом в ней должны существовать эффекты взаимного влияния «катион-анион», а стабилизация осуществляться за счет электростатических сил (наиболее мощных при выборе в качестве катиона иона Cs^+). Этому имеются экспериментальные подтверждения. Поэтому отсутствие влияния координации на стабильность выглядит весьма смелым, хотя и не опровергнуто из-за того, что попытки синтеза HgF_4 или другого фторида Hg^{IV} до сих пор не реализованы.

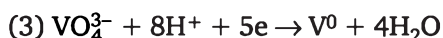
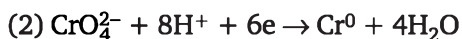
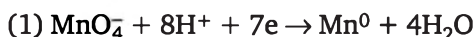
Подчеркнем, что не следует обольщаться перспективами, открывающимися рассмотренными здесь, впрочем, как и другими теоретическими работами. Они указывают лишь на наличие минимума на потенциальной поверхности, и не более того. Глубина же этого минимума может быть определена только на опыте.

15.14. Здесь можно говорить о получении только фторида Cu^{V} , так как из-за высокой окислительной активности этого гипотетического иона использование органических лигандов для стабилизации высшего состояния окисления невозможно, а среди неорганических лигандов пригодны только ионы фтора. Уже для кислородных соединений возникают проблемы при синтезе производных $\text{Cu}(\text{IV})$, что проявляется в образовании смешанновалентных фаз типа упомянутой в задании. Отметим, что образование таких фаз может служить эмпирическим критерием так называемой экстремальности окислительного состояния. Поскольку есть основания полагать, что уже состояние окисления +4 для меди является экстремально высоким, достижение еще более высокого состояния окисления оказывается если не невозможным, то крайне маловероятным. На это указывают сведения, приведенные в условии для высших состояний окисления серебра и золота, являющихся аналогом меди по подгруппе.

15.15. Смещение полос поглощения по оси энергий, в принципе, зависит от многих причин, в том числе от КЧ, симметрии и, если рассматривать полосы с переносом заряда, то от возможности валентных переходов или стабильности окислительного состояния. Однако, для шестикординационного Cr(III) в решеточных узлах низкой симметрии полосы с переносом заряда обычно проявляются в УФ-области (в интервале 40 000—50 000 см⁻¹); они не определяют окраску и не маскируют *d-d*-переходы. Красная окраска обусловлена наличием хромофора, поглощающего в области 20 000—21 000 см⁻¹, зеленая — в области 13 200—13 700 см⁻¹ и синяя — в области 16 900—17 400 см⁻¹, т. е. все такие переходы находятся в области спектра, ближе к ИК-, нежели к УФ-области. Изменение энергии переходов от 1,63 до 2,60 эВ ($\Delta E \approx 1$ эВ) проще всего связать именно с изменением симметрии решеточных узлов, но никак не с изменением состояния окисления иона Cr^{III}. Поддерживает этот вывод тот факт, что в видимой области не появляется поглощения, близкого к УФ области, что свидетельствует об отсутствии в видимой области даже «склона» полосы с переносом заряда, которого следовало ожидать при изменении зарядового состояния хрома.

15.16. Прежде всего, упомянутые в условии тетраоксоионы можно рассматривать как тетраэдры $\langle O_4 \rangle$, стабилизированные внедренными в них ионами металлов. Далее, в принципе, нельзя исключать образование и тетраоксоионов перечисленных в условии металлов в необычно высоких состояниях окисления (+9, +10, +11), поскольку для них может реализоваться электронная конфигурация *d*⁰. В то же время наличие минимума на потенциальной поверхности еще не свидетельствует о реализации соответствующего иона или соединения, так как глубина минимума может быть определена только на опыте.

15.17. Уравнения процессов:



Расчеты ($\Delta G(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$): $\Delta_r G(1) = 4\Delta G(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) - \Delta G(\text{MnO}_4^-, \text{aq}) = -495,7 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_r G(2) = -211,57 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_r G(3) = -51,5 \text{ кДж/моль}$; $E(1) = -\Delta G/nF = +495\,700/7 \cdot 96\,500 = 0,733 \text{ В}$; $E(2) = 0,438 \text{ В}$; $E(3) = 0,106 \text{ В}$.

Далее строится график $E = f(v_{\text{пз}})$.

15.18, 15.19. Аналогично заданию 15.17.

15.20. В первых двух соединениях содержатся лиганды сильного поля, способные к π -донированию. В последнем — присутствуют лиганды более слабого поля, являющиеся в большей мере π -акцепторами.

15.21. При электрохимической деинтеркаляции (экстракции) щелочных металлов (в особенности лития) из твердых ферратов типа Li_2FeO_4 , KLiFeO_4 и K_2FeO_4 (см, например работу Nishijima M., Takeda Y.; Imanishi N., Yamamoto O. J. // Solid State Chem. 1994. V. 113. P. 205). Высокий потенциал ионизации и низкое сродство к электрону возможного электролита гарантируют, что процессы типа окисления собственно электролита не конкурируют с электрохимической деинтеркаляцией Li.

15.22. В условиях, создаваемых в эксперименте Кнудсена, молекулы продукта не испытывают соударений. Поэтому в таких молекулярных пучках возможно получение термодинамически не очень стабильных продуктов.

15.23. Аномальными считаются с. о. металлов, отличные от с. о. металлов, не проявляющих свойств окислителей или восстановителей. Например, Mn(II) — стабильное состояние, не являющееся окислителем, а состояния Mn(III) , Mn(IV) , Mn(V) , Mn(VI) , Mn(VII) уже можно отнести к аномально высоким, а Mn(I) , Mn(0) , Mn(-I) — к аномально низким с. о., что представляется важным для химиков-неоргаников.

Кроме того, «благородногазовые» матрицы содержат ультрамалые количества изучаемых соединений. Можно даже полагать, что реакции в таких твердых матрицах очень близки к постулируемым в химической кинетике «элементарным актам». Это само по себе тоже интересно при соответствующей организации эксперимента.

15.24. Подобные дикислородные соединения известны для многих переходных элементов и их растворная химия изучалась неоднократно. Однако нет ни одного примера улетучивания дикислородных комплексов при относительно низкой температуре (в отличие от бинарных высших оксидов, В. П. Доманов, И. Звара, 1983), тем более при атмосферном давлении.

15.25. «Химическая инертность» диоксида иридия, вероятно, обусловлена в первую очередь наличием серьезных кинетических препятствий, обсуждаемых в п. 14.11. В то же время полезно, на наш взгляд, проведение низкотемпературной реакции окислительного фторирования с участием O_2F_2 , в которой на первой стадии процесса могут образоваться оксигенильные соединения, которые в дальнейшем можно попытаться окислять другими агентами (озоном, электрическим током, атомарным фтором и т.п.) в присутствии стабилизаторов типа SbF_5 или SbF_6^- .

К теме 16

16.1. Возможность создания молекулярных машин на основе переходов указанных типов в перечисленных системах, скорее всего, можно ожидать в условиях, когда реализуются эффекты смешанной валентности за счет протекания редокс-процессов.

16.2. В таких объектах должна наблюдаться электронная проводимость, что позволяет строить позитивные прогнозы для указанного в задании преобразования.

16.3. Из-за близости соответствующих ионных радиусов ионы Tl(II) и Eu(II) могут занимать одинаковые структурные позиции. Это позволяет надеяться на их статистическое распределение в структуре. При размораживания системы неустойчивые ионы двухвалентного таллия диспропорционируют на Tl(I) + Tl(III), и ионы таллия уже не смогут занимать позиции европия, что позволяет предполагать разложение соединения.

16.4. Исчезновение парамагнетизма можно связать с известной сложностью наблюдения эффекта парамагнитного резонанса на европии при комнатной температуре, а также, возможно, с переходом Tl(II) в Tl(III) + Tl(I) (конфигурации соответственно s^0p^0 и s^2). В данном случае можно говорить о сильно связанной паре ионов Tl(II)—Eu(II) на фоне большого числа электронных дефектов, заполненных электронами, которые и вызывают взаимные превращения обоих ионов.

16.5. Действительно, обычно γ -облучение вызывает восстановление ионов металла за счет образования дефектов; в данном случае следует предположить сложный механизм «окисления», в котором участвует по крайней мере пара ионов Fe(III) с последующим диспропорционированием на Fe(IV) + Fe(II). Учитывая упомянутые особенности мессбауэровского эксперимента, двухвалентное железо, вероятно, обнаружить не представилось возможным. Следовало бы еще более удлинить экспозиции следования, т. к. содержание железа оказалось слишком малым. Вероятно, следует в новом эксперименте резко увеличить содержание нуклида ^{57}Fe .

16.6. Должны наблюдаться также ионы Fe^{II} при следующей стехиометрии: $3\text{Fe(III)} = \text{Fe(V)} + 2\text{Fe(II)}$. Учитывая тот факт, что характеристичное время метода наблюдения при температуре жидкого азота составляет порядка 10^{-11} сек, полученная система относится к I или II классу по Робину — Дюю. В этом случае, скорее всего, наблюдается сложный механизм зарядового упорядочения, захватывающий по крайней мере несколько парамагнитных центров при дифференциации продуктов диспропорционирования по различным подрешеткам. В первую очередь это касается больших ионов Fe(II), которые вряд ли впишутся в структуру пентаоксида ванадия.

16.7. Обратная трансформация « $\text{Fe}^{1,5+} - \text{Fe}^{1,5+}$ » \rightarrow « $\text{Fe}^{3+}(3d^5) - \text{Fe}^+(3d^7)$ » скорее всего возможна при отжиге. Соответствующий фазовый переход второго рода, вероятно, можно зафиксировать одним из магнитных методов либо методом мессбауэровской спектроскопии на нуклиде ^{57}Fe .

16.8. В шпинелях AB_2O_4 элементарная ячейка включает 32 иона кислорода, которые образуют плотнейшую кубическую упаковку

с 64 тетраэдрическими (катионы занимают 8) и 32 октаэдрическими (катионы занимают 16) пустотами. В *нормальных* шпинелях ионы M^{III} занимают только октаэдрические пустоты, а в *обращенных* шпинелях эти ионы занимают и октаэдрические (совместно с M^{II}), и тетраэдрические пустоты.

$MgFe_2O_4$: ЭСКП тетраэдров и октаэдров для $Fe^{III}(d^5)$ в $\langle Fe^{III}O_4 \rangle$ и $\langle Fe^{III}O_6 \rangle$ равны нулю, как и энергия предпочтения октаэдрической конфигурации. Трехвалентный ион располагается как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом окружении. *Вывод*: обращенная шпинель.

$FeCr_2O_4$: ионы $Cr(III)(d^3)$ – ЭСКП(O_h) = $12Dq_o$, ЭСКП(T_d) = $2Dq_{te}$; ЭСКП(O_h) \gg ЭСКП(T_d), так как $Dq_{tet} = 4/9Dq_{oct}$ и для ионов $Cr(III)$ предпочтительнее октаэдрическая конфигурация. *Вывод*: нормальная шпинель.

16.9. См. ответ к заданию 16.8.

$MnFe_2O_4$: ЭСКП тетраэдров и октаэдров для $Fe^{III}(d^5)$ в $\langle Fe^{III}O_4 \rangle$ и $\langle Fe^{III}O_6 \rangle$ равны нулю, как и энергия предпочтения октаэдрической конфигурации. *Вывод*: обращенная шпинель.

$MgCr_2O_4$: ионы $Cr(III)(d^3)$ – ЭСКП(O_h) = $12Dq_o$, ЭСКП(T_d) = $2Dq_{te}$; ЭСКП(O_h) \gg ЭСКП(T_d), так как $Dq_{tet} = 4/9Dq_{oct}$ и для ионов $Cr(III)$ предпочтительнее октаэдрическая конфигурация. *Вывод*: нормальная шпинель.

16.10. Происходит диспропорционирование состояния $Hg(I)$ на $Hg^0 + Hg^{2+}$.

16.11. На этом основании была предложена формула $[PCl_4]^+ [ReCl_6]^-$, причем позже этот вывод был подтвержден данными ИК-спектроскопии.

К теме 17

17.1. Производные европия легко люминесцируют, причем энергии полос люминесценции в разных окружениях хорошо известны. Примерно то же, в принципе, ожидается и от ионов тербия. Другие РЗЭ в этом отношении менее перспективны.

17.2. За счет наложения электрического потенциала (постоянный электрический ток) либо путем освещения комплекса излучением с подходящей длиной волны.

17.3. Путем самосборки можно получить соединение состава $M_6A_3L_3$, где M — металл, A — дитопный лиганд с угловым (60°) расположением фрагментов, а L — линейный дитопный лиганд с донорными атомами на концах.

17.4. Синтез искоемых соединений можно провести разными способами. Можно использовать четыре линейных и четыре угловых ($<90^\circ$) дитопных лиганда или два угловых с углами в 90° . Эти лиганды могут быть одинаковыми или разными. Можно использовать также четыре угловых лиганда. Большой выход строго детер-

минированных продуктов достигается за счет точного контроля соотношения реагентов и условий реакции.

17.5. Можно получить четырехъядерный квадратный комплекс с дитопным комплексом платины и линейным лигандом 4,4'-дипиридином, замещающим нитратные группировки. См. рис. 2.58.

17.6, 17.7, 17.8. см. рис. 2.62.

17.9. Можно. С платиной можно получить тетраядерный квадратный комплекс, если использовать дитопный комплекс платины и линейный лиганд 4,4'-дипиридин, который замещает внешнесферные (нитратные) группировки. См. рис. 17.9, 17.10.

К теме 18

18.1. Прежде всего, здесь важны данные химического, в том числе элементного и одного из оксидиметрических анализов. Важен рентгенофазовый анализ, в соответствии с которым можно установить фазовый состав образца. Далее, методами колебательной спектроскопии (ИКС и СКР) (ориентируясь на соответствующие групповые частоты) можно установить способ присоединения лиганда (лигандов) к центральному атому. Этот метод оказывается полезным при исследовании диамагнетиков. Если ожидается наличие в образце парамагнетика, то состояние окисления целесообразно определять либо методом статической магнитной восприимчивости, либо методом ЭПР.

18.2. При обработке раствора нитрата кобальта(II) щелочью с пропусканием в этот раствор озона высока вероятность образования гидроксокомплекса кобальта в одном из высших состояний окисления. Комбинация методов: химический анализ на содержание кобальта и летучих компонентов, РФА, метод магнитной восприимчивости + ЭПР, эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на ^{57}Co .

18.3. При такой методике синтеза ожидается соединение состава $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$. Однако, учитывая инертность производных трехвалентного хрома, можно полагать, что это соединение содержит примеси. Комбинация методов: химический, в том числе элементный, и один из оксидиметрических анализов, рентгенофазовый анализ, методы колебательной спектроскопии (ИКС и СКР). С.о. металла целесообразно определять либо методом статической магнитной восприимчивости, либо методом ЭПР.

18.4. Ожидаемый состав комплекса: $[\text{Fe}(\text{:NO})_4]$. Комбинация методов: химический анализ на содержание железа и летучих компонентов, в том числе термический анализ (включая термогравиметрию), метод магнитной восприимчивости и ЭПР. Ионы железа должны иметь электронную конфигурацию d^8 , что предполагает возможность диамагнетизма. Однако в группировке NO должен сохраняться неспаренный электрон, который методом ЭПР должен

четко зафиксироваться. Валентность железа целесообразно устанавливать методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на ^{57}Fe . Дополнительную информацию может дать аналогичное исследование продукта гидролиза — катиона $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$. **Внимание:** во всех случаях необходимо получать вещества и их извлекать из реактора, а также готовить образцы и проводить исследования в условиях «сухой» атмосферы.

18.5. Должно получиться соединение состава $\text{Cs}_3(\text{Ru}_{1/2}^{\text{VI}}\text{Ru}_{1/2}^{\text{VII}})\text{O}_4$, содержащее в качестве матричной примеси ионы Fe^{VI} . Комбинация методов: химический, в том числе элементный и один из оксидиметрических анализов, рентгенофазовый анализ (структура, $\text{Cs}_3(\text{Ru}_{1/2}^{\text{VI}}\text{Ru}_{1/2}^{\text{VII}})\text{O}_4$ известна), методы колебательной спектроскопии (ИКС и СКР), окислительное состояние примесного железа целесообразно определять методом мессбауэровской спектроскопии (абсорбционный вариант). **Внимание:** во всех случаях необходимо получать вещества и их извлекать из реактора, а также готовить образцы и проводить исследования в условиях «сухой» атмосферы.

18.6. 1300 кал/моль, 1200 кал/моль, 1300 кал/моль.

18.7. (а) Наличие такой картины можно связать, прежде всего, с невысокой чистотой получаемых растворов, так как в кислых растворах солей плутония всегда содержатся производные плутония в разной валентной форме. (б) Молярные коэффициенты поглощения (ϵ) невелики в связи с особенностью спектральной картины для f -элементов (f - f -переходы запрещены по симметрии). (в) Пересчетом значения λ в нанометры. Молярные коэффициенты поглощения переводить в молярные не имеет смысла, так как принципиально это ничего не меняет. Ориентируясь на максимальные коэффициенты экстинкции для каждой ионной формы, получим, что растворы солей $\text{Pu}(\text{III})$ — темно-синие, солей $\text{Pu}(\text{IV})$ — светло-желтые, рыже-коричневые, растворы солей $\text{Pu}(\text{V})$ — бесцветны, а солей $\text{Pu}(\text{VI})$ — желто-оранжевые (здесь в видимую область попадают только полосы при 3900—4300 Å).

18.8. Это четверной электролит, т. е. комплекс диссоциирует на четыре иона.

Примечания

1. Для корректной интерпретации результатов следует учитывать не только число ионов, на которые распадается молекула электролита, но и их заряд. Так, для растворов CdSO_4 величина $\mu \approx 268$ (сумма подвижностей Cd^{2+} и SO_4^{2-} при 25 °C). При вычислении эквивалентной электропроводности значения μ' близки к приведенным в основном тексте «нормам».

2. Величина μ коррелирует с числом ионов, существующих в растворе, но никак не с их составом.

Пример

Величина $\mu = 106 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ характерна для соли $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ при $V = 1024 \text{ л}$ и 25°C , что бывает для бинарного электролита. Ее считали доказательством распада соли на ионы K^+ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$. Однако, по мнению А. Гринберга, в растворе протекает реакция: $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KCl} + [\text{Pt}(\text{NH}_3\text{H}_2\text{OCl}_2)]$, во время которой число ионов не меняется, что и характеризует величина μ .

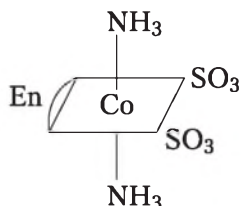
18.9. В соли Миллона аммиак связан с ионом меди, а в соли Бэктона — с ионом платины.

18.10. Величина μ укладывается в пределы, характерные для солей, распадающихся на четыре иона.

18.11. Пусть имеются два комплекса одинакового валового состава ML_5X_2 , но один из них — мономер, а другой — димер. Хотя эквивалентные массы обоих комплексов одинаковы (равны $1/2$ формульной массы), их эквивалентные электропроводности также должны быть одинаковыми. Однако комплексы различить можно, так как у них различны заряды ионов электролитов ($[\text{ML}_5]^{2-}$ и $[\text{M}_2\text{L}_{10}]^{4-}$). Это обстоятельство и характеризует приведенный в условии задачи рисунок.

18.12. Комбинация химических и физических методов, необходимая для установления химической индивидуальности комплексов состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{py})\text{ClBr}]$: элементный анализ, рентгенография порошка, ИКС и СКР.

18.13. Комбинация химических и физических методов, необходимая для установления химической индивидуальности комплекса следующего строения:



рентгенография порошка, ИКС и СКР, электронная абсорбционная спектроскопия раствора.

18.14. Комбинация химических и физических методов, необходимая для установления химической индивидуальности комплекса следующего состава *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$: рентгенография порошка, ИКС и СКР, электронная абсорбционная спектроскопия раствора.

18.15. Комбинация химических и физических методов, необходимая для установления химической индивидуальности комплекса *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$: рентгенография порошка, ИКС и СКР, электронная абсорбционная спектроскопия раствора.

18.16. Комбинация химических и физических методов, необходимая для установления химической индивидуальности комплекса следующего состава *транс*-[PtElACl₂]: рентгенография порошка, ИКС и СКР, электронная абсорбционная спектроскопия раствора.

18.17. Комбинация химических и физических методов, необходимая для установления химической индивидуальности гидроксо-комплекса следующего состава [Cr(py)₂(H₂O)₂(OH)₂]X: элементный анализ, рентгенография порошка, ИКС и СКР, электронная абсорбционная спектроскопия раствора.

18.18. Комбинация химических и физических методов, необходимая для установления химической индивидуальности комплекса следующего состава [Pt(NH₃)₄NH₂X]X₂ (X = Cl, Br): элементный анализ, рентгенография порошка, ИКС и СКР, электронная абсорбционная спектроскопия раствора.

18.19. При обработке комплекса [Co(NO₂)₆]³⁻ раствором, содержащим ионы ¹⁸NO₂⁻, происходит замещение лигандов на однородные, но с радиоактивной меткой. Поэтому для идентификации образующихся продуктов очевидно использование метода радиоактивных индикаторов совместно со спектрофотометрией и вольтамперометрией.

18.20. Методы исследования, приемлемые для изучения реакции перезарядки: [Co(NH₃)₆]³⁺ ⇌ [Co(NH₃)₆]²⁺: полярография на ртутном электроде, методы электрохимической кинетики, спектрофотометрическая идентификация продуктов.

18.21. Методы исследования, приемлемые для изучения реакции перезарядки [Fe(CN)₆]⁴⁻ ⇌ [Fe(CN)₆]³⁻: полярография на ртутном электроде, исследование скорости струйными методами, методы электрохимической кинетики, спектрофотометрическая идентификация продуктов, применение радиоактивных индикаторов (углерода или азота), квантово-химические расчеты энергий реорганизации (Фрумкин А. Н. и соавторы // Докл. АН СССР 1959. Т. 128. С. 1006).

18.22. (а) Фундаментальные колебательные частоты гексафторидов урана, нептуния, плутония известны еще с 1960-х гг.¹ Их полная интерпретация приведена в следующей ниже таблице. (б) Закономерные изменения частот колебаний, безусловно, связаны с массой, хотя и опосредованно. (в) Значения частот могут зависеть от фазового состояния, хотя и не очень заметно. Это связано с тем, что в кристаллах рассматриваемых соединений существуют практически изолированные молекулы гексафторидов. В спектрах твердых образцов могут появиться дополнительные сателлиты за счет некоторого понижения сайт-симметрии этих молекул в кон-

¹ См, например: Сиборг Г. Т., Кац Дж. Дж. Химия актинидных элементов. М. : Изд. гл. управления по использ. атомной энергии при СМ СССР, 1960.

денсированном состоянии. (г) Учитывая структурное родство рассматриваемых фторидов, между ними должны образоваться бесконечные твердые растворы, а в этом случае картина, наблюдаемая в колебательных спектрах, должна усредняться. Таким образом, фазовый анализ методами колебательной спектроскопии провести в данном случае невозможно.

Нотация		Спектры	ν , см^{-1}		
			UF ₆	NpF ₆	PuF ₆
ν_1	A_{1g}	КР, поляриз.	668	648	628
ν_2	E_g	КР, деполяриз.	532	528	523
ν_3	F_{1u}	ИК	626	624	615
ν_4	F_{1u}	ИК	189	200	203
ν_5	F_{2g}	КР, деполяриз.	202	206	211
ν_6	F_{2u}	не активно	(144)	(164)	(171)

18.23. Отсутствие в спектре КР октаэдрических комплексов тяжелых металлов колебаний типа $\nu_2(E_g)$ — частая картина. Это связывают обычно с действием эффекта Яна — Теллера второго порядка. Проявления данного эффекта для рассматриваемой полосы — это не только ее ненаблюдаемость, но и аномальное занижение интенсивности (например, для комплексов Pt^{IV}). Наличие колебательных сателлитов обычно связывают с действием кристаллического поля твердой фазы: в кристаллах происходит понижение соответствующей сайт-симметрии по сравнению с изолированным состоянием.

18.24. Для электронной конфигурации $d^3(\text{Cr}^{\text{III}})$ в предположении кубической симметрии чисто спиновая величина магнитного момента должна составлять 3,87 μ_B . Аналогично для высокоспинового иона Mn²⁺ (электронная конфигурация d^5) $\mu_{\text{теор}} = 5,92 \mu_B$, для низкоспинового — 1,73 μ_B . Сильное занижение величины магнитного момента для соединения хрома можно связать с весьма существенным вкладом ковалентной составляющей в связь M—L. Для марганца возникает некоторая неопределенность, связанная с тем, что в спектрохимическом ряду циклопентадиенил не фигурирует. Судя по магнитным свойствам соединения хрома, можно полагать, что это лиганд промежуточного поля. В этом случае ориентироваться следует на магнитный момент для низкоспинового случая и говорить о его завышении по сравнению с ожидаемым. Не исключено, что в эксперименте с этим весьма гигроскопичным веществом не соблюдена герметичность и произошел частичный гидролиз, что позволяет говорить о наличии небольшой примеси высокоспиновых соединений марганца. Их количество можно оценить исходя из факта аддитивности магнитной восприимчивости (χ_T , χ_M). Зна-

чения $\mu_{\text{эфф}}$ следует пересчитать на χ_M по следующей формуле: $\mu_{\text{эфф}} = 2,828\sqrt{\chi_M T}$. Соответствующие расчеты проведите самостоятельно.

18.25. Для электронной конфигурации $d^2(\text{V}^{\text{III}})$ в предположении кубической симметрии чисто спиновая величина магнитного момента должна составлять $2,83 \mu_B$. Занижение величины момента можно связать с некоторым вкладом ковалентной составляющей в связь $M-L$ (ковалентность связывают, обычно, с делокализацией электронной плотности, которая понижает орбитальный угловой момент¹). Величины магнитного момента — неаддитивны. Поэтому вклад той или иной компоненты связи оценить невозможно. В то же время, если пересчитать значения μ на χ_M (см. ответ к заданию **18.24**), то вклад неспиновой составляющей можно определить. Правда, каким образом из этих данных делать вывод о ковалентности связи, непонятно, так как здесь возникает проблема терминологии.

18.26. Для электронной конфигурации $d^3(\text{Cr}^{\text{III}})$ в предположении кубической симметрии чисто спиновая величина момента должна составлять $3,87 \mu_B$. Далее см. ответ к заданию **18.24**.

18.27. Для электронной конфигурации $d^5(\text{Mn}^{\text{II}})$ в предположении кубической симметрии для высокоспинового случая величина магнитного момента должна составлять $5,92 \mu_B$ независимо от геометрии комплекса (имеется в виду, что последний представляет собой тетраэдр). Отметим, что для полученных в эксперименте значений магнитных моментов возможна некоторая погрешность. Для двух последних комплексов с учетом возможных погрешностей значения эффективных моментов хорошо согласуются с чисто спиновым значением. Для остальных комплексов см. ответ к заданию **18.24**.

18.28. Для электронной конфигурации $d^5(\text{Mn}^{\text{II}})$ в предположении кубической симметрии величина магнитного момента для низкоспинового случая должна составлять $1,73 \mu_B$. Эта величина близка к полученной в эксперименте для первого цианида. Причина завышения момента может быть как самая неожиданная (наличие неучтенного парамагнетика, например появившегося в образце за счет гидролиза, ошибка в гидратном составе, например, за счет выветривания, и т. д.), так и принципиальная, обусловленная дополнительными физическими эффектами типа обменных взаимодействий (отклонение от закона Кюри — Вейсса). Для второго образца за-

¹ Для молекул с основным состоянием a_{2g} и e_g орбитальные моменты отличаются от таковых для чисто спинового случая, и это связывают с (1) примешиванием возбужденных состояний за счет спин-орбитального взаимодействия и (2) зеемановскими эффектами второго порядка (температурно-независимый парамагнетизм, наведенный магнитным полем).

вышение эффективного магнитного момента уже принципиально. П. Селвуд склонен полагать, что этот эффект обусловлен существованием соединения $K_2Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_6]$, в котором содержатся одновременно и высоко-, и низкоспиновые состояния марганца.

18.29. (а) Первые два соединения должны относиться к высокоспиновым комплексам, а третье — к низкоспиновым. Для электронной конфигурации $d^5(Mn^{II})$ и высокоспинового случая значение магнитного момента должно составлять $5,92 \mu_B$. Магнитные свойства первых двух комплексов отличаются от ожидаемого. Причиной могут явиться, например, укороченные расстояния между парамагнитными центрами в кристаллах и возникновение обменных эффектов. Тем более это вероятно, что в данных структурах трудно ожидать существования правильных октаэдрических полиэдров. (б) Для иона $Mn^{III} (d^4)$ величина магнитного момента в случае высокоспиновых комплексов должна составлять $4,90 \mu_B$. Однако, цианид-ион — лиганд сильного поля. Поэтому следует ожидать низкоспиновой конфигурации $[(t_{2g})^4]$. Для нее основным является $^3T_{1g}$ -состояние, на котором располагаются все четыре электрона, причем два из них спарены. Таким образом, остается два неспаренных электрона, которые и должны обеспечивать магнетизм комплекса. Для них ожидается $\mu_{теор} = 2,83 \mu_B$. Некоторое завышение эффективного момента в данном случае (вплоть до $3,61 \mu_B$) может быть связано с наличием в кристаллах достаточно близко расположенных парамагнитных ионов, а разброс данных — с экспериментальными погрешностями. Это тем более вероятно, что при низкой температуре наблюдается температурно-независимый парамагнетизм.

18.30. Все соединения в магнитном отношении идентичны, что подтверждают одинаковые величины эффективного магнитного момента. Они относятся к высокоспиновым комплексам. Для электронной конфигурации $d^3(Mn^{IV})$ значение магнитного момента должно составлять $3,87 \mu_B$. Магнитные свойства комплексов в точности соответствуют ожидаемым.

18.31. Оба соединения в магнитном отношении почти идентичны, что подтверждают близкие величины эффективного магнитного момента. Они относятся к высокоспиновым комплексам. Для электронной конфигурации d^1 значение магнитного момента должно составлять $1,73 \mu_B$. Наблюдается хорошее совпадение найденных и расчетного значений эффективного магнитного момента. В то же время для соединения с ионом калия во внешней сфере температурные измерения показывают близость полученных величин $\mu_{эфф}$ при различной температуре. Складывается впечатление существования магнитной аномалии — температурно-независимого парамагнетизма. Это можно объяснить особенностью структуры феррата(VI) калия: наличием упорядоченной островной структуры с близким расположением магнитных центров.

18.32. Магнитные измерения показывают, что оксалатный комплекс Fe^{III} (конфигурация d^5) — высокоспиновый. Цианидный комплекс Fe^{III} — низкоспиновый. Ожидаются следующие значения магнитных моментов: 5,92 для первого и 1,73 μ_{B} для второго соединения соответственно. Видно удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных в обоих случаях.

18.33. Во всех случаях электронная конфигурация $\text{Fe}^{\text{II}}—d^6$. Магнитные измерения показывают, что первые три комплекса — высокоспиновые, а цианидный комплекс Fe^{II} — низкоспиновый. Ожидаются следующие значения магнитных моментов: 4,90 и 0 μ_{B} соответственно. Видно хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных во втором и четвертом случае. В первом и третьем комплексах фиксируется заметное завышение экспериментального значения $\mu_{\text{эфф}}$. Это можно связать с наличием в них примеси ионов Fe^{III} . Оценку количества примесного парамагнетика можно провести в соответствии с ответом к заданию **18.24**.

18.34. Судя по составу, можно сказать, что КЧ во всех случаях равно 6. Соединения низкоспиновые, т. е. все электроны спарены. Учитывая, что во внутренней координационной сфере имеется по одному «ионородному» лиганду, можно сказать, что внутренняя сфера имеет общий состав $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]$, т. е., по крайней мере для нитрозильного производного, можно говорить о следующей последовательности энергетических уровней: $e(d_{xz}, d_{yz}) < b_2(d_{xy}) \ll e[\pi^*(\text{NO}^+)] < b_1(d_{x^2-y^2}) < a_1(d_{z^2}) < e[\pi^*(\text{CN})]$ (Грей с сотр., 1963—1966 гг.). Иначе говоря, электроны должны располагаться на уровнях e и b_2 симметрии. Таким образом, об электронном строении ближнего координационного окружения железа можно сделать ограниченное заключение.

18.35. Судя по составу, можно сказать, что КЧ равно 6. Соединение высокоспиновое, т. е. все электроны не спарены. Судя по магнитным данным, для октаэдрической геометрии комплекса при d^4 электронной конфигурации иона Mn^{3+} ожидается основное состояние e_g . Следовательно, что для этого иона должен иметь место эффект Яна — Теллера первого порядка, т. е. тетрагональное искажение (например, с растяжением вдоль аксиального направления). Можно говорить о следующей последовательности энергетических уровней: $b_1(d_{x^2-y^2}) < a_1(d_{z^2}) < b_2(d_{xy}) < e(d_{xz}, d_{yz})$. Расчетное значение $\mu_{\text{эфф}} = 4,90 \mu_{\text{B}}$. Таким образом, видно удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных. Это позволяет предложить удовлетворительную интерпретацию электронного строения комплекса.

18.36. Экспериментальный магнитный момент для первого соединения совпадает с расчетным. Понижение магнитного момента для двух последних комплексов связывают с повышением магнитной концентрации, приводящей к увеличению обменного взаимо-

действия между соседними атомами железа в структуре. Т.е. преимущественно ионный характер связи не является препятствием к уменьшению магнитного момента за счет тесной связи между парамагнитными центрами.

18.37. По мнению П. Селвуда (1950 г.), ближнее координационное окружение железа в этих гемоглобинах, вероятно, октаэдрическое. Предполагается, что в оксигемоглобине к иону железа в квадратном фрагменте порфиринового комплекса (где атомы азота располагаются в одной плоскости с центральным атомом) присоединяются в аксиальных положениях глобин и молекула кислорода, а в карбоксигемоглобине место кислорода занимает молекула СО. Однако вопрос о существовании «окисленных» ионов железа остается открытым. Не исключено, что магнетохимии в старых исследованиях были не в курсе проблемы существования переходных элементов в разных окислительных состояниях и поэтому соглашались с ошибочной трактовкой магнитных данных. Ошибочность, особенно в таких сложных объектах, какими являются гемоглобины, может быть обусловлена неточностью в расчетах χ_M (хотя правильность измеренных величин χ_G не вызывает сомнения; $\chi_M = \chi_G \cdot M$).

18.38. Три неспаренных электрона в электронной конфигурации иона железа означают, что железо имеет состояние окисления +5. Оно весьма нестабильно, является сильным окислителем, образуется в очень жестких условиях и в присутствии органических соединений, выступающих в роли восстановителей, существовать не может. Поэтому рассматриваемые выводы ошибочны. Причину этого здесь обсуждать не имеет смысла.

18.39. Селвуд отметил, что величина $\mu_{эфф}$ для раствора гематина занижена из-за неучета присутствия в образце сахарозы, которую добавляют в раствор для замедления оседания соединения. Он также полагал, что структура ближнего координационного окружения в последних двух случаях не отличается от таковой для оксигемоглобина. Для объяснения сравнительно низких значений $\mu_{эфф}$ для цианида и гидросульфида необходимо постулировать довольно большое участие в магнитном моменте орбитальной составляющей. Основанием для такого вывода послужило обнаружение для фторида ферригемоглобина значения $\mu_{эфф} = 5,92 \mu_B$.

18.40. Свойства тетраэдрического комплекса FeO_4^{2-} определяют ионы Fe^{VI} , для которых характерна электронная конфигурация d^2 . Для нее ожидается эффективный магнитный момент $2,83 \mu_B$. Очевидно некоторое завышение значений $\mu_{эфф}$. Это можно связать с возможным наличием в изучаемом образце примеси соединений Fe^{III} (это наиболее вероятный случай). Оценку количества примесного парамагнетика можно провести в соответствии с ответом к заданию **18.24**.

18.41. Речь идет о производном Co^{2+} (высокоспиновый комплекс, d^7). Строение выражается формулой $[\text{H}_2\text{D}=\text{Co}=\text{DH}_2]\text{Cl}_2$ (D — диметилглиоксим).

18.42. Селвуд полагает, что красное соединение является истинным нитрозопроизводным трехвалентного кобальта.

18.43. В рассматриваемом комплексе центральный ион Ni^{I} имеет электронную конфигурацию d^9 . Для этой конфигурации характерен эффект Яна — Теллера первого порядка. Его действие понижает симметрию октаэдрической системы $O_h \rightarrow D_{4h}$. Поэтому рассматриваемый тетрацианидный комплекс представляет собой плоский квадрат. Полученное значение эффективного магнитного момента хорошо согласуется с ожидаемым.

18.44. Возможно, что под влиянием растворителя устанавливается равновесие между плоскими диамагнитными и тетраэдрическими парамагнитными комплексами (Селвуд П. Магнетохимия / пер. А. Б. Нейдинга. М. : Иностранная литература, 1958. С. 252), т. е. фактически реализуется переход из высоко- в низкоспиновое состояние (этот эффект называют спиновым «кроссовером»).

18.45. «Изотропный сигнал» в спектре ЭПР означает, что имеет место практически неискаженная октаэдрическая геометрия ближнего координационного окружения металла. «Аксиальный сигнал» с указанными в условии параметрами g -тензора можно связать с эффектом Яна — Теллера второго рода, при котором для данного характеристического времени метода наблюдается картина псевдо-вырождения t_{2g} -орбиталей. В данном случае понижение симметрии g -тензора (по сравнению с изотропным) не обязательно связывать с понижением симметрии комплекса. Заметим, что для того же эффекта первого рода снятие вырождения нижних e_g -состояний сопровождается именно изменением геометрии.

18.46. Сигнал, описываемый ромбическим g -тензором, можно связать с образованием биядерного мостикового комплекса состава $[(\text{OH})_4\text{Rh}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2\text{Rh}^{\text{IV}}(\text{OH})_4]^{3-}$.

18.47. Аксиально-симметричный g -тензор означает наличие C_3 или C_4 осей симметрии ближнего координационного окружения. Учитывая число координированных лигандов, наиболее вероятна ось четвертого порядка (симметрия C_{4v}). В таком случае неспаренный электрон локализован преимущественно на орбитали d_{xy} , а строению комплекса можно приписать конфигурацию растянутого октаэдра.

18.48. Из данных ИК-спектроскопии следует, что в координационном полиэдре рутения присутствуют две аксиально расположенные карбоксильные группировки, а в экваториальном положении — атомы азота (рис. 1). Этот вывод делается на том основании, что $\nu_{\text{C-N}}$ сдвинуты в сторону более низких частот по сравнению с таковыми в спектре лиганда (1080 и 1150 см^{-1}). Наличие $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ сви-

детельствует также о координации воды (на рисунке в этом месте помещены ионы хлора, присутствие которых данными ИК- спектроскопии не подтверждается). Поскольку, судя по рис. 1, ось симметрии 4 порядка в комплексе отсутствует, не удивительно, что симметрия g -тензора — ромбическая.

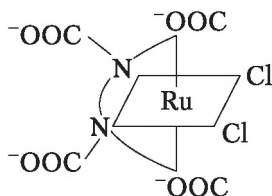


Рис. 1

18.49. ИК-спектры интерпретируются аналогично предыдущему заданию (рис. 2). Однако, полосы, относящиеся к связи C—N, точно соответствуют полосам, наблюдающимся в ИК-спектре лиганда. Это позволяет заключить, что связи Ru—N в соединении отсутствуют. Из аксиальной симметрии g -тензора следует наличие оси симметрии 3-го или 4-го порядка. Судя по числу возможных атомов ближнего окружения, здесь для металла $KЧ = 6$ (см. рис. 2).

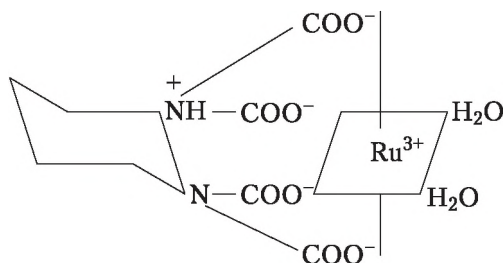


Рис. 2

18.50. Наличие в ИК-спектрах полос при 1032 и 1072 см^{-1} , совпадающих по положению с таковыми для свободной иминодиуксусной кислоты, позволяет утверждать отсутствие координации металла с атомом азота (рис. 3). В случае координации должно происходить смещение этих полос в низкочастотную область спектра. Ромбическое искажение g -тензора очевидно из рис. 3.

18.51. Величина $\mu_{\text{эфф}} = 4,3\text{ }\mu_{\text{B}}$ роданидного комплекса Co^{II} (конфигурация d^7) значительно ближе к чисто спиновой величине по сравнению со значением $\mu_{\text{эфф}}$ для аммиачного комплекса Co^{II} . В обоих случаях происходит подавление орбитального момента. Однако эффективность этого эффекта должна различаться для тетраэдрического и октаэдрического поля лигандов. Так, если ион имеет

орбитально трижды вырожденное (триплетное) основное состояние (${}^4T_{1g}$) (октаэдр), то орбитальный момент подавляется слабо. Если наблюдается орбитально невырожденное основное состояние (4A_2) (тетраэдр), то орбитальный момент должен сильно подавляться. Вывод: роданидный комплекс имеет тетраэдрическое (а не квадратное) строение, а аммиачный комплекс кобальта — октаэдрическое.

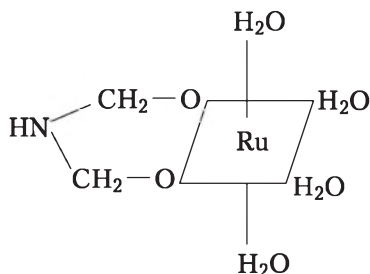


Рис. 3

18.52. Величина $\mu_{\text{эфф}} = 4,1 \mu_B$ хлоридного комплекса Ni^{II} (конфигурация d^8) значительно отличается от чисто спиновой величины и от значения $\mu_{\text{эфф}}$ для аммиачного комплекса Ni^{II} . В обоих случаях происходит подавление орбитального момента. В первом случае, если, конечно, полагать, что действует именно этот эффект, подавление не очень существенно ($\mu_{\text{полн}} - \mu_{\text{эфф}} = 0,37 \mu_B$), тогда как для аммиачного комплекса $\mu_{\text{эфф}}$ также отличается на $0,30 \mu_B$, но только от чисто спинового. Если думать, что хлорокомплекс $\text{Ni}(\text{II})$ имеет тетраэдрическое строение, то этот ион имеет трижды орбитально вырожденное (триплетное) основное состояние (3T_1). В октаэдрическом аммиакате имеет место орбитально невырожденное (синглетное) основное состояние (${}^3A_{2g}$). Поэтому в данном случае наблюдается интенсивное подавление магнитного момента.

18.53. Этот эффект характеризует изменение типа зарядового упорядочения в зависимости от температуры. При более высокой температуре можно говорить об «усредненной» или так называемой однородной «смешанной валентности» (флуктуационного типа). В этом случае наблюдается одинаковое и дробное окислительное состояние ионов металла, помещающихся в узлах решетки. При низкой температуре существует так называемая неоднородная (статическая или позиционная) «смешанная валентность», когда в узлах одной и той же элементарной ячейки располагаются разновалентные ионы. Эффект смешанной валентности весьма распространен, в том числе наблюдается и в координационных соединениях, и имеет множество следствий, в основном, изучаемых физиками.

18.54. Магнетохимические данные свидетельствуют о наличии в образце высокоспиновых ионов Fe^{IV} . Ближнее координационное

окружение, судя по наличию квадрупольного расщепления в мессбауэровском спектре, а также по наличию в спектре ЭПР аксиально-симметричного g-тензора, по крайней мере, тетрагональное. В высокосимметричном (октаэдрическом) окружении атома железа в мессбауэровском спектре должна проявиться единичная (синглетная) линия. Это в совокупности с данными ЭПР позволяет говорить о наличии d^4 конфигурации с основным термом 5E_g , степень вырождения которого должна повышаться в результате действия эффекта Яна — Теллера первого порядка. Таким образом, ожидается большое искажение с расщеплением основного терма 5E_g и оптический переход должен проявляться в ближней ИК или видимой области, т. е. образцы должны быть окрашены в оттенки зеленого цвета.

18.55. Отклонение величины g-фактора от 2,00 вызвано спин-орбитальным взаимодействием, фактором ковалентности Стивенса и наличием возбужденных состояний (для конфигурации d^5 это $t_2^4e^1$)¹. По данным Гриффитса, неспаренный электрон проводит по 5 % времени на лигандах и лишь 70 % — на центральном ионе.

18.56. Поглощение γ -излучения зависит от электронной плотности вокруг ядра, а число наблюдаемых линий в основном обусловлено симметрией ближнего окружения мессбауэровского иона. Некоторые наиболее важные мессбауэровские элементы (в скобках показана энергия γ -перехода в кэВ): ^{57}Fe (14,4), ^{61}Ni (67,4), ^{67}Zn (93,3), ^{73}Ge (67), ^{83}Kr (9,3), ^{99}Ru (90), ^{107}Ag (93,1), ^{119}Sn (23,9), ^{121}Sb (37,2), ^{125}Te (35,5), ^{129}I (27,8), ^{129}Xe (39,6), ^{133}Cs (81,0), ^{177}Hf (113,0), ^{181}Ta (6,25), ^{182}W (100,1), ^{187}Re (134,2), ^{186}Os (137,2), ^{193}Ir (73,1), ^{195}Pt (98,7), ^{197}Au (77,3).

18.57. Магнитный момент свободного иона, основное состояние которого имеет квантовые числа L и S , равен $\mu = [L(L + 1) + 4S(S + 1)]^{1/2}$, т. е. включает спиновую и орбитальную составляющие эффективного магнитного момента. В следующей таблице приведены некоторые сведения.

d^n, n	L	S	Основное состояние	Полный μ_B	Спиновый μ_B	$\mu_{эфф}$
1	2	1/2	2D	3,00	1,73	1,7—1,8
2	3	1	3F	4,47	2,83	2,8—2,9
3	3	3/2	4F	5,20	3,87	3,7—3,9
4	2	2	5D	5,48	4,90	4,8—5,0
5	0	5/2	6S	5,92	5,92	5,8—6,0
6	2	2	5D	5,48	4,90	5,1—5,7
7	3	3/2	4F	5,20	3,87	4,3—5,2

¹ Thornley J. H. M. // J. Phys. Soc. 1968. V. C1. P. 1024.

d^n, n	L	S	Основное состояние	Полный μ_B	Спиновый μ_B	$\mu_{эфф}$
8	3	1	3F	4,47	2,83	2,9—3,9
9	2	1/2	2D	3,00	1,73	1,7—2,2
10	0	0	1S	0,00	0,00	0

Для конфигурации d^1 основное состояние 2D десятикратно вырождено (орбитально и по спину), для конфигурации d^2 основное состояние 3F вырождено двенадцатикратно и т. д. Помещение свободных ионов в кристаллическое поле (например, октаэдрической симметрии) вызывает частичное снятие вырождения. Так как высокая энергия e_g -состояния не позволяет ему заметно заселяться, неспаренный электрон находится на нижнем шестикратно вырожденном уровне. В этом и заключается физическое основание подавления момента кристаллическим полем, отличающим ситуацию от сферического случая свободного иона. Для конфигураций d^1 и d^2 — основные состояния — $^2T_{2g}$ и $^2T_{1g}$ соответственно. Для них магнитный момент подавляется не полностью. Иначе обстоит дело для конфигурации $f^3(t_{2g}^3)$. Для нее основное состояние — $^4A_{2g}$. На каждой t_{2g} орбитали находится по одному электрону, а их неразличимость делает эту конфигурацию единственно возможной. В этом случае орбитальный угловой момент подавляется практически полностью. Поэтому экспериментальные μ_B в данном случае близки к спиновым значениям.

Наличие орбитального вклада должно проявляться в форме температурной зависимости магнитного момента (высокоспиновые октаэдрические комплексы $3d$ -металлов с конфигурациями d^6 , d^7 , низкоспиновые октаэдрические комплексы d^2 , d^4 , d^5). Погашение магнитного момента (высокоспиновые октаэдрические комплексы $3d$ -металлов с конфигурациями d^3 , d^4 , d^5 , d^8 , d^9 и низкоспиновые комплексы с конфигурацией d^7) отражается в форме отсутствия или слабой зависимости $\mu_{эфф}$ от температуры.

Приложение

Таблица для расчета энергетических уровней конфигурации d^n
в параметрической форме (по Э. Ливеру)

d^2	$t_2^2(HS)$	3T_1	$7,5B - 3Dq - 0,5[225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB]^{1/2}$
		1E	$-8Dq + 9B + 2C - 6B^2/10Dq$
		1T_2	$-8Dq + 9B + 2C - 12B^2/10Dq$
		1A_1	$-8Dq + 18B + 5C - 108B^2/10Dq$
		3T_2	$2Dq$
	t_2e	3T_1	$7,5B - 3Dq + 0,5[225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB]^{1/2}$
		1T_1	$12B + 2Dq + 2C$
	e^2	3A_2	$12Dq$
d^3	$t_2^3(HS)$	4A_2	$-12Dq$
		2E	$-12Dq + 9B + 3C - 90B^2/10Dq$
		2T_1	$-12Dq + 9B + 3C - 24B^2/10Dq$
		2T_2	$-12Dq + 15B + 5C - 176B^2/10Dq$
	t_2^2e	4T_2	$-2Dq$
		4T_1	$7,5B + 3Dq - 0,5[225B^2 + 100Dq^2 - 180DqB]^{1/2}$
	t_2e^2	4T_1	$7,5B + 3Dq + 0,5[225B^2 + 100Dq^2 - 180DqB]^{1/2}$
d^4	t_2^4	3T_1	$-16Dq + 6B + 5C - 64B^2/10Dq$
		1E	$-16Dq + 12B + 7C - 82B^2/10Dq$
		1T_2	$-16Dq + 12B + 7C - 208B^2/10Dq$
		1A_1	$-16Dq + 21B + 10C - 436B^2/10Dq$
	$t_2^3e(HS)$	5E	$-6Dq$
	$t_2^2e^2$	5T_2	$4Dq$
d^5	t_2^5	2T_2	$-20Dq + 15B + 10C - 140B^2/10Dq$
	t_2^4e	4T_1	$-10Dq + 10B + 6C - 26B^2/10Dq$
		4T_2	$-10Dq + 18B + 6C - 38B^2/10Dq$

d^5	$t_2^3 e^2 (HS)$	$6A_1$	0
		$4A_1$	$10B + 5C$
		$4E$	$10B + 5C$
		$4T_2$	$13B + 5C + \dots$
		$4E$	$17B + 5C$
		$4T_1$	$19B + 7C + \dots$
		$4A_2$	$22B + 7C$
d^6	t_2^6	$1A_1$	$-24Dq + 5B + 8C - 120B^2/10Dq$
	$t_2^5 e$	$3T_1$	$-14Dq + 5B + 5C - 70B^2/10Dq$
		$3T_2$	$-14Dq + 13B + 5C - 106B^2/10Dq$
		$1T_1$	$-14Dq + 5B + 7C - 34B^2/10Dq$
		$1T_2$	$-14Dq + 21B + 7C - 118B^2/10Dq$
	$t_2^4 e^2 (HS)$	$5T_2$	$-4Dq$
	$t_2^3 e^3$	$5E$	$6Dq$
d^7	$t_2^6 e$	$2E$	$-18Dq + 7B - 4C - 60B^2/10Dq$
	$t_2^5 e^2 (HS)$	$4T_1$	$7,5B - 3Dq - 0,5[225B^2 + 100Dq^2 + 180 \cdot Dq \cdot B]^{1/2}$
	$t_{2g}^4 e_g^3$	$4T_2$	$2Dq$
	$t_{2g}^4 e_g^3$	$4T_1$	$7,5B - 3Dq + 0,5[225B^2 + 100Dq^2 + 180 \cdot Dq \cdot B]^{1/2}$

Энергии оптических переходов для конфигурации d^6
(в параметрической форме)

Переход:		Обозначение
$1A_1 \rightarrow 3T_1$	$10Dq - 3C + 50B^2/10Dq$	ν_1
$1A_1 \rightarrow 3T_2$	$10Dq + 8B - 3C + 14B^2/10Dq$	ν_2
$1A_1 \rightarrow 1T_1$	$10Dq - C + 86B^2/10Dq$	ν_3
$1A_1 \rightarrow 1T_2$	$10Dq + 16B - C + 2B^2/10Dq$	ν_4
$1A_1 \rightarrow 1E$	$10Dq + 13B - 2C$	ν_5

Энергии переходов типа ПЗЛМ для октаэдрических комплексов
(здесь $A = 30\,000\text{ см}^{-1}$)

$d^n, n:$	Переход $\pi^* \rightarrow t_{2g}$	Переход $\pi^* \rightarrow e_g$
0	$A[\chi(L) - \chi(M)]$	$A[\chi(L) - \chi(M)] + 10Dq$
1	$A[\chi(L) - \chi(M)] - (2/3)D$	$A[\chi(L) - \chi(M)] + 10Dq - (2/3)D$
2	$A[\chi(L) - \chi(M)] - (4/3)D$	$A[\chi(L) - \chi(M)] + 10Dq - (4/3)D$

$d^n, n:$	Переход $\pi^* \rightarrow t_{2g}$	Переход $\pi^* \rightarrow e_g$
3	$A[\chi(L) - \chi(M)] + 2D$	$A[\chi(L) - \chi(M)] + 10Dq - 2D$
4 HS	$A[\chi(L) - \chi(M)] + (7/3)D$	$A[\chi(L) - \chi(M)] + 10Dq - (8/3)D$
4 LS	$\Lambda[\chi(L) - \chi(M)] + (4/3)D$	$\Lambda[\chi(L) - \chi(M)] + 10Dq - (5/3)D$
5 HS	$A[\chi(L) - \chi(M)] + (8/3)D$	$A[\chi(L) - \chi(M)] + 10Dq + (8/3)D$
5 LS	$A[\chi(L) - \chi(M)] + (2/3)D$	$A[\chi(L) - \chi(M)] + 10Dq - (4/3)D$
6 HS	$A[\chi(L) - \chi(M)] + 2D$	$A[\chi(L) - \chi(M)] + 10Dq + 2D$
6 LS		$A[\chi(L) - \chi(M)] + 10Dq - D$
7 HS	$A[\chi(L) - \chi(M)] + (4/3)D$	$A[\chi(L) - \chi(M)] + 10Dq + (4/3)D$
7 LS		$A[\chi(L) - \chi(M)] + 10Dq - (5/3)D$
8		$A[\chi(L) - \chi(M)] + 10Dq + (2/3)D$
9		$A[\chi(L) - \chi(M)] + 10Dq$

Аналитически важные полосы поглощения ионов плутония¹

Ион	Полосы поглощения, Å	Молярные коэффициенты поглощения			
		$\epsilon_{Pu(III)}$	$\epsilon_{Pu(IV)}$	$\epsilon_{Pu(V)}$	$\epsilon_{Pu(VI)}$
Pu(III)	9000	19,3	4,0	5,2	0,5
	6650	14,7	30,9	0,4	0,6
	6030	35,4	1,0	0,6	1,2
	6000	35,3	0,9	0,5	1,4
	5600	36,1	11,6	3,6	2,5
Pu(IV)	8150	14,6	19,6	1,6	2,3
	7300	1,4	14,6	1,0	0,5
	7000	0,8	10,9	0,4	0,3
	6550	3,1	34,4	1,2	0,9
	4700*	3,5	49,6	1,8	11,3
Pu(V)	7750*	12,4	11,9	9,9	2,9
	5690*	34,3	5,6	17,1	1,8
Pu(VI)	~3900—4300**	—	—	—	—
	9830	3,2	1,8	1,2	8,9
	9530	1,2	0,4	1,8	19,1
	8330*	5,3	15,5	4,0	~300

¹ Сиборг Г. Т., Кац Дж. Дж. Химия актинидных элементов. М. : Изд. гл. управления по использ. атомной энергии при СМ СССР, 1960. С. 327.

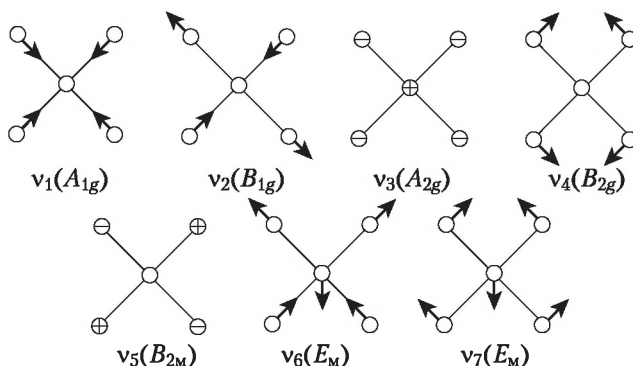
* Узкие линии.

** В этой области наблюдается 9 полос, различающихся в среднем на 708 см^{-1} (относятся к группировке плутонила).

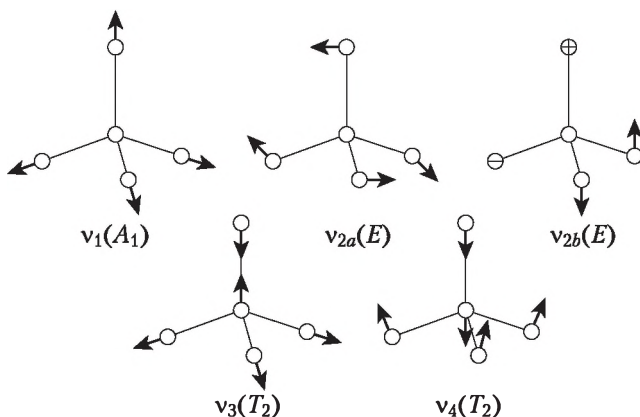
ЭСКП и $R(\text{Ln}-\Gamma)$ для галогенидов РЗЭ ($\Gamma = \text{F, Cl}$) ($\delta, \text{см}^{-1}$)

Ln(III)	$r_{\text{F}}, \text{\AA}$	$-\delta_{\text{F}}$	r_{Cl}	$-\delta_{\text{Cl}}$
Ce	2,374	122	2,844	49
Pr	2,353	174	2,823	68
Nd	2,335	140	2,805	49
Sm	2,304	49	2,774	22
Dy	2,248	85	2,718	32
Er	2,221	61	2,691	21
Yb	2,198	130	2,668	42

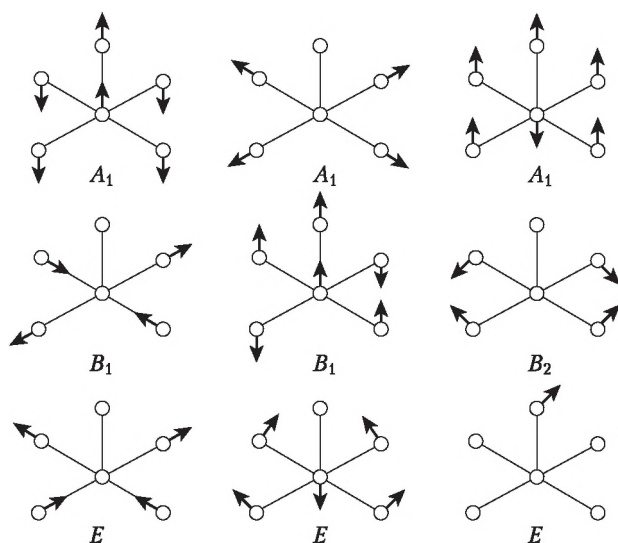
Вид колебаний для некоторых геометрических конфигураций молекул XY_n



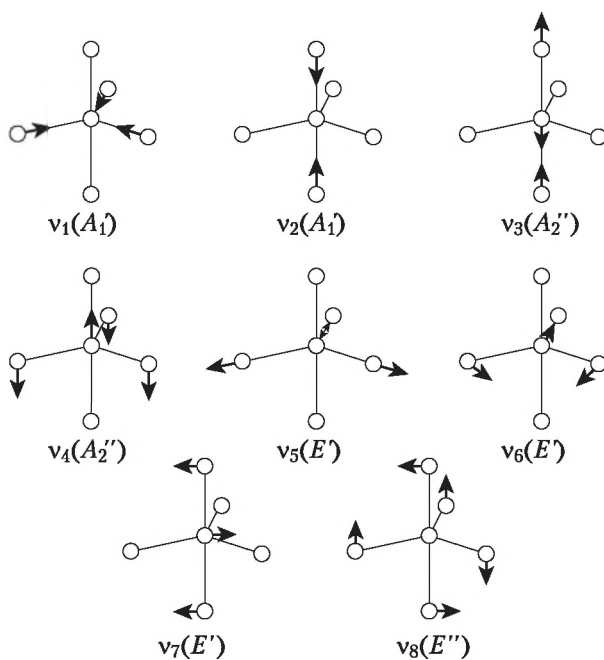
Нормальные колебания плоского квадрата (XY_4 симметрии D_{4h})



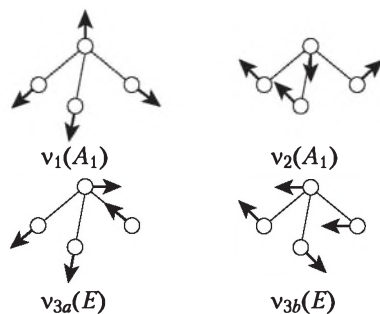
Нормальные колебания тетраэдра (XY_4 симметрии T_d)



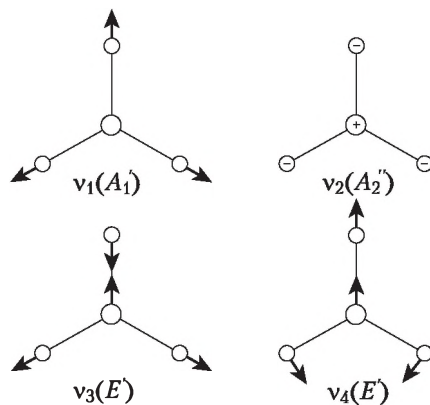
**Нормальные колебания тетрагональной пирамиды
(XY_5 симметрии D_{4h})**



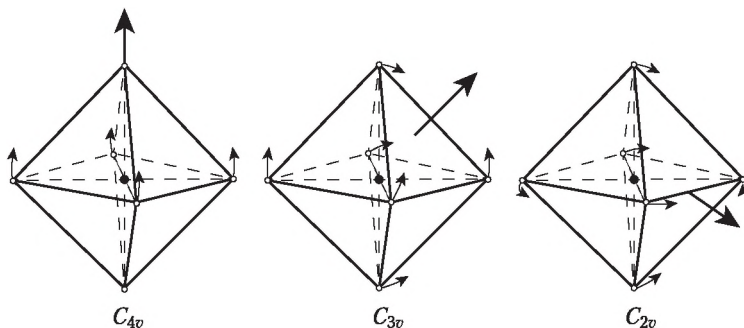
**Нормальные колебания тригональной бипирамиды
(XY_5 симметрии D_{3h})**



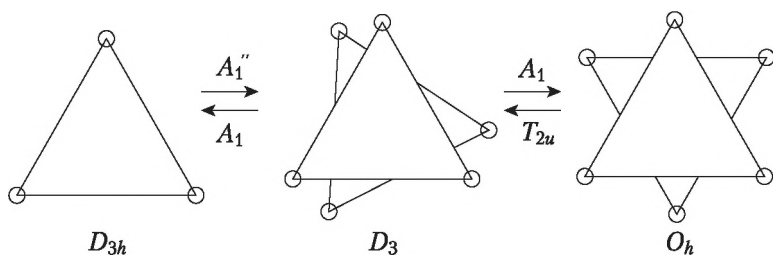
Нормальные колебания молекулы в виде тригональной пирамиды (XY₃ симметрии C_{3v})



Нормальные колебания молекулы в виде плоского треугольника (XY₃ симметрии D_{3h})

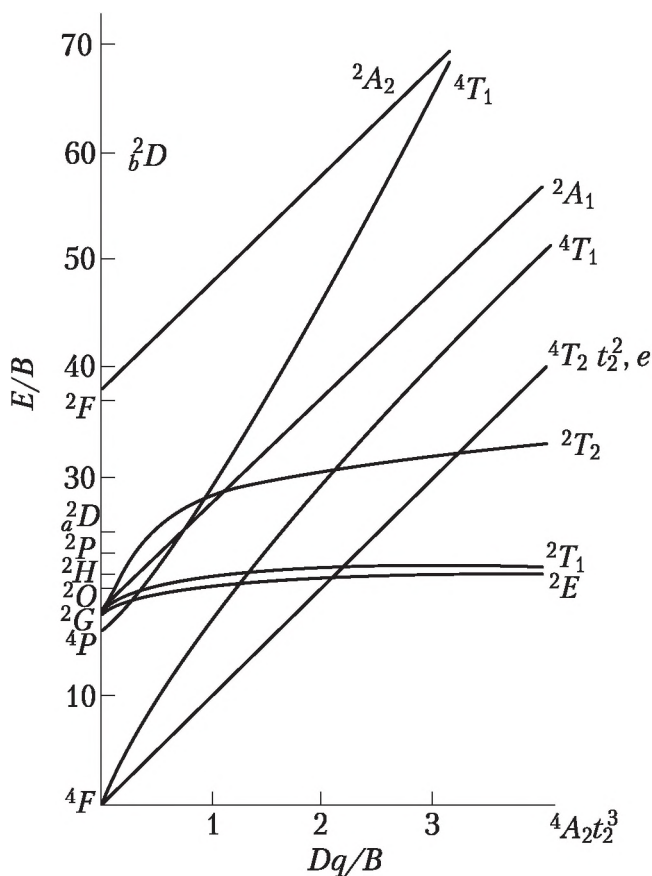


Компоненты деформационного колебания октаэдра (XY₆ симметрии O_h) типа T_{1u}; прямая стрелка показывает главную ось симметрии возникающего фрагмента (дана точечная группа симметрии последнего) (по Р. Пирсону)



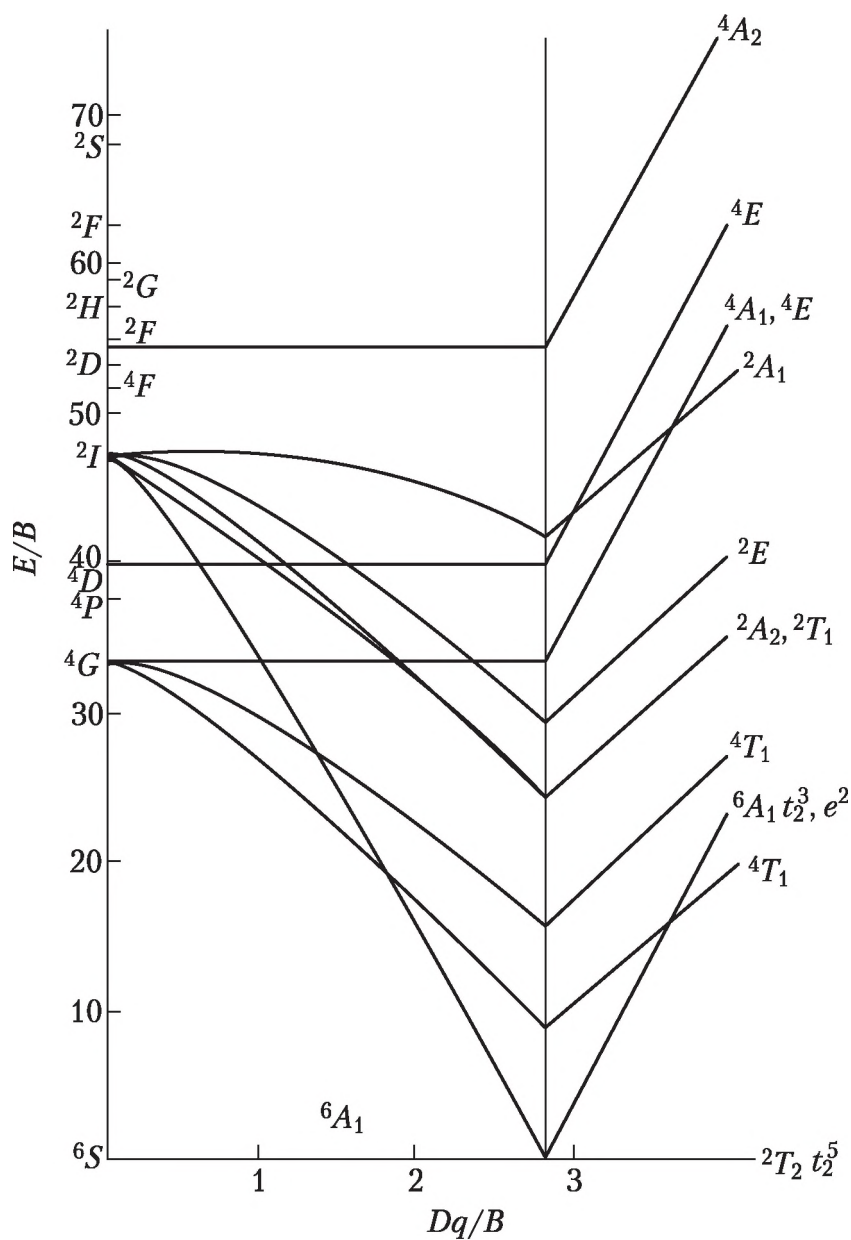
Крутильные колебания октаэдра (XU_6 симметрии O_h) типа A_1'' и T_{2u} , приводящие к превращению «октаэдр \rightleftharpoons тригональная призма» (с промежуточным интермедиатом симметрии D_3) (по Р. Пирсону)¹

Диаграммы Танабе — Сугано для различных электронных конфигураций



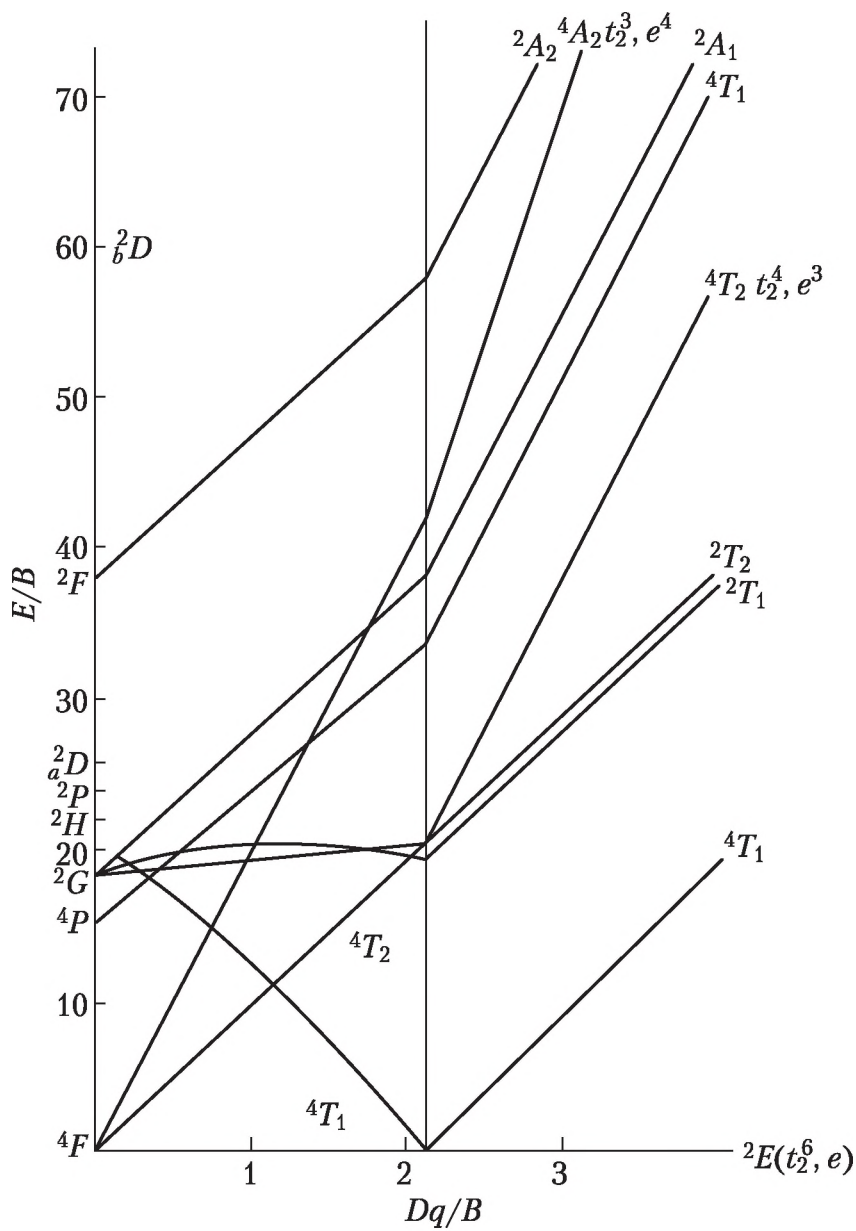
Электронная конфигурация d^3 ; октаэдрическое поле

¹ Wang S. Y., Lohr L. L. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 3908



Электронная конфигурация d^6 ; октаэдрическое поле

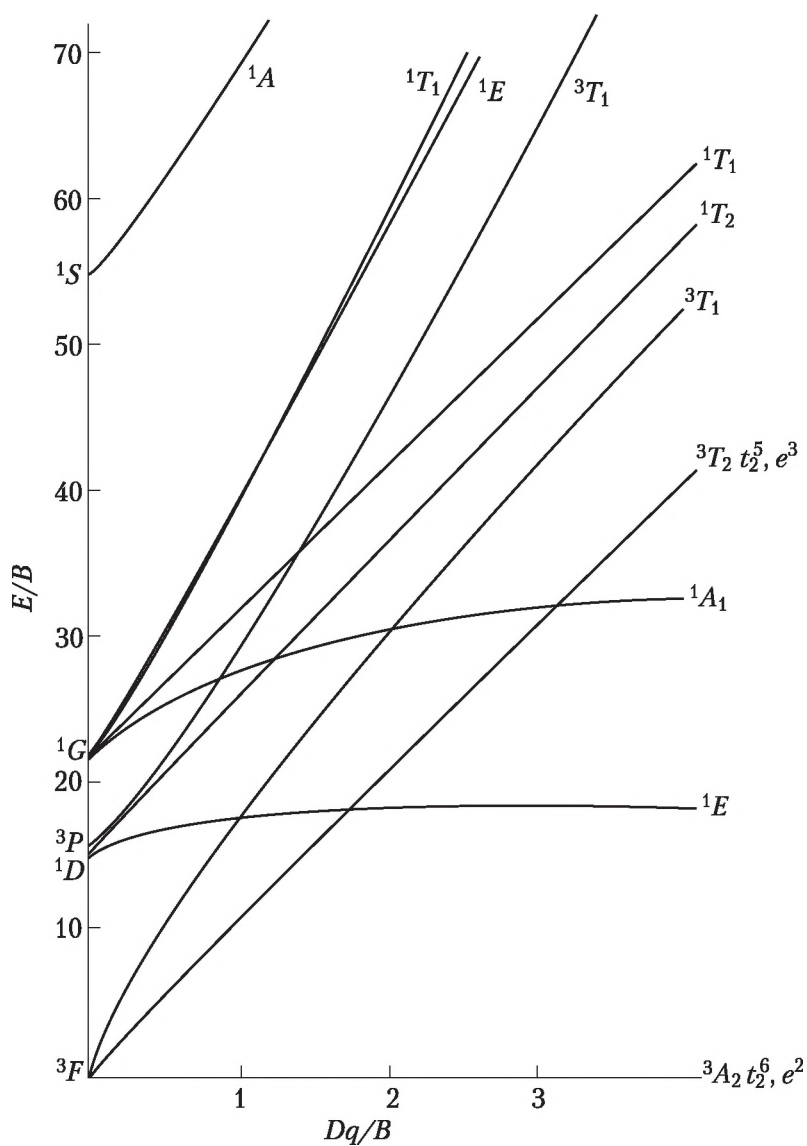




Электронная конфигурация d^7 ; октаэдрическое поле

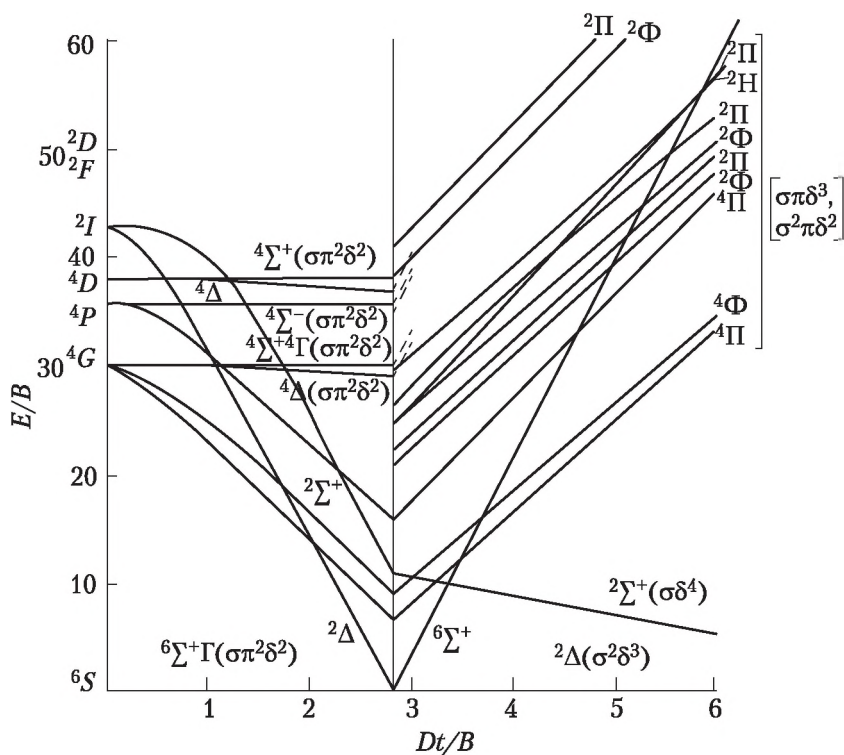


<http://chemistry-chemists.com>



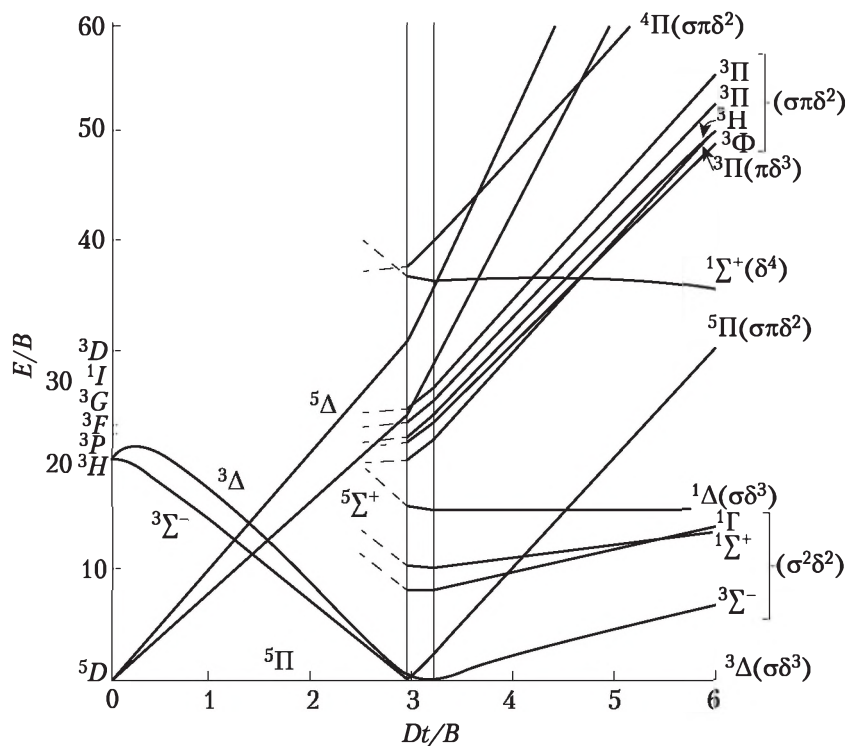
Электронная конфигурация d^8 ; октаэдрическое поле

Энергетические диаграммы (по Уоррену)



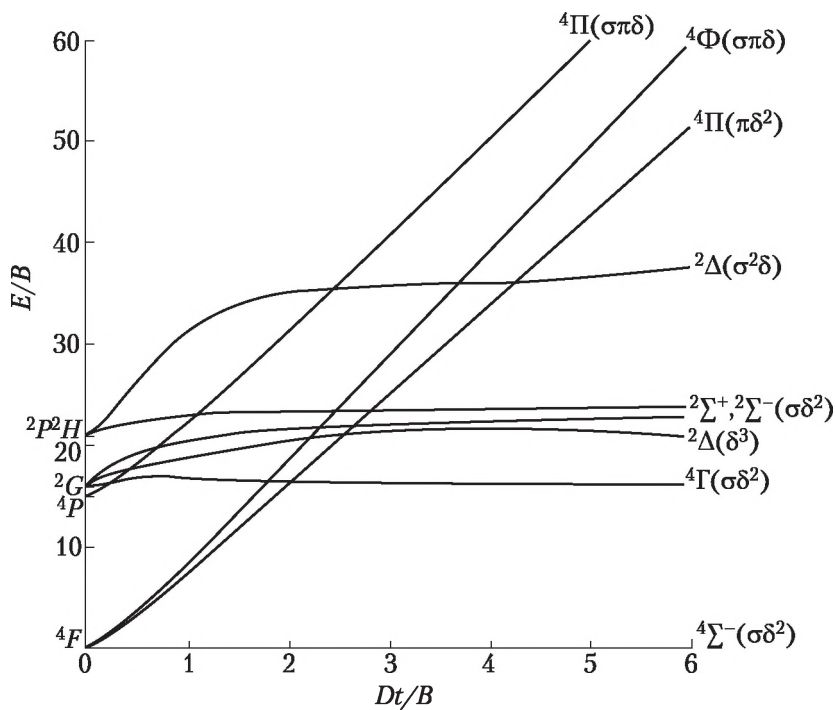
Электронная конфигурация d^5 для молекул $C_{\infty v}$ симметрии
($Dt = 0,55 Ds$; $C = 4B$; для этих параметров — основное состояние $2\Sigma^+$ для $Dt/B \approx 8,8$)

(Warren K. D. // Inorg. Chem. 1975. V. 14 (9). P. 2279)



Электронная конфигурация d^4 для молекул $C_{\infty v}$ симметрии
($Dt = 0,55 Ds$; $C = 4B$)

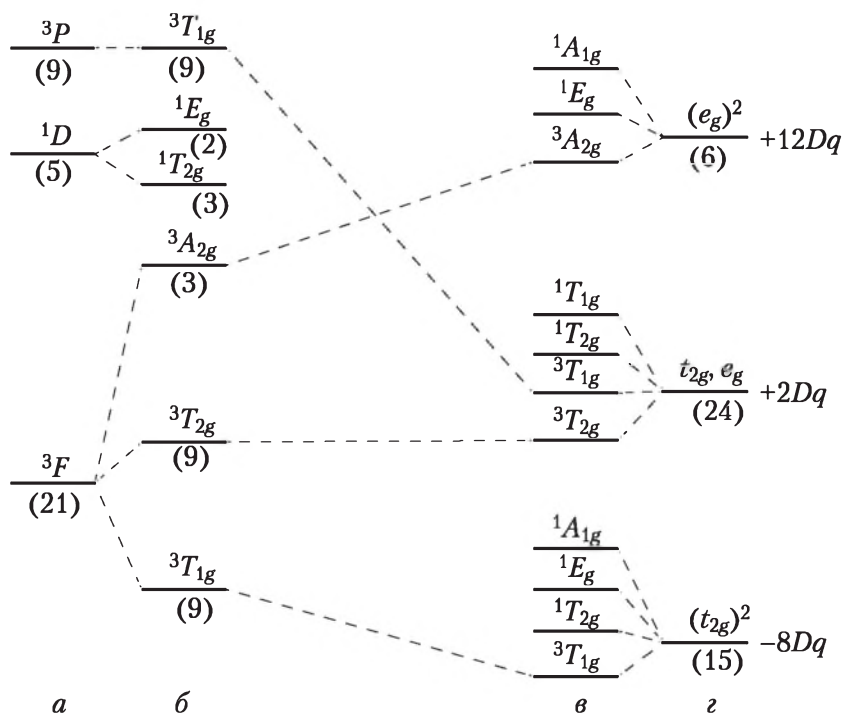
(Warren K. D. // Inorg. Chem. 1974. V. 13 (5). P. 1243)



Электронная конфигурация d^3 для молекул $C_{\infty v}$ симметрии ($Dt = 0,55 Ds$; $C = 4B$)

(Warren K. D. // Inorg. Chem. 1974. V. 13 (5). P. 1243)

**Корреляционные диаграммы расщепления термов
в кристаллическом поле**



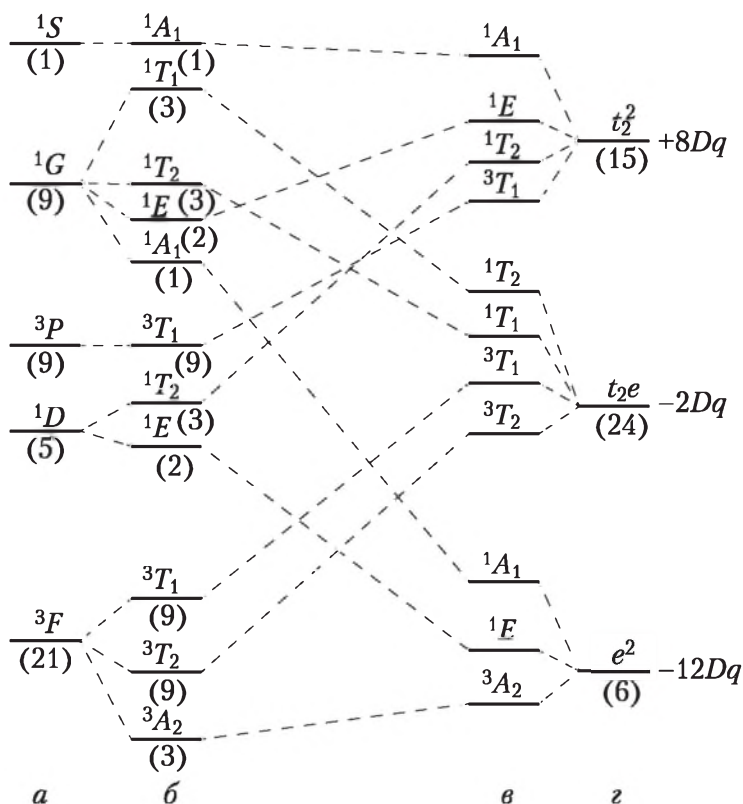
Корреляционная диаграмма для электронной конфигурации d^2 (HS, LS);

октаэдрическое поле:

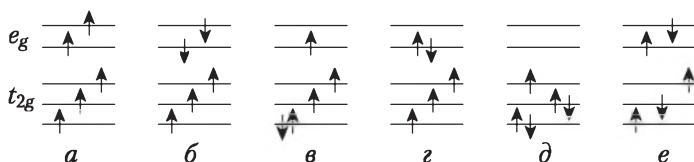
сила кристаллического поля возрастает от (б) к (в);

(а) — терм свободного иона;

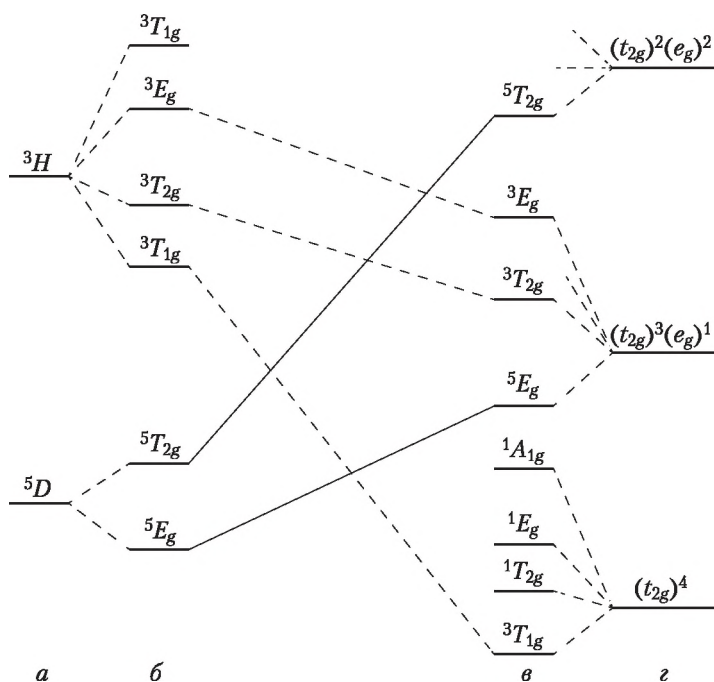
(2) — обозначения для низкоспиновых состояний
(в скобках дано общее вырождение)



Корреляционная диаграмма для электронной конфигурации d^2 ; тетраэдрическое поле:
 сила кристаллического поля возрастает от (б) к (в), (а) — терм свободного иона, (г) — обозначения для низкоспиновых состояний (в скобках дано общее вырождение)



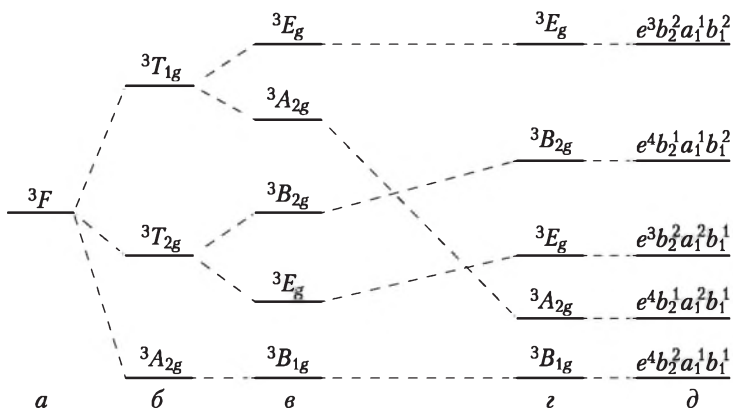
Конфигурации сильного поля (LS) для иона d^5 в октаэдрическом окружении:
 (а) — высокоспиновое (HS) основное состояние ($S = 5/2$; $M_S = 5/2$), остальные состояния возбужденные; (б) — $S = 5/2$; $M_S = 1/2$, (в) — $S = 3/2$; $M_S = 3/2$, (г) — $S = 3/2$; $M_S = 3/2$, (д) — $S = 1/2$; $M_S = 1/2$ и (е) — $S = 5/2$; $M_S = 1/2$



Корреляционная диаграмма для электронной конфигурации d^4 ;

октаэдрическое поле:

сила кристаллического поля возрастает от (б) к (в); (а) — терм свободного иона; (г) — обозначения для низкоспиновых состояний



Корреляционная диаграмма для электронной конфигурации d^8 :

сила кристаллического поля возрастает от (б) к (д); (а) — терм свободного иона; (б) — октаэдрическое поле; (в) — тетрагональное поле; (г) — плоский квадрат (D_{4h}); (д) — низкоспиновые состояния

**Спектрохимические характеристики некоторых комплексных соединений
(величины B и Dq даны в см^{-1})**

	с. о. ц. а.	Симметрия	C/B	B	Dq	β	k_M
CoF_6^{2-}	4+	O_h		635	2030	0,535	0,581
Co(ox)_3^{3-}	3+	D_3		540	1800	0,494	0,337
CoF_6^{3-}	3+	O_h		787	1310	0,720	0,350
Co(CN)_6^{3-}	3+	O_h		400	3220	0,366	0,317
Co(dtp)_3	3+	O_h	4,05	400	1420	0,366	0,256?
Co(en)_3^{3+}	3+	O_h	4,91	590	2316	0,539	0,307
$\text{Co(N}_3)_6^{3-}$	3+	O_h		410	1450	0,375	
$\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$	3+	O_h	5,02	615	2287	0,563	0,312
$\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{3+}$	3+	O_h	8,36	510	2076	0,467	0,533?
$\text{Co(NH}_3)_6^{2+}$	2+	O_h		885	1020	0,901	0,070
$\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+}$	2+	O_h		850	920	0,866	0,134
Co(EtOH)_6^{2+}	2+	O_h		845	905	0,861	
$\text{Co(NH}_3)_4^{2+}$	2+	T_d		710	590	0,723	0,198
CoJ_4^{2-}	2+	T_d		665	265	0,677	0,098
CoBr_4^{2-}	2+	T_d		695	285	0,708	0,128
CoCl_4^{2-}	2+	T_d		710	313	0,723	0,138
Co(OH)_4^{2-}	2+	T_d		747	423	0,761	
$\text{Co(N}_3)_4^{2-}$	2+	T_d		658	392	0,670	0,118
RhF_6^{2-}	4+	O_h	4,9	410	2050	0,538	0,578
Rh(dtp)_3	3+	D_3		210	2190	0,293	0,284
RhF_6^{3-}	3+	O_h	4,8	460	2230	0,557*	0,446?
RhBr_6^{3-}	3+	O_h	5,68	287	1930	0,401	0,261
RhCl_6^{3-}	3+	O_h	5,6	344	2070	0,481	0,259
Rh(en)_3^{3+}	3+	D_3		422	3460	0,590	0,273
Rh(CN)_6^{3-}	3+	O_h		229	4490	0,320	
Rh(ox)_3^{3-}	3+	D_3	5,5	426	2730	0,596	0,270
$\text{Rh(NH}_3)_6^{3+}$	3+	O_h		428	3410	0,598	0,287
$\text{Rh(H}_2\text{O)}_6^{3+}$	3+	O_h		499	2720	0,698	0,302
FeBr_4^-	3+	T_d	3,9	470	380	0,454	0,237

	с. о. ц. а.	Симметрия	C/B	B	Dq	β	k_M
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	2+	O_h		490	3220	0,530	0,235
$\text{Fe}(\text{CNO})_6^{4-}$	2+	O_h		410	2700	0,444	
FeF_6^{3-}	3+	O_h		835	1335	0,806	0,243
FeO_4^{2-}	6+	T_d		630	1260		
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	3+	O_h			3500		
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	3+	O_h		1010	1400	0,976	0,024?
$\text{Fe}(\text{urea})_6^{3+}$	3+	O_h		780	1295	0,754	0,205
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	3+	O_h		536	1470	0,518	
$\text{Ru}(\text{en})_3^{3+}$	2+	O_h		420	2810	0,674	0,217
$\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	2+	O_h		475	1980	0,762	0,238
RuF_6^-	5+	O_h	4,75	425	2600	0,549	0/501
RuF_6^{2-}	4+	O_h	4,75	500	2500	0,681	0,399
$\text{Ru}(\text{dte})_3$	3+	O_h		660	1980	0,961	0,014?
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	3+	O_h		580	3480	0,844	0,111
$\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	3+	O_h		640	2860	0,932	0,068?
$\text{Ru}(\text{ox})_3^{3-}$	3+	O_h		560	2870	0,815	0,123
RuF_6^{3-}	3+	O_h	3,78	737	2330		
	3+	O_h	4,75	555	2220	0,800	0,25?
OsF_6	6+	O_h	4,75	310		0,400	0,75
OsF_6^-	5+	O_h	4,75	410	3500	0,563	0,546
OsF_6^{2-}	4+	O_h	4,75	500	2600	0,738	0,327
TiCl_6^{4-}	2+	O_h		517	845		
TiF_6^{3-}	3+	O_h			1750		
VF_6^{3-}	3+	O_h		648	1610	0,752	0,309?
	3+	O_h		627		0,728	0,34?
VCl_6^{3-}	3+	O_h		536		0,622	0,189
VCl_4	3+	T_d		505		0,586	0,206?
$\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	3+	O_h		614		0,713	0,287
	3+	O_h		644		0,748	0,252
$\text{V}(\text{urea})_6^{3+}$	3+	O_h		614		0,713	0,240

	с. о. ц. а.	Симметрия	C/B	B	Dq	β	k_M
$V(CN)_6^{3-}$	3+	O_h		550		0,639	0,181
$V(CN)_6^{4-}$	2+	O_h		484		0,646	0,177?
$V(H_2O)_6^{2+}$	2+	O_h		680		0,906	0,094
	2+	O_h		650		0,866	0,134
VCl_6^{4-}	2+	O_h		800		1,06?	
$CsVCl_3$	2+	O_h		640	950	0,853	0,07?
$CsVBr_3$	2+	O_h		870	870	1,16?	
$CsVI_3$	2+	O_h		790	590	1,05?	
VCl_2	2+	O_h		615	920	0,819	0,0905
	2+	O_h		600		0,80	0,10
VBr_2	2+	O_h		530	860	0,707	0,127
VI_2	2+	O_h		510	790	0,079	0,098
$V(bipy)_3^{2+}$	2+	D_3		943	1615	1,25?	
$V(en)_3^{2+}$	2+	O_h		581		0,775	0,15
CrF_6^{2-}	4+	O_h		575	2200	0,568	0,54
CrF_6^{3-}	3+	O_h		643	1506	0,699	0,376
$Ce(en)_3^{2+}$	2+	O_h		580	2350	0,631	0,246
$Cr(dtc)_3$	3+	O_h		440	1550	0,479	0,186
$Cr(bipy)_2^{3+}$	3+	D_3		495	2340	0,539	
$Cr(bipy)_2^{2+}$	2+	D_3		604	1737	0,747	0,142
$Mo(H_2O)_6^{3+}$	3+	O_h		525	2600	0,832	0,168
$MoCl_6^{3-}$	3+	O_h		436		0,691	0,155
$MoBr_6^{3-}$	3+	O_h					
MoJ_6^{3-}	3+	O_h		303		0,481	0,155
$Mo(urea)_6^{3+}$	3+	O_h		453		0,717	0,236
$Mo(acac)_3$	3+	O_h					
$Mo(en)_3^{3+}$	3+	O_h		756		1,2?	
MnO_4^3	5+	T_d		800	1000		
MnF_6^{2-}	4+	O_h		650	2180	0,607	0,491
$MnCl_6^{2-}$	4+	O_h		725		0,677	0,161?
$Mn(NCSe)_6^{4-}$	2+	O_h		815	866	0,941	

	с. о. ц. а.	Симметрия	C/B	B	Dq	β	k_M
$MnCl_4^{2-}$	2+	T_d	4,6	650	330	0,750	0,125
$MnBr_4^{2-}$	2+	T_d	4,8	630	310	0,727	0,119
$NaMnF_3$	2+	O_h	3,6	845	775	0,976	0,03?
ReF_6^{2-}	4+			409		0,637	0,459
TcO_4^{2-}	6+	T_d			1700		
TcF_6^-	5+	O_h		535	2500	0,718	0,353
TcF_6^{2-}	4+	O_h		530	2840	0,751	0,311
PtF_6	6+	O_h	5,0	300		0,355	0,806
PtF_6^{2-}	4+	O_h	6,0	380	3000	0,509	0,513*
PdF_6^{2-}	4+	O_h	5,0	400	2600	0,395*	0,754*
AgF_6^{3-}	3+	O_h	5,0	470	1840	0,609	0,488
CuF_6^{3-}	3+	O_h		641	1410	0,530	0,588
$NiBr_4^{2-}$	2+	T_d		735	383	0,706	0,127
$NiCl_4^{2-}$	2+	T_d		796	412	0,765	0,118
NiJ_4^{2-}	2+	T_d		631	374	0,606	
$Ni(N_3)_6^{4-}$	2+	O_h	3,70	760	916	0,660	0,141*
NiF_6^{3-}	3+	O_h		703	1620	0,610	0,488
NiF_6^{2-}	4+	O_h		515	2010	0,413	0,734
IrF_6	6+	O_h	4,75	310		0,383	0,771
IrF_6^-	5+	O_h	4,90	360	2850	0,472	0,660
IrF_6^{2-}	4+	O_h	4,90	641	2450	0,900	0,120
$IrCl_6^{3-}$	3+	O_h		300	2500	0,421	0,2895
$Ir(NH_3)_6^{3+}$	3+	O_h		470	4120	0,716	0,203
$Ir(dtp)_3$	3+	O_h		160	2670	0,244	0,270

Источники приведенных значений параметров:

1. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / пер. под ред. А. Ю. Цивадзе. М. : Мир, 1987. ТТ. 1, 2; Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy / Solomon E. I., A. B. P. Lever (Eds.), Wiley, New York, 1999.

2. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М. : Наука, 1976.

Спектроскопические характеристики некоторых комплексов по разным данным

$K_2IrCl_6^*$		$K_2SO_4 : Fe^{VI**}$	
$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
5250	${}^2T_{2g}(\Gamma_7) \rightarrow {}^2T_{2g}(\Gamma_8)$	6219	${}^3A_2(e^2) \rightarrow {}^1E(e^2)$
17400	${}^2T_{2g}(\Gamma_7) \rightarrow {}^4T_{1g}$	9176	${}^3A_2(e^2) \rightarrow {}^1A_1(e^2)$
19 600	$(\pi + \sigma)t_{1u} \rightarrow t_{2g}$	11 500	${}^3A_2(e^2) \rightarrow {}^3T_2(et^2)$
23 500	$\pi t_{2u} \rightarrow t_{2g}$	18 200	${}^3A_2(e^2) \rightarrow {}^3T_1(et^2)$
35 500	$(\pi + \sigma)t_{1u} \rightarrow t_{2g}$	19 300	${}^3A_2(e^2) \rightarrow {}^1T_2(et^2)$
45 000	$(\pi + \sigma)t_{1u} \rightarrow e_g$	21 500	${}^3A_2(e^2) \rightarrow {}^1T_1(et^2)$
		30 000	${}^3A_2(e^2) \rightarrow {}^3T_1(t_2^2)$
Характеристики			
$Dq = 2300 \text{ см}^{-1-1}$			
$B = 425 \text{ см}^{-1}$		$B = 373 \text{ см}^{-1}$	
$\beta = 0,60$		$C/B = 3,7$	
$\xi = 2750 \text{ см}^{-1}$		$\beta = \{B(FeO_4^{2-})\} / \{B_0 = 0,27\}$	

* Allen G. C., Al-Mobarak R., El-Sharkawy G. A. M., Warren K. D. // Inorg. Chem. 1972. V. 11 (4). P. 787]: проведено также другое отнесение полос поглощения из предположения, что в спектре разрешаются спинорные компоненты (McCaffery A. J., Schatz P. N., Lester T. E. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 379).

** Brunold Th. C., Guedel H. U., Kueck S., Huber G. // J. Luminesc. 1996. V. 65. P. 292.

$K_3CrF_6^*$		$K_3VF_6^*$		$K_3MnF_6^*$	
$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
15 200	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	10 300	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^1E_g, {}^1T_{2g}$	9000	${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$
16 300	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}, {}^2E_g$	15 100	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	17 800	${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5B_{2g}$
21 800	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$	23 600	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$	19 400	${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5E_g$
23 000	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$	42 000	$\pi_u \rightarrow t_{2g}$	23 300	${}^5B_{1g} \rightarrow {}^3B_{1g}$
35 000	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$			26 200	${}^5B_{1g} \rightarrow {}^3B_{2g}$
> 52 000	$\pi_u \rightarrow t_{2g}$			43 500	$\pi(t_{1g}) \rightarrow t_{2g}$
Характеристики					
$K_3CrF_6^*$		$K_3VF_6^*$		$K_3MnF_6^*$	
$Dq = 1520 \text{ см}^{-1}$		$Dq = 1520 \text{ см}^{-1}$		$Dq = 1740 \text{ см}^{-1}$	
$B = 740 \text{ см}^{-1}$		$B_{35} = 820 \text{ см}^{-1};$		$D_s = 1600 \text{ см}^{-1};$ $D_t = 520 \text{ см}^{-1}$	
		$B_{55} = 900 \text{ см}^{-1}$		$B = 780 \text{ см}^{-1}$	
$\beta = 0,81$				$\beta = 0,80$	

* Allen G. C., El-Sharkawy G., Warren K. D. // Inorg. Chem. 1971. V. 10 (11). P. 2538.

K_3MoF_6		$CsOsF_6^*$		Cs_2MnF_6	K_2MnF_6	
$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$		Отнесение
		8000	$4A_{2g} \rightarrow 2T_{1g}(\Gamma_8)$	16 260	15 700	$4A_{2g} \rightarrow 2E_g$
		10 300	$4A_{2g} \rightarrow 2E_g(\Gamma_8)$	17 300	16 150	$4A_{2g} \rightarrow 2T_{1g}$
		10 810	$4A_{2g} \rightarrow 2T_{1g}(\Gamma_6)$	21 800	22 200	$4A_{2g} \rightarrow 4T_{2g}$
23 500	$4A_{2g} \rightarrow 4T_{2g}$	16 300	$4A_{2g} \rightarrow 2T_{2g}(\Gamma_7)$	25 710		$4A_{2g} \rightarrow 2T_{2g}$
29 700	$4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}$	18 200	$4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}(\Gamma_8)$	28 650	28 600	$4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}$
38 200	$\pi \rightarrow t_{2g}$	37 500	$\pi \rightarrow t_{2g}$	38 000	38 500	$\pi \rightarrow t_{2g}$
Характеристики						
$Dq = 2350 \text{ см}^{-1}$		$Dq = 3500 \text{ см}^{-1}$		$Dq = 2180 \text{ см}^{-1}$		
$B = 570 \text{ см}^{-1}$		$B_{35} = 410 \text{ см}^{-1}$		$B_{35} = 585 \text{ см}^{-1}$		
		$\xi = 3200 \text{ см}^{-1}$		$B_{55} = 720 (708) \text{ см}^{-1}$		
$\mu_{\text{exptl}} = 3.2 \mu_B$		$\mu_{\text{exptl}} = 3,23 \mu_B$		$\mu_{\text{exptl}} = 3,8—3,9 \mu_B$		

* См. Allen G. C., El-Sharkawy G., Warren K. D. // Inorg. Chem. 1972. V. 11 (1). P. 51.

ReF_6^{2-} (в K_2ReF_6)		TcF_6^{2-}	
$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
9100	$4A_{2g} \rightarrow 2E_g(\Gamma_8)$	11 000	$4A_{2g} \rightarrow 2E_g$
10 100	$4A_{2g} \rightarrow 2T_{1g}(\Gamma_8)$	11 500	$4A_{2g} \rightarrow 2T_{1g}$
10 900	$4A_{2g} \rightarrow 2T_{1g}(\Gamma_6)$	17 600	$4A_{2g} \rightarrow 2T_{2g}$
17 700	$4A_{2g} \rightarrow 2T_{2g}(\Gamma_7)$	18 100	$4A_{2g} \rightarrow 4T_{2g}$
19 000	$4A_{2g} \rightarrow 2T_{1g}(\Gamma_8)$	28 400	$4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}(F)$
32 800	$4A_{2g} \rightarrow 4T_{2g}$	34 400	$4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}$
37 500	$\pi_g \rightarrow t_{2g}$	46 300	$\pi_g \rightarrow t_{2g}$
Характеристики			
$Dq = 3280 \text{ см}^{-1}$		$Dq = 2840 \text{ см}^{-1}$	
$B_{55} = 543 \text{ см}^{-1}$		$B_{35} = 530 \text{ см}^{-1}$	
$\xi = 2550 \text{ см}^{-1}$		$B_{55} = 555 \text{ см}^{-1}$	
$\mu_{\text{exptl}} = 3,3—3,4 \mu_B$			

RuF_6^{2-} (в K_2RuF_6)*		OsF_6^{2-} (в K_2OsF_6)**	
$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
4000	$3T_{1g} \rightarrow 1T_{2g}, 3T_{1g}$	3200	$(\Gamma_1)3T_{1g} \rightarrow 3T_{1g}(\Gamma_4)$
9800	$3T_{1g} \rightarrow 1E_g, 5E_g$	5620	$3T_{1g} \rightarrow 3T_{1g}(\Gamma_3, \Gamma_5)$

RuF₆²⁻ (в K₂RuF₆)*		OsF₆²⁻ (в K₂OsF₆)**	
26 800	$^3T_{1g} \rightarrow ^3E_g, ^3T_{2g}$	12 700	$^3T_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}, ^1E_g$
31 000	$^3T_{1g} \rightarrow ^3A_{1g}, ^3A_{2g}, ^3E_g$	18 500	$^3T_{1g} \rightarrow ^5E_g$
38 800	$^3T_{1g} \rightarrow ^3T_{2g}, ^3T_{1g}$	22 500	$^3T_{1g} \rightarrow ^1A_{1g}$
		30 000	$^3T_{1g} \rightarrow ^3E_g, ^3A_{2g}$
48 000	$\pi_g \rightarrow t_{2g}$	42 000	$(\pi + \sigma) t_{1u} \rightarrow t_{2g}$
Характеристики			
$Dq = 2500 \text{ см}^{-1}$		$Dq = 2600 \text{ см}^{-1}$	
$B = 500 \text{ см}^{-1}; C/B = 4,75$		$B = 500 \text{ см}^{-1}; C/B = 4,75$	
$\xi = 1000 \text{ см}^{-1}$		$\xi = 2900 \text{ см}^{-1}$	
$\mu_{\text{exptl}} = 2,86 \mu_B$		$\mu_{\text{exptl}} = 1,48 \mu_B$	

* См. Allen G. C., El-Sharkawy G., Warren K. D. // Inorg. Chem. 1973. V. 12 (10). P. 2231.

** Allen G. C., Al-Mobarak R., El-Sharkawy G., Warren K. D. // Inorg. Chem. 1972. V. 11 (4). P. 787.

IrF₆²⁻ (в K₂IrF₆)^{a, b}		NiF₆²⁻ (в K₂NiF₆)^{c, d}	
$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
4000	$(\Gamma_1)^3T_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}(\Gamma_4)$	12 900	$^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}$
6550	$^3T_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}(\Gamma_3, \Gamma_5)$	16 000	$^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{2g}$
12 900	$^3T_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}, ^1E_g$	19 000	$^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$
19 800	$^3T_{1g} \rightarrow ^1A_{1g}$	25 300	$^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$
24 200	$^3T_{1g} \rightarrow ^5E_g$	30 800	$\pi \rightarrow e_g$
33 000	$t_{2g}^4 \rightarrow t_{2g}^3 e_g^{1e}$	38 900	$\pi \rightarrow e_g$
41000	$(\pi + \sigma) t_{1u} \rightarrow t_{2g}$		
^e – переход разрешен по спину			
Характеристики			
$Dq = 2450^a, 2700^b \text{ см}^{-1}$		$Dq = 2010 \text{ см}^{-1},$	
$B = 641^a 510^b \text{ см}^{-1}; C/B = 4,75^a, 4,90^b$		$B = 515 \text{ см}^{-1}; C/B = 5,00$	
$\xi = 3500^a, 3300^b \text{ см}^{-1}$		$\beta = 0,43$	

^a См. спектры Weiss L. C., et al. // Inorg. Chem. 1978. V. 17 (10). P. 2689 в Cs₂GeF₆, а также в работе.

^b Allen G. C., Al-Mobarak G., Warren K. D. // Inorg. Chem. 1972. V. 11 (4). P. 787.

^c Allen G. C., Warren K. D. // Inorg. Chem. 1969. V. 8 (4). P. 753.

^d В работе [c] наблюдалась колебательная прогрессия по связи Ni—F.

FeF₆³⁻ (в α-K₃FeF₆)		CoF₆²⁻ (в Cs₂CoF₆)*	
ν, см⁻¹	Отнесение	ν, см⁻¹	Отнесение
16 600	${}^6A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$	6400	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$
21 000	${}^6A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	10 300	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$
26 600	${}^6A_{2g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g$	17 300	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2A_{2g}$
29 800	${}^6A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	18 900	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$
32 000	${}^6A_{2g} \rightarrow {}^4E_g$	21 400	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$
		24 400	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$
		28 300	$\pi(t_{1u}) \rightarrow t_{2g}$
Характеристики			
$Dq = 1335 \text{ см}^{-1}$,		$Dq = 2030 \text{ см}^{-1}$,	
$B = 835 \text{ см}^{-1}$		$B = 635 \text{ см}^{-1}$	
$\mu_{\text{exptl}} = 6,0 \mu_B$		$\mu_{\text{exptl}} = 4,95$	

* См. Allen G. C., Warren K. D. // Inorg. Chem. 1969. V. 8 (9). P. 1902.

RuF₆³⁻ (в K₃RuF₆)*		RhF₆²⁻ (в Cs₂RhF₆)*	
ν, см⁻¹	Отнесение	ν, см⁻¹	Отнесение
10 000	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(\Gamma_8)$	<4000	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8)$
15 400	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(\Gamma_8)$	11 600	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$
20 000	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2A_{2g}; {}^2T_{1g}$	16 000	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$
26 500	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g, {}^2T_{1g}; {}^2T_{2g}$	19 200	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}; {}^2A_{2g}$
34 000	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}; {}^2E_g$	21 200	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}; {}^2E_g$
50 000	$\pi(t_{1u}) \rightarrow t_{2g}$	27 600	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}; {}^2T_{2g}; {}^2A_{1g}$
		32 800	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$
Характеристики			
$Dq = 2200 \text{ см}^{-1}$,		$Dq = 2050 \text{ см}^{-1}$,	
$B = 550 \text{ см}^{-1}; C/B = 4,75$		$B = 410 \text{ см}^{-1}; C/B = 4,90$	
$\xi = 1000 \text{ см}^{-1}$		$\xi = 1000 \text{ см}^{-1}$	

* См. Allen G. C., El-Sharkawy G., Warren K. D. // Inorg. Chem. 1973. V. 12 (10). P. 2231.

Cs₂KCuF₆*		Cs₂KAgF₆*	
ν, см⁻¹	Отнесение	ν, см⁻¹	Отнесение
9600	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$	6300	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$
14 100	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	12 900	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$
16 400	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$	18 400	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$

Cs₂KCuF₆ *		Cs₂KAgF₆ *	
20 400	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$	23 400	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$
29 500	$\pi \rightarrow e_g$	27 500	$\pi \rightarrow e_g$
37 200	$\pi \rightarrow e_g$	37 500	$\pi \rightarrow e_g$
Характеристики			
$Dq = 1410 \text{ см}^{-1}$,		$Dq = 1840 \text{ см}^{-1}$,	
$B_{35} = 641 \text{ см}^{-1}$		$B_{35} = 472 \text{ см}^{-1}$	
$B_{33} = 536 \text{ см}^{-1}$		$B_{33} = 375 \text{ см}^{-1}$	
$\beta_{35} = 0,55$; $\beta_{33} = 0,46$		$\beta_{35} = 0,61$; $\beta_{33} = 0,48$	
$\mu_{\text{exptl}} = 1,25 \mu_B$		$\mu_{\text{exptl}} = 1,7\text{—}1,9 \mu_B$	

* См. Allen G. C., Warren K. D. // Inorg. Chem. 1969. V. 8 (9). P. 1895.

RuF₆⁻ (в KRuF₆)*		RuF₆²⁻ (в K₂RuF₆)*	
$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{с}^{-1}$	Отнесение
9200	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g(\Gamma_8)$	<4000	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g} (\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3, \Gamma_5)$
10 100	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}(\Gamma_8)$	9800	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^1E_g$
15 700	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$	26 800	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3E_g, {}^3T_{1g}; {}^3T_{2g}$
26 400	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	31 000	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{1g}; {}^3A_{2g}$
32 000	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$	38 800	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$
40 000	$\pi \rightarrow t_{2g}$	48 000	$\pi \rightarrow t_{2g}$
Характеристики			
$Dq = 2600 \text{ см}^{-1}$,		$Dq = 2500 \text{ см}^{-1}$,	
$B = 425 \text{ см}^{-1}$; $C/B = 4,75$		$B = 500 \text{ см}^{-1}$; $C/B = 4,75$	
$\xi = 1000 \text{ см}^{-1}$		$\xi = 1000 \text{ см}^{-1}$	

* См. Allen G. C., El-Sharkawy G., Warren K. D. // Inorg. Chem. 1973. V. 12 (10). P. 2231.

OsF₆⁻ (в CsOsF₆)*		IrF₆⁻ (в CsIrF₆)*	
$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
8000	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g} (\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8)$	<4000	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g} (\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4)$
9170	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g(\Gamma_8)$	7400	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g} (\Gamma_5, \Gamma_3)$
10 300	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}(\Gamma_8)$	12 900	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}(\Gamma_5), {}^1E_g(\Gamma_3)$
10 810	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}(\Gamma_6)$	19 800	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g}(\Gamma_1)$
16 300	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g} (\Gamma_7)$	24 200	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^5E_g(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5)$

OsF₆⁻ (в CsOsF₆)*		IrF₆⁻ (в CsIrF₆)*	
18 200	$^4A_{2g} \rightarrow ^2T_{2g} (\Gamma_8)$	33 000	$^3T_{1g} \rightarrow t_{2g}^3 e_g$
37 500	$^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$	41 700	$^3T_{1g} \rightarrow t_{2g}^3 e_g (\pi \rightarrow t_{2g})$
41 700	$^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$		
Характеристики			
$Dq = 3500 \text{ см}^{-1}$,		$Dq = 2850 \text{ см}^{-1}$,	
$B = 410 \text{ см}^{-1}$; $C/B = 4,75$		$B = 360 \text{ см}^{-1}$; $C/B = 4,90$	
$\xi = 3200 \text{ см}^{-1}$		$\xi = 3400 \text{ см}^{-1}$	

* См. Allen G. C., El-Sharkawy G., Warren K. D. // Inorg. Chem. 1972. V. 11 (1). P. 51.

Расчетные параметры Рака В (в см⁻¹) и отношения C/B для фторидов

Allen G. C., Warren K. D. // Structure and Bonding. 1974. V. 19

	B			C/B		
	M²⁺	M³⁺	M⁴⁺	M²⁺	M³⁺	M⁴⁺
Ti	732					
V	750	867	954	4,31	4,43	
Cr	808	919	1012	4,40	4,50	4,55
Mn	866	977	1070	4,48	4,61	4,62
Fe	924	1035	1128	4,41	4,73	
Co	982	1093	1186	4,63	4,81	
Ni	1092*	1151	1244	4,71	4,89	
Cu	1098	1275*	1302			
Zn			1442			
Mo	567	631	687	717		4,4
Tc	595	659	706	745		4,6
Ru	623	687	734	773		4,75
Rh	651	715	762	801		4,90
Pd	678	743	790	829		5,0
Ag	707	771	818	857		5,0
Re	520	586	642	692	740	4,6
Os	554	621	677	727	775	4,75
Ir	589	656	712	762	809	4,90
Pr	624	691	746	797	844	5,0
Au						5,0

* Для M³⁺—M⁵⁺.

Оптические электроотрицательности ($\chi_{\text{опт}}$)

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
MF_6^{3-} *	2,22	2,25	2,39	2,65	2,91	3,01	3,06	3,23
			Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
MF_6^{3-} **			(1,7)		2,15 (2,05)	(2,3)		3,3
MF_6^{2-} **				(2,2)	2,5 (2,4)	2,65 (2,6)	2,7	
MF_6^- **					2,8			

* Allen G. C., et al. // Inorg. Chem. 1971. V. 10 (11). P. 2538.

** Allen G. C., et al. // Inorg. Chem. 1973. V. 12 (10). P. 2231.

	Os (IV)			Ir (IV)		
	$\nu_{\text{ПЗ, найд}} \times 1000 \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{ПЗ, корр}} \times 1000 \text{ см}^{-1}$	$\chi_{\text{опт}}$	$\nu_{\text{ПЗ, найд}} \times 1000 \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{ПЗ, корр}} \times 1000 \text{ см}^{-1}$	$\chi_{\text{опт}}$
F	50—55	44	2,43	47,8	41,6	2,51
Cl	26,3		2,38	19,6	14,4	2,52
Br	20,0		2,37			

* Allen G. C., et al. // Inorg. Chem. 1972. V. 11 (4). P. 787.

Порядок величин энергетических вкладов в гамильтониан (2.25)

	e^2/r_{ij}	V^*	$\xi(r)l_i s_i$
HS^{**} ,	10^4 см^{-1}	10^4 см^{-1}	10^2 см^{-1}
3d-серия элементов	$e^2/r_{ij} \geq V > \xi(r)l_i s_i$		
LS^{***} ,	$5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$	$3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$	10^2 см^{-1}
3d-серия элементов	$V > e^2/r_{ij} > \xi(r)l_i s_i$		
	10^3 см^{-1}	10^4 см^{-1}	10^3 см^{-1}
5d-серия элементов	$V > \xi(r)l_i s_i \geq e^2/r_{ij}$		
	$5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$	10^3 см^{-1}	$5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$
4f-серия элементов	$\xi(r)l_i s_i \geq e^2/r_{ij} > V$		

* Возмущение низкосимметричного КП составляет 10^2 — 10^3 см^{-1} (HS) или 10^3 см^{-1} (LS) (Драго Р. Физические методы в химии / пер. под ред. О. А. Реутова. М. : Мир, 1981. Т. 2. С. 140).

** HS — высокоспиновое состояние.

*** LS — низкоспиновое состояние.

Расчетные константы спин-орбитального взаимодействия (ξ , см⁻¹)

Bendix J., Brorson M., Schaeffer C. E. // Inorg. Chem. 1993. V. 32 (13). P. 2838

$d^n, n:$	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1	79	153	250	376	540	734	980	1271	1624
2	52	118	206	319	466	649	873		
	49								
3	44	89	169	274	408	578			
	20								
4		78	132	229	351	505	700	(863)	
5				178	315	464	656	888	1163
6					257	427	619	858	1139
7						356	533	749	1009
8							149	675	934
9							389	603	829
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
1	290	500	748	1034					
2	208	409	646	921					
3				810					
4				714					
5				480				2003	
6				182				1843	2316
7						932	1211	1690	
8								1556	1997
9							939	1416	1844
$d^n, n:$	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
1	641	1877	2643	3483	4398				
2	557	1370	2254	3093					
3				2686					
4									
5									
6									
7									
8									
9								3368	

Расчетные и экспериментальные значения магнитных моментов соединений Ln^{III}

$$\mu_{\text{эфф}} = g[J(J+1)]^{1/2}; \text{ где } g = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)}$$

Ln ^{III} :		Терм	μ _{эфф} , М. Б.	
			μ _{теор}	μ _{экспер}
Ce ^{III}	4f ¹ 5s5p ⁶	⁵ F _{5/2}	2,54	2,4
Pr ^{III}	4f ²	³ H ₄	3,58	3,5
Nd ^{III}	4f ³	⁴ I _{9/2}	3,62	3,5
Pm ^{III}	4f ⁴	⁵ I ₄	2,68	
Sm ^{III}	4f ⁵	⁶ H _{5/2}	0,84	1,5
Eu ^{III}	4f ⁶	⁷ F ₀	0	3,4
Gd ^{III}	4f ⁷	⁸ S _{7/2}	7,94	8,0
Tb ^{III}	4f ⁸	⁷ F ₆	9,72	9,5
Dy ^{III}	4f ⁹	⁶ H _{15/2}	10,63	
Ho ^{III}	4f ¹⁰	⁵ I ₈	10,60	10,4
Er ^{III}	4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	9,59	9,5
Tm ^{III}	4f ¹²	³ H ₆	7,57	7,3
Yb ^{III}	4f ¹³	² F _{7/2}	4,54	4,5

Список рекомендуемой литературы по методам исследования комплексных соединений

Общая литература

1. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1, 2 / А. Абрагам, Б. Блини ; ред. пер. С. А. Альтшуллер, Г. В. Скороцкий. — М. : Мир, 1973.
2. Альтшуллер, С. А. Электронный парамагнитный резонанс / С. А. Альтшуллер, В. М. Козырев. — М. : Наука, 1972.
3. Аналитическая химия металлов платиновой группы : сб. / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : УРСС, 2003.
4. Драго, Р. Физические методы в химии. Т. 1, 2 / пер. под ред. О. А. Реутова. — Р. Драго. — М. : Мир, 1981.
5. Керрингтон, А. Магнитный резонанс и его применение в химии / А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан ; пер. под ред. А. Н. Ермакова. — М. : Мир, 1970.
6. Ливер, Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т. 1, 2 / пер. под ред. А. Ю. Цивадзе. — М. : Мир, 1987.
7. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. — М. : Мир, 1991.
8. Основы аналитической химии / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Высшая школа, 2002.
9. Ракитин, Ю. В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений / Ю. В. Ракитин, Г. М. Ларин, В. В. Минин. — М. : Наука, 1993.
10. Стенсел, Дж. Спектроскопия комбинационного рассеяния в катализе / Дж. Стенсел. — М. : Мир, 1994.
11. Суздалев, И. П. Гамма-резонансная спектроскопия белков и модельных соединений / И. П. Суздалев. — М. : Наука, 1988.
12. EMR of Paramagnetic Molecule / L. J. Berliner, J. Reuben (Eds.). — Vol. 13. — Plenum Press, New York, 1993.
13. Guetlich, P. Moessbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry / P. Guetlich, R. Link, A. Trautwein. — Moessbauer Springer, Heidelberg, 1978.
14. Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy / E. I. Solomon, A. B. P. Lever (Eds.). — Wiley, New York, 1999.

15. Lippard, S. J. Principles of Bioinorganic Chemistry / S. J. Lippard, J. M. Berg. — University Science Books, Mill Valley, CA, 1994.

16. Moessbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry / G. J. Long (Ed.), vols. 1—3. — Plenum Press, New York, 1984—1989.

17. Physical Methods in Bioinorganic Chemistry / L. Que Jr. (Ed.), University Science Books, Sausalito, CA, 2000.

Методы расчета констант устойчивости

1. Бабко, А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах / А. К. Бабко. — М. : ОНТИ, 1955.

2. Евсеев, А. М. // А. М. Евсеев, Л. С. Николаева, Ю. А. Кирьянов. — Журн. физ. химии. — 1988. — Т. 62. — С. 1153

3. Компьютерная база данных «Stability Constants Database», см. Информ. центр Химического факультета МГУ (2004), info@chemnet.chem.msu.su.

4. Миронов, В. Е. Константы устойчивости внешнесферных комплексов в растворах / В. Е. Миронов, Е. Д. Исаев. — Красноярск : Изд-во Красноярского университета, 1983.

5. Шлефер, Г. Комплексообразование в растворах / Г. Шлефер. — Л. : Химия, 1964.

Константы устойчивости

В работе И. Е. Светловой (канд. дисс., М. : МГУ, 1988; при исследовании комплексообразования применялось потенциометрическое титрование) общий подход, использовавшийся при расчете констант устойчивости, описывается следующим образом.

Математическая модель строится на основе закона действующих масс в сочетании с уравнениями материального баланса. Кривую потенциометрического титрования описывают системой следующих нелинейных уравнений:

$$f_i = c_i^\circ - \sum_{j=1}^N a_{ij} \beta_j \prod_{i=1}^K x_i a_{ij} = 0,$$

где K — число основных компонентов, из которых строятся все комплексные (молекулярные) формы, присутствующие в растворе; c_i° — общая концентрация i -го компонента в растворе; x_i — равновесная концентрация i -го компонента; a_{ij} — стехиометрический коэффициент; соответствующий i -му компоненту в j -м комплексе, β_j — константа образования j -го комплекса; N — общее число комплексных (молекулярных) форм в растворе.

Решение системы уравнений проводят методом Ньютона — Рафсона с использованием t -параметра, что обеспечивает сходимость итерационной процедуры при численном решении системы независимо от начального приближения. Решением при некоторых заданных значениях констант β_j являются равновесные концентрации x_i .

Равновесная концентрация i -го компонента — отклик $[x_i] = \eta(\vec{\beta}, \vec{c})$, где $\vec{\beta}$ — вектор заданных значений $K_{уст}$ комплексов; предполагаемых в растворе; \vec{c} — вектор независимых переменных (общие концентрации ионов водорода, лигандов и металлов). Расчетные значения \tilde{x}_i отличаются от измеренных по ходу потенциометрического титрования на величину ϵ , поскольку заданные приближения для $K_{уст}$ отличаются от их истинных значений:

$$[x_i]_{измер} : -\eta(\vec{\beta}, \vec{c}) = \epsilon.$$

Оценку констант образования комплексов получают, минимизируя сумму квадратов невязок:

$$\Phi = s^2 = \sum_{i=1}^M W_i ([x_i]_{измер} - \eta(\vec{\beta}, \vec{c}))^2 = \min,$$

где W_i — вес каждой точки; M — число точек.

Сумма квадратичных отклонений рассчитанных значений функции отклика от экспериментальных является мерой качества модели.

На каждом этапе последовательного усложнения модели решается прямая задача расчета равновесных концентраций компонентов в каждой точке титрования и обратная задача — минимизацией функционала Φ . Получают оценки констант устойчивости комплексов, включенных в модель.

Обычно неизвестны не только константы образования комплексов, но и не установлен набор комплексных (молекулярных) форм, участвующих в равновесии. Поэтому задачей математического моделирования является проведение расчетов с целью оценки констант β_i и подбора соответствующих комплексных форм, т. е. поиск модели, адекватно описывающей экспериментальные данные. Адекватность модели проверяли по критерию Фишера

$$F = \frac{s^2}{s^2\{pH\}} = \frac{s^2\{\beta\} / M - N}{s^2\{pH\}},$$

где s^2 — дисперсия адекватности; N — число оцениваемых параметров; $s^2\{pH\}$ — дисперсия воспроизводимости, определенная для каждой серии экспериментов по формуле

$$s^2\{pH\} = \frac{\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^n (pH_{ij}, pH)^2}{M(n-1)},$$

где M — число опытов; n — число параллельных определений.

Если полученная математическая модель адекватно описывает данные эксперимента ($F_{расч} < F_{табл}$), гипотеза о равновесном соста-

ве комплексных форм и полученные оценки констант принимаются, в противном случае – продолжается перебор гипотез.

Поиск адекватной модели равновесной системы неизвестного молекулярного состава проводят по программе AUTOEQUIL, упоминавшейся в теме 7.

Все возможные комплексные (молекулярные) формы задаются расширенной стехиометрической компонентной матрицей $||A||$ с максимальным числом строк L_{\max} .

Автоматизированное исследование набора молекулярных (комплексных) форм начинают с некоторой стартовой модели, содержащей $L_0 < L_{\max}$ молекулярных форм и N_0 неизвестных констант равновесия. Решением обратной задачи расчета констант равновесия считается минимальное значение остаточной суммы квадратов. Оставшиеся «свободные комплексы» ($L_{\text{своб}} = L_{\max} - L_0$) подвергают испытаниям на их значимость.

Алгоритм ранжирования состоит в следующем:

- всем «свободным комплексам» приписываются одинаковые значения равновесных концентраций в M точках, составляющие определенный процент от начальной концентрации некоторого компонента (например, лиганда);
- в стартовую модель поочередно вводится каждый из «свободных комплексов» и рассчитывается константа комплексообразования, усредненная по всем точкам β_j ;
- поочередно определяется «предполагаемая ошибка» константы комплексообразования σ_j для каждого из «свободных комплексов»;
- производится упорядочивание «свободных комплексов» (номеров строк матрицы $||A||$) по возрастанию «предполагаемой ошибки».

После ранжирования проводили последовательное исследование комплексов на их значимость в соответствии с рангом. Основным статистическим фильтром значимых химических форм служит минимальное значение суммы квадратичных отклонений. Каждый «свободный комплекс» поочередно включается в модель, и оценивается его значимость по величине вклада в критерий $s^2(\bar{\beta})$:

$$\bar{s} = \frac{s^2(\bar{\beta}_{N_0})}{s^2(\bar{\beta}_{N_0+1})}.$$

Если \bar{s} больше некоторого порогового уровня значимости ϵ , то комплекс включается в модель, в противном случае комплекс исключается. После включения значимого комплекса в модель проводится решение обратной задачи по уточнению оценок констант устойчивости $N_0 + 1$ всех комплексов. Заключительным этапом исследования модели $N_0 + 1$ комплексов является дополнительная

проверка значимости включенных в модель комплексных (молекулярных) форм по величине их равновесной концентрации. Если максимальное значение равновесной концентрации j -го комплекса меньше заданного порогового значения, то данный комплекс исключается из модели. Такой эффект исчезновения «старого» комплекса возможен, когда вновь включенный комплекс лучше описывает уже выявленное ранее химическое взаимодействие компонентов.

Построенная модель из $N_0 + 1$ комплексов принимается за стартовую и автоматизированный перебор испытываемых молекулярных форм повторяется. Исследование свободных комплексов прекращается, когда построена адекватная модель равновесий.

Замечание. Необходимо подчеркнуть, что имеющиеся в литературе константы устойчивости не всегда надежны, многие из них измерялись несколько раз и возникает проблема выбора численных значений констант. Такая работа в рамках ИЮПАК проводится. Результатом ее является банк данных 1989 года, размещенный в интернете. Ряд авторов полагает, что полная стандартизация констант устойчивости экспериментальным путем требует огромной затраты времени и ресурсов, с чем нельзя не согласиться. Поэтому важное значение имеет рассмотрение закономерностей между константами и избранными параметрами, как для проверки надежности известных значений, так и для прогнозирования свойств комплексов. Для ряда наиболее распространенных лигандов этот подход нашел отражение в серии ИЮПАК «Критическая оценка констант равновесия».

В настоящем курсе эти вопросы не затрагиваются.

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

Киселев Юрий Михайлович

ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебник и практикум для вузов

Формат 70×100¹/₁₆.
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 57,96.

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru