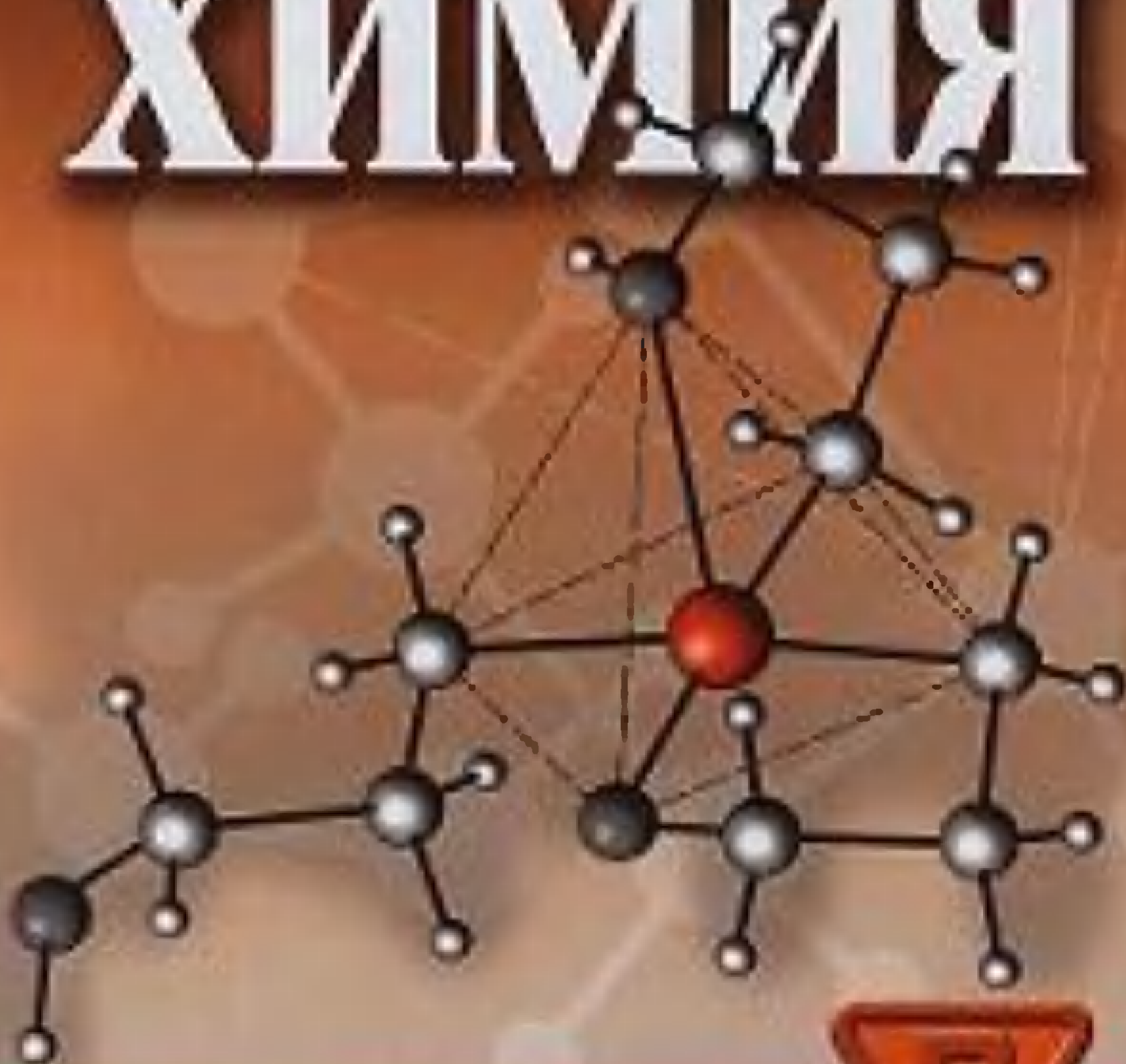


В. В. СКОПЕНКО, А. Ю. ЦИВАДЗЕ,
Л. И. САВРАНСКИЙ, А. Д. ГАРНОВСКИЙ

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ



УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ для вузов



**В. В. СКОПЕНКО, А. Ю. ЦИВАДЗЕ,
Л. И. САВРАНСКИЙ, А. Д. ГАРНОВСКИЙ**

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

**Допущено Учебно-методическим объединением
по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по специальности 020101.65 - «Химия»**



**МОСКВА
ИКЦ «АКАДЕМКНИГА»
2007**

УДК 54
ББК 24.12+24.237
С 44

Рецензенты:

академик *В.И. Минкин*
(директор НИИ физической и органической химии
Ростовского государственного университета)
профессор, доктор химических наук *А.В. Шевельков*
(химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова)

Скопенко В.В.

Координационная химия : учеб. пособие / В.В. Скопенко, А.Ю. Цивадзе, Л.И. Савранский, А.Д. Гарновский. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. — 487 с.: ил.

ISBN 978-5-94628-287-1

На современном уровне изложены основы химии координационных соединений, описан синтез, методы исследования, пространственное и электронное строение этих соединений, а также традиционные и современные области их применения. Рассмотрены различные аспекты химии координационных соединений: комплексообразование, реакционная способность, устойчивость.

Книга предназначена для студентов, аспирантов и преподавателей вузов, а также научных работников и инженеров.

At modern level the bases of chemistry of coordination compounds are stated, their synthesis, methods of research, a spatial and electronic structure of these compounds, and also traditional and modern areas of their application are described. Various aspects of chemistry of coordination compounds are considered: complex formation ability, reactivity and stability.

The book is intended for students, post-graduate students and high schools lecturers, and also scientific and engineering workers.

ISBN 978-5-94628-287-1

© В.В. Скопенко, А.Ю. Цивадзе,
Л.И. Савранский,
А.Д. Гарновский, 2007
© ИКЦ «Академкнига», 2007

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	6
ВВЕДЕНИЕ	9
Глава 1. КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ — ОБЩИЙ РАЗДЕЛ ХИМИИ	10
1.1. Три этапа становления координационной химии	10
1.2. Основные понятия и определения	29
1.3. Номенклатура комплексов и координационных соединений	39
Контрольные вопросы и задания	43
Литература к главе 1	43
Глава 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СИСТЕМАТИКА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ	45
2.1. Реакции и методы синтеза координационных соединений	45
2.2. Правила превращений координационных соединений	63
2.3. Взаимное влияние координированных групп	65
2.4. Систематика координационных соединений	70
2.4.1. Одноядерные соединения с положительной степенью окисления центрального атома	74
2.4.2. Полиядерные соединения	76
2.4.3. Соединения со связями металл—металл	85
2.4.4. Циклические соединения	87
2.4.5. π -Комплексы	94
2.4.6. Координационные соединения, в которых лигандами являются молекулы O_2 , N_2 , H_2	97
2.4.7. Соединения с нулевой и отрицательной степенью окисления центрального атома	99
2.4.8. Соединения с анионом как центром координации	101
2.5. Супрамолекулярные координационные соединения	104
2.5.1. Координационные олигомеры	109
2.5.2. Геликаты	122
2.5.3. Топологически связанные соединения	122
2.5.4. Дендримеры	126
2.5.5. Координационные полимеры	136
2.5.6. Жидкие кристаллы	140
2.5.7. Мономолекулярные и многослойные пленки	146
2.5.8. Координационные соединения на поверхности твердых тел	149
Контрольные вопросы и задания	158
Литература к главе 2	160
Глава 3. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ	162
3.1. Пространственная интерпретация координационных чисел	164
3.2. Изомерия	174
3.3. Методы исследования пространственного строения координационных соединений	179
3.3.1. Экспериментальные методы определения пространственного строения координационных соединений	180

3.3.2. Теоретические методы исследования пространственного строения координационных соединений	187
3.4. Электронное строение координационных соединений	193
3.4.1. Основные понятия, характеризующие строение координационных соединений	194
3.4.2. Свойства координационных соединений в приближении теории кристаллического поля	209
3.4.3. Свойства координационных соединений в приближении методов ССП ХФР и ТФП	226
3.4.4. Вибронные взаимодействия. Эффект Яна—Теллера	240
3.4.5. Релятивистские эффекты в комплексах тяжелых элементов	244
3.4.6. Принципы изоэлектронной и изолобальной аналогий	249
3.4.7. Магнитные свойства координационных соединений. Молекулярные магниты	251
3.4.8. Методы исследования электронного строения координационных соединений	266
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	305
<i>Литература к главе 3</i>	307
Глава 4. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ	308
4.1. Обмен молекул растворителя в сольватоконплексах	310
4.2. Образование комплексов в растворах	318
4.2.1. Замещение молекул растворителя во внутренней сфере монодентатными лигандами	318
4.2.2. Замещение молекул растворителя во внутренней сфере полидентатными лигандами	324
4.2.3. Влияние кислотности растворов на реакции комплексообразования	331
4.3. Взаимное влияние лигандов на скорости реакций комплексообразования	335
4.4. Реакции окисления-восстановления	336
4.4.1. Реакции окисления-восстановления с переносом электронов	337
4.4.2. Реакции окисления-восстановления с переносом атомов	340
4.4.3. Обзор экспериментальных данных по кинетике реакций окисления-восстановления	340
4.5. Металлокомплексный катализ	342
4.5.1. Реакции и механизмы металлокомплексного катализа	348
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	356
<i>Литература к главе 4</i>	357
Глава 5. ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ	358
5.1. Определение основных понятий	359
5.1.1. Некоторые свойства комплексообразующих систем	359
5.1.2. Определение состава комплексов в растворе	360
5.1.3. Диссоциация комплексов в растворе	363
5.2. Термодинамическая характеристика реакций образования и превращения комплексов в гомогенных системах	365
5.3. Реакции самосборки	378
5.4. Химические формы металлов в водных растворах. Протонированные комплексы	380
5.5. Влияние центральных атомов на свойства комплексов	386
5.6. Влияние состава и строения лигандов на свойства комплексов	392
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	407
<i>Литература к главе 5</i>	408

Глава 6. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ	408
6.1. Гомогенные системы	409
6.1.1. Влияние электролитов на реакции в растворах	409
6.1.2. Влияние растворителей на реакции комплексообразования	418
6.2. Реакции комплексообразования в гетерогенных системах	432
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	438
<i>Литература к главе 6</i>	439
Глава 7. ПРИМЕНЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ	440
7.1. Химический анализ	440
7.2. Получение и разделение близких по свойствам редких металлов	442
7.3. Координационные соединения в органическом синтезе и каталитических реакциях	447
7.4. Координационные соединения в живых организмах	448
7.5. Координационные соединения в новых технологиях.....	450
7.5.1. Фотохимические процессы и молекулярные приборы	451
7.5.2. Сенсоры	458
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	464
<i>Литература к главе 7</i>	465
Приложение 1. СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ	466
Приложение 2. НАЗВАНИЯ РАСПРОСТРАНЕННЫХ ЛИГАНДОВ	467
Приложение 3. ЖУРНАЛЫ, ПУБЛИКУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ПО КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ	471
ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА	476
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	485

ПРЕДИСЛОВИЕ

Координационная химия стала в настоящее время важнейшим разделом химии. Представления о координационной химии только как о разделе неорганической химии устарели. Современная координационная химия рассматривает также проблемы, традиционно относившиеся к органической и металлоорганической химии. Она во многом способствует пониманию строения биокоординационных соединений и свойств биологических процессов с участием комплексных соединений металлов. Ее принципы лежат в основе дизайна супрамолекулярных структур и синтеза полифункциональных материалов, находящихся все большее применение в промышленности.

Координационная химия существенно расширила представления о таких общехимических понятиях, как *химическая связь, стереохимия и стереодинамика, изомерия, таутомерия, молекулярный дизайн, катализ, координационные полимеры, активные центры гемовых и негемовых металлопротеинов.*

В связи с этим строение и свойства координационных соединений и химические процессы с их участием представлены в многочисленных монографиях, обзорных и оригинальных статьях, публикуемых национальными академиями и химическими обществами всего мира.

По координационной химии проведены 37 международных конференций (ИССС) в разных регионах и городах мира и 23 Чугаевские конференции в СССР и России, Украине, Молдавии. Их предметами в последнее время (например, в 2004 г., Мерида—Юкатан, Мексика) были координационная химия *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов, био-неорганическая химия, нано- и супрамолекулярная химия, катализ, функциональные материалы и механизмы реакций с участием металлокомплексов.

Эти проблемы (в сочетании с классическими представлениями) освещены в настоящем учебном пособии, что делает его полезным не только для обучения студентов химических факультетов университетов, но и для повышения квалификации работников научных учреждений высшей школы и академий наук.

В данном издании использованы материалы учебников: В.В. Скопенко, Л.И. Савранский «Координаційна хімія» (Київ: «Либідь», 2004 г.), Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе «Неорганическая химия» (М.: Химия, 2001 г.), «Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов: в 2-х т. / Под ред. А.Ф. Воробьева» (М.: ИКЦ «Академкнига», 2004, 2006) и монографий: А.Д. Гарновский, И.С. Васильченко, Д.А. Гарновский «Современные аспекты синтеза координационных соединений. Основные лиганды и методы» (Ростов-на-Дону: Изд. Лабор. перспект. образования, 2000 г.), «Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry» (Eds. A.D. Garnovskii, B.I. Kharisov. New York-Basel: Marcel Dekker, 2003).

Книга рекомендована Научно-методическим советом по химии Министерства образования и науки Российской Федерации (председатель Совета — академик РАН П.Д. Саркисов) в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Химия».

Авторы выражают свою благодарность Е.И. Хрущевой за помощь в подготовке рукописи. Все пожелания и замечания будут приняты с признательностью и благодарностью. (Киев-33, ул. Владимирская 64, Университет им. Т. Шевченко, Скопенко Виктор Васильевичу.)

В.В. Скопенко
А.Ю. Цивадзе
Л.И. Савранский
А.Д. Гарновский

ВВЕДЕНИЕ

Только с появлением теории Вернера химия комплексных соединений утратила характер лабиринта или темного леса, в котором исследователь рисковал заблудиться. Ныне в этом лесу проложены мировые дороги.

Л.А. Чугаев

Со времени определения основных понятий координационной химии прошло более ста лет. Научное направление в химии, предметом которого стало изучение «молекулярных» соединений (в то время преимущественно неорганических: $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$, $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{CoNO}_2\text{Cl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ и др.), состав которых не соответствовал валентностям элементов, прошло большой эволюционный путь.

Содержание понятий *координация* и *координационная связь* дополнялось и изменялось вместе с открытием координационных соединений новых типов.

Ионная и донорно-акцепторная модели частично объяснили образование и свойства ацидокомплексов и аминных соединений, синтезированных одними из первых. Однако эти модели оказались непригодными для понимания высокой стабильности и свойств синтезированных позднее карбониллов, соединений металлов с аренами, алкенами, алкинами и многих других координационных соединений металлов с нулевой степенью окисления. Для объяснения свойств этих соединений была разработана модель *π -дативной связи*.

Полярность координационных соединений может быть разной. Например, ацидокомплексы в твердой фазе, как правило, образуют ионные кристаллы, имеющие высокие температуры плавления, часто растворяющиеся в воде и не растворяющиеся в неполярных растворителях. Хелаты, внутрикомплексные соединения, например β -дикетонаты многих металлов, наоборот, растворяются в неполярных растворителях и без разложения перегоняются при сравнительно низких температурах.

Энергии образования координационных соединений могут отличаться на два порядка, охватывая весь диапазон значений энергий образования химических соединений.

Открытие *кластеров*, содержащих (в отличие от вернеровских комплексов с одним центральным атомом во внутренней сфере) несколько атомов металла, связанных между собой часто прочнее, чем в металлической фазе, потребовало переосмысления ключевого понятия координационной химии — *центральный атом*.

Синтез разнообразных *политопных*, *макроциклических* и *полимакроциклических лигандов* и координационных соединений на их основе: *геликатов*, *дендримеров*, *координационных полимеров*, соединений типа *хозяин—гость* и соединений с топологически связанными молекулами (*катенаны*, *ротаксаны*, *узлы*) сделал возможным дизайн высокоэффективных катализаторов и сенсоров, использующих *распознавание* субстрата подобно тому, как это происходит в живых орга-

низмах. Успешно осуществляется дизайн соединений с заданными магнитными, оптическими или электрическими свойствами. На основе координационных соединений металлов с органическими лигандами разработаны методы дизайна и синтеза пористых гибридных материалов с требуемыми размерами пор и химическими свойствами поверхности.

Супрамолекулярная координационная химия, изучающая методы синтеза и свойства гигантских соединений, содержащих иногда несколько сотен центров координации и достигающих размеров в десятки нанометров, стала одним из основных научных направлений дизайна и синтеза материалов новой техники: молекулярной электроники, сенсорных технологий, медицинской химии и др.

Координационная химия сегодня — это самостоятельный раздел химии, имеющий множество научных направлений. Она рассматривает проблемы, традиционно относившиеся как к неорганической, так и к органической химии. Общим в этих направлениях является исследование свойств и образования координационных соединений — *соединений, состав которых не обусловлен непосредственно валентностью образующих их атомов.*

Так, координационная химия металлокомплексных катализаторов — это огромный раздел современной химии, необходимый для развития технологий производства органических и неорганических веществ. Синтез многих функциональных материалов: сорбентов, элементов молекулярной электроники и нелинейной оптики, лекарств (и других биологически активных веществ) — задачи, решаемые современной координационной химией.

Несмотря на большое разнообразие состава, строения и свойств координационных соединений, координационная химия изучает их, используя единую систему понятий и закономерностей.

Книга состоит из 7 глав.

Первая глава посвящена историческому развитию координационной химии — трем этапам ее становления, описанию основных разделов и определений, номенклатуре комплексов и координационных соединений. Дано описание новой номенклатуры координационных соединений, предложенной Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC).

Во второй главе представлена систематизация координационных соединений, которая охватывает все виды комплексов от традиционных моноядерных до кластеров и супрамолекулярных ансамблей, являющихся объектами современных научных исследований. Описаны различные методы их синтеза и синтез отдельных соединений.

Строению координационных соединений посвящена обширная третья глава книги. Она состоит из двух взаимосвязанных разделов, посвященных детальному рассмотрению вопросов пространственного и электронного строения координационных соединений. Описаны как экспериментальные (в основном дифракционные), так и теоретические (на основе квантовой механики) методы исследования пространственного строения различных типов координационных соединений. На разнообразных примерах показана взаимосвязь строение—свойство.

В четвертой—шестой главах рассмотрены разные аспекты химии координационных соединений — комплексообразование, реакционная способность и устойчивость этих соединений. Обсуждаются типы реакций комплексообразования.

зования, их особенности, кинетика, механизм. Наряду с традиционными реакциями, например, реакциями лигандного обмена и др., рассмотрены также реакции на поверхности твердых тел.

В седьмой главе широко описаны области применения координационных соединений. Координационные соединения, благодаря их специфическим свойствам, традиционно используют в химическом анализе, в том числе, хроматографическом и электрохимическом, для разделения химических элементов и получения сверхчистых металлов. Здесь же представлены и современные сферы приложения — биохимические, материаловедческие, включая создание новых медицинских препаратов, разработку сенсоров и технологий нанесения покрытий. Эта глава отражает прикладной аспект химии координационных соединений.

В конце каждой главы приведена рекомендуемая для изучения данной темы литература. Книга снабжена предметным указателем, приложениями, включающими список наиболее распространенных лигандов и список журналов, публикующих материалы по координационной химии, а также списком дополнительной литературы.

1

ГЛАВА

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ — ОБЩИЙ РАЗДЕЛ ХИМИИ

Считается, что первым координационным соединением был трихлорид гексааммиаката кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, синтезированный в 1798 г. Вместе с тем с 1704 г. известно «необычное» соединение $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которое долгое время рассматривалось как двойная соль $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$. В течение XVIII—XIX вв. было синтезировано большое количество подобных «молекулярных» соединений (образованных соединениями, которые могли существовать самостоятельно и состав которых не определялся валентностью образовавших его элементов). Среди них выделим: аммиакаты общей формулы $\text{MA}_m \cdot n\text{NH}_3$ ($[\text{M}(\text{NH}_3)_n]\text{A}_m$), где А — анионы, особенно хлориды; кристаллогидраты $\text{MA}_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]\text{A}_m$); цианиды $\text{M}(\text{CN})_m \cdot \text{M}'(\text{CN})_n$, или $\text{M}'[\text{M}(\text{CN})_{m+n}]$, и другие двойные соли. Следует выделить также соль Цейзе (W.C. Zeise, 1827 г.) $\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$, или $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$, — первое синтезированное соединение, содержащее не только хлоридные анионы, но и ненасыщенный углеводород — этилен.

«Молекулярные» соединения, состав которых обусловлен не только валентностью элементов, позже стали называть комплексными или координационными.

Эти соединения стали предметом изучения нового научного направления, названного *координационной химией* или *химией координационных (комплексных) соединений*.

1.1. ТРИ ЭТАПА СТАНОВЛЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Время становления координационной химии как предмета связывают с известной публикацией (1893 г.) швейцарского химика А. Вернера, в которой состав многочисленных «молекулярных» соединений металлов и их свойства были объяснены на основе новой стереохимической концепции и новых ключевых понятий: *центральный атом*, *внутренняя* и *внешняя координационные сферы*, *координационное число* и *координационный полиэдр*.

Теория Вернера объяснила особенности строения координационных соединений и показала целесообразность их выделения в отдельную группу.

Таким образом, время становления координационной химии как самостоятельного раздела химии, предметом которого являются координационные соединения, отсчитывают от публикации А. Вернером основных положений его теории в 1893 г.

Первый этап становления координационной химии — это определение основных понятий, описывающих состав, свойства и строение координационных соединений, и становление координационной химии как самостоятельного раздела химии.

В 1889 г. А. Вернер по окончании учебы в Федеральной технической высшей школе в Цюрихе получил диплом специалиста по технической химии и вместе с профессором Хантчем начал проводить научные исследования по стереохимии азотсодержащих органических соединений. В 1890 г. он получил научную степень, защитив в Цюрихском университете диссертацию о пространственном расположении атомов азота в молекулах азотсодержащих соединений. В 1895 г. он стал профессором химии Цюрихского университета и читал курс органической, а с 1902 г. — и неорганической химии.

Начало научного творчества А. Вернера совпадает со становлением теории строения органических соединений. В частности, значительным явлением в химии стали гипотезы, независимо сформулированные в 1874 г. Ле Белем и Я.Х. Вант-Гоффом, о тетраэдрическом расположении четырех атомов или радикалов, присоединенных к атому углерода. А. Вернер уже в своей диссертации попытался обобщить эту стереохимическую гипотезу на азотсодержащие соединения.

А. Вернеру, введшему ряд новых понятий (центральный атом, внутренняя и внешняя координационные сферы, координационное число, координационный многогранник), удалось систематизировать огромный экспериментальный материал о составе и строении неорганических «молекулярных» соединений, объяснить строение пространственных и оптических изомеров. В 1893 г. А. Вернер, 27-летний приват-доцент Цюрихского политехникума, опубликовал в одном из авторитетнейших в то время химических журналов «*Zeitschrift für anorganische Chemie*» статью «Дополнительные данные о строении неорганических соединений», ставшую краеугольным камнем современной координационной химии. Доказательством верности координационной теории послужил синтез предсказываемых теорией пространственных изомеров и, особенно, синтез и разделение оптически активных изомеров.

В 1913 г. А. Вернеру за эти исследования была присуждена Нобелевская премия по химии.



Альфред Вернер
(12.12.1866—15.11.1919)

В XX в. координационная химия начала интенсивно развиваться. Координационные соединения стали находить применение в разных областях науки и техники.

Изучение реакций комплексообразования в водных и неводных растворах и определение констант устойчивости комплексов стало научной основой методов выделения и разделения близких по свойствам металлов в гидрометаллургии, препаративной и аналитической химии. Сегодня существует большая база данных по константам равновесия реакций комплексообразования, позволяющая как оптимизировать выход продуктов в технологических процессах, так и получить представление о распределении химических форм элементов (комплексов) в жидких средах.

Зная, например, в каких формах находятся элементы, в частности, токсичные, в природных водах и учитывая усвояемость разных химических форм растениями и животными, можно создать математические модели миграции элементов в окружающей среде и оценить ее экологическое состояние. Также знание распределения элементов в виде разных химических форм в крови и других биологических средах дает возможность диагностировать и лечить заболевания.

Исследование пространственного строения координационных соединений в кристаллическом виде и растворах современными методами полностью подтвердило основные положения теории А. Вернера. Классификация соединений с применением вернеровских понятий *координационное число* и *координационный многогранник* как общих понятий, оказалась продуктивной не только для соединений металлов. Например, общая современная классификация соединений фосфора основана на его координационном числе. Также строение и свойства анионов элементоокислородных кислот EO_4^{n-} наиболее полно отражается при рассмотрении их в виде соответствующих тетраэдрических комплексов: $[\text{E(V)O}_4]^{3-}$, $[\text{E(VI)O}_4]^{2-}$, $[\text{E(VII)O}_4]^-$ ($\text{E(V)} = \text{V, Nb, P, As}$; $\text{E(VI)} = \text{Mo, W, S, Se}$; $\text{E(VII)} = \text{Mn, Re, Cl, I}$). Равенство длин связей E—O в соединениях $[\text{EO}_4]^{n-}$ не позволяет однозначно представить их строение и свойства с помощью валентных штрихов, как в насыщенных углеводородах. В то же время представление их строения как координационных соединений с координационным числом четыре и координационным полиэдром в виде тетраэдра определяет схожесть многих их свойств и строения.

Революционные на рубеже XIX—XX вв. воззрения А. Вернера имели не только сторонников, но и противников. Российский химик Л.А. Чугаев был одним из активных сторонников теории А. Вернера, сделавшим много для ее становления и развития. Воспитанная им школа химиков-комплексников не только стимулировала развитие координационной химии в России и СССР, но и сделала много открытий мирового значения. Исследования свойств комплексов металлов с бидентатными диаминовыми лигандами позволило Л.А. Чугаеву сформулировать правило циклов (1906 г.), определяющее большую стабильность пяти- и шестичленных циклов, в сравнении с циклами меньших или больших размеров.

Важным шагом в развитии и обобщении вернеровской теории стало открытие И.И. Черняевым *трансвлияния* (1926 г.) — наиболее сильного проявления взаимного влияния лигандов, расположенных в *транс*-положении в плоско-квадратных комплексах платины(II).

Значительное развитие вернеровская теория получила благодаря использованию квантовохимических методов исследования структуры и свойств координационных соединений. Анализ свойств комплексов с различными координационными числами и формами координационных многогранников с применением теории кристаллического поля (60—70-е годы XX в.) позволил систематизировать свойства комплексов в зависимости от их пространственного строения. Получило объяснение немонокотонное изменение относительной устойчивости комплексов переходных металлов в зависимости от электронной конфигурации центрального атома (иона). Значительно углубилось понимание природы электронных спектров соединений переходных металлов и спектров ЭПР, что позволило этим видам спектроскопии стать мощными методами исследования строения таких соединений. Исследования проявлений эффекта Яна—Теллера в координационных соединениях позволило понять, почему отсутствует правильное октаэдрическое окружение лигандов в комплексах Cu(II) и других элементов, основное состояние которых является вырожденным.

Таким образом, вернеровская теория координационных соединений получила подтверждение и развитие в последующих более чем вековых иссле-

Л.А. Чугаев после окончания Московского университета (МГУ) в 1895 г. заведовал химическим отделением Бактериологического института МГУ (1904—1908 гг.), был профессором Имперского технического училища (1904—1908 гг., Москва), петербургских Технологического института (1909—1922 гг.) и Университета (1914—1922 гг.). Основатель и директор Института по изучению платины и других благородных металлов (институт вошел в 1934 г. в состав Института общей и неорганической химии АН СССР — в настоящее время Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук).

Выдающиеся заслуги этого ученого в области координационной химии связаны с признанием, активной популяризацией и развитием координационной теории А. Вернера (в конце XIX и в начале XX вв. у нее было немало врагов), открытием правила циклов (о наибольшей устойчивости пяти- и шестичленных металлоциклов), широким использованием органических N, P, O, S-донорных лигандов (а также C-изонитрилов, первых карбенов), синтезом оптически активных металлокомплексов, широким использованием для получения комплексных соединений электрохимического синтеза.

Эти заслуги имеют мировое признание. В год столетнего юбилея Л.А. Чугаева (1973 г.) в Москве была проведена самая крупная в области координационной химии V Международная конференция ИССС, ему посвящены ряд вышедших за рубежом монографий и обзоров, его именем названы систематически проводящаяся отечественная конференция по координационной химии и премия Российской академии наук за выдающиеся достижения в этой области химической науки.

Л.А. Чугаев в 1927 г. (посмертно) был удостоен высшей отечественной награды — Ленинской премии.



Лев Александрович Чугаев
(04.10.1873—23.09.1922)

дованиях и остается фундаментом для развития координационной химии в наши дни.

Со временем на границе координационной и элементоорганической химии возникла химия соединений металлов с лигандами, являющимися ароматическими или ненасыщенными (алкенами, алкинами) органическими соединениями. К ним относятся соль Цейзе $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ (1827 г.) и дибензолхром $[Cr(C_6H_6)_2]$ (1919 г.). Однако особенности строения и свойств таких соединений были установлены лишь во второй половине XX в. Исследование их строения показало, что в отличие от лигандов вернеровских соединений, ненасыщенные и ароматические лиганды связываются с центральным атомом не отдельными атомами лигандов (донорными атомами), а определенным фрагментом молекулы, содержащим двойную, тройную или ароматические связи.

В упомянутой соли Цейзе этилен, заместивший хлор в тетрахлоороплатина(II)-ионе, расположен так, что оба атома углерода равноудалены от платины, а линия связи C—C, расположена перпендикулярно линии, соединяющей атом платины и середину связи C—C. В дибензолхроме $[Cr(C_6H_6)_2]$ и ферроцене $[Fe(C_5H_5)_2]$ атомы металла расположены в центре полости, образуемой двумя параллельно расположенными плоскими молекулами бензола или анионами

циклопентадиенила. По форме такая структура напоминает сэндвич, и подобные комплексы стали называть *сэндвичевыми*. Равноудаленность атомов углерода от центрального атома в дибензолхроме и ферроцене свидетельствует об отличающемся от вернеровских комплексов способе координации и о неприменимости одного из ключевых вернеровских понятий — *донорный атом* — для характеристики подобных соединений.

Таким образом, расширение круга органических лигандов привело к открытию координационных соединений с новым типом координации, для характеристики состава и строения которых ключевые понятия теории А. Вернера оказались непригодными или, по меньшей мере, требовали принципиального переосмысления и доработки, как, например, о применимости понятий *координационное число* и *координационный многогранник* к таким соединениям.

В минувшем столетии была синтезирована большая группа (около 200) разнообразных карбониллов металлов — координационных соединений с молекулами СО в качестве лигандов. Эти соединения заметно отличаются от вернеровских как по свойствам, так и по методам синтеза. Особенности свойств карбониллов металлов является их высокая летучесть, сравнительно малая термическая стабильность, каталитическая активность. В карбонилах металлов, как и в соединениях с ароматическими лигандами, центральный атом часто имеет степень окисления ноль или даже отрицательное значение. Эти соединения, в отличие от вернеровских, малополярные; их строение и свойства нельзя объяснить, используя модели ионной связи.

Важно, что синтезировано также большое количество *разнолигандных* координационных соединений, в координационную сферу которых входят как вернеровские лиганды (ацидолиганды, амины), так и молекулы СО и (или) ароматические и ненасыщенные органические молекулы, например соль Цейзе. Описывать свойства соединений металлов с ароматическими и органическими ненасыщенными лигандами, а также карбониллов и разнолигандных комплексов, содержащих также вернеровские лиганды, с применением понятийного аппарата элементоорганической химии оказалось невозможным, так как элементоорганическая, как и органическая химия опирается на понятие *валентность*. Поскольку состав таких соединений не описывается валентностями входящих в них элементов, это подчеркивает необходимость рассматривать такие соединения с единых позиций — позиций координационной химии.

Попутно отметим, что такие «классические» элементоорганические соединения, как алкильные производные металлов, например, триметилалюминий $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]_2$ и диметилбериллий $[\text{Be}(\text{CH}_3)_2]_n$ существуют в виде димера (газ) и полимера (кристалл) соответственно, что нельзя непосредственно связать с валентностями атомов металлов и углерода. Это схематически показано на рис. 1.1.

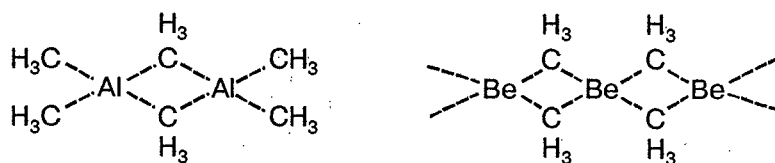


Рис. 1.1. Строение соединений $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]_2$ и $[\text{Be}(\text{CH}_3)_2]_n$

Следовательно, по классификационным признакам, это — такие же координационные соединения, как и $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. Координационное число металлов равно четырем, а некоторые метильные группы являются мостиковыми лигандами с координационным числом углерода, равным 5. Аналогичные структуры образуют также хлориды алюминия и бериллия. Разнолигандное алкилхлоридное соединение алюминия $[\text{AlCl}(\text{CH}_3)_2]_2$ в газовой фазе также существует в виде димера с двумя хлоридными мостиками.

Рассчитанный нами маллиkenовский заряд на атоме углерода мостиковых метильных групп* равен $-0,7$. Заряды мостиковых метильных групп в целом и хлора в $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]_2$ и $[\text{AlCl}_3]_2$ почти одинаковы и равны соответственно $-0,20$ и $-0,16$, т. е. зарядовое распределение в димерах также свидетельствует о подобном строении этих соединений.

Таким образом, как неорганические хлориды, так и алкильные производные рассмотренных металлов следует классифицировать как координационные полиядерные соединения.

Метиллитий в кристаллическом виде существует в виде тетрамера $[\text{Li}(\text{CH}_3)]_4$. Атомы лития находятся в вершинах правильного тетраэдра с длиной ребра $0,256$ нм, а метильные группы расположены над центром каждой грани. В этом координационном соединении каждый атом лития связан с тремя соседними атомами лития и тремя атомами углерода метильных групп ($R_{\text{Li}-\text{C}} = 0,228$ нм).

Таким образом, состав тетрамера метиллития, как и алкильных производных алюминия, бериллия и ряда других металлов, не связан непосредственно с валентностями элементов. Все атрибуты вернеровских молекулярных соединений позволяют однозначно описать рассмотренные алкильные производные металлов понятиями координационной химии.

Изучение строения соединений металлов с ненасыщенными органическими лигандами и оксидом углерода показало, что координационная химия приобрела новый статус как самостоятельный раздел общей химии. Стало понятно, что, во-первых, идеи и понятия вернеровской координационной химии должны быть обобщены с учетом координационных соединений с такими лигандами, а во-вторых, понятия *координационная сфера*, *координационная насыщенность* (емкость) следует рассматривать как общие понятия химии в целом.

Вместе с тем, рассмотрение соединений металлов с органическими лигандами (насыщенными и ненасыщенными) с применением понятийного аппарата органической (элементоорганической) химии может быть продуктивно при исследовании реакционной способности лигандов. Это отражает тот факт, что в координационных соединениях центральный атом изменяет свойства лигандов. Координированный бензол вступает в различные реакции не так как свободная молекула. Реакционная способность лигандов (особенно органических) является определяющим свойством в металлокомплексном катализе — одном из разделов современной координационной химии.

Таким образом, синтез и исследование невернеровских координационных соединений можно рассматривать как начало второго этапа в развитии координационной химии.

Второй этап становления координационной химии — синтез и выяснение строения соединений металлов с ароматическими и ненасыщенными лигандами, карбонилы металлов и разнолигандных комплексов с участием вернеровских и невернеровских лигандов; разработка понятийного аппарата и обобщение теории Вернера с включением таких соединений.

* Расчет проведен в неэмпирическом приближении DFT с использованием обменно-корреляционного потенциала B3LYP и гауссова базиса 6-31G**.



Роалд Хофман
(р. 1937 г.)

Р. Хофман получил научную степень (Ph. D.) в 1962 г., защитив диссертацию в области органической химии в Гарвардском университете. В 1964 г. его заинтересовали проблемы, связанные с электроциклическими реакциями, изучавшимися Р.Б. Вудвордом. В 1965 г. он становится профессором Корнельского университета, где работает и сейчас. Название одной из его лекций звучит так: «Создание мостов между неорганической химией и органической».

Вот как характеризует Р. Хофман разработки руководимой им группы исследователей в области координационной химии: «...Стало доступным понимание характера связывания существенно разных лигандов с металлом. Были предсказаны некоторые новые структурные типы, такие как трипалубные и сэндвичевые соединения порфиринов, синтезированные впоследствии другими. Систематически исследованы геометрия, политопные перегруппировки и предпочтительные места замещения в соединениях с координационными числами пять, шесть, семь или восемь, а также факторы, влияющие на то — будет лиганд мостиковым или нет, и ограничения для образования связей металл—металл...».

Р. Хофман является единственным ученым, удостоенным двух главных премий Американского химического общества: премии Коупа по органической химии (совместно с Р.Б. Вудвордом) в 1973 г. и по неорганической химии (1982 г.). В 1981 г. Р. Хофману вместе с К. Фукуи присуждена Нобелевская премия за независимые разработки теорий химических реакций.

Дизайну разнолигандных комплексов, в которых наряду с вернеровскими лигандами (ацид-ионы, амины, фосфины) координированы ароматические соединения, алкены, алкины и окись углерода (лиганды второго поколения, невернеровские), посвящено большое количество исследований, так как эти соединения часто проявляют высокую каталитическую активность и селективность во многих технически важных химических процессах.

В 1976 г. нобелевский лауреат американский химик-теоретик Р. Хофман предложил для объяснения состава соединений *принцип изолобальной аналогии*. Лобальность молекул (ионов) характеризуется обобщенными параметрами их электронного строения и в явном виде не определяется химическим составом. Представление лигандов как молекул (ионов) с определенной *лобальностью* — это альтернативный подход, позволяющий рассматривать металл-лигандные взаимодействия в обобщенном виде, без рассмотрения состава лигандов в явном виде и, в частности, без использования понятия *донорный атом*.

Таким образом, второй этап развития координационной химии характеризуется появлением нового научного направления — синтеза координационных соединений новых типов и создание общей теории, в которой вернеровские соединения рассматриваются как частный случай.

Последние два десятилетия XX в. отличались бурным развитием химии поверхностей и нанотехнологий. Еще в 1960 г. нобелевский лауреат американский физик Р. Фейнман в одной из публикаций отметил, что при условии сохранения одного бита информации с помощью 100 атомов, содержание всех

когда-либо напечатанных книг можно сохранить в кубе с длиной ребер 5 мм. Прошло более 40 лет, и сейчас применяются технологии, в которых для хранения бита информации используется менее 100 атомов. В современной промышленной электро- и радиотехнике используют структурные элементы, размеры которых составляют 0,09 мкм (90 нм), и эти размеры постепенно уменьшаются. Еще в первом десятилетии XXI в. планируется уменьшить эти размеры вдвое. Таким образом, размеры электро- и радиотехнических элементов приближаются к молекулярным. Именно это направление в технике — молекулярная электроника — является основой конструирования компьютеров со значительно большим быстродействием и носителей памяти с большей емкостью.

Перенос физико-технических функций на отдельные молекулы (соединения) означает, что сборка электротехнической или оптической схемы (прибора) осуществляется химическими методами. Электротехническим элементом — проводником, полупроводником, диодом и т. д., является отдельная молекула.

Такие технологии ставят перед химией задачу уметь синтезировать материалы, не только содержащие координационные соединения определенного состава и строения координационной сферы (молекулярный уровень организации), но и с заданной межмолекулярной структурой супрамолекулярных ассоциатов (нанометровый, или мезоуровень организации) и материала в целом (микрометровый, или макроуровень организации). Умение химическими методами создавать и контролировать структуру материалов как в нанометровой, так и в микрометровой шкалах — самая актуальная проблема и вызов для современной химии.

Специфика строения и состава координационных соединений с пространственной организацией разного масштаба проиллюстрирована в следующих примерах.

Состав и строение трех типов соединений золота с алкилтиолом представлены схематически на рис. 1.2. Первое соединение, $[\text{Au}(\text{SC}_3\text{H}_7)_2]^+$ (рис. 1.2, а) — это вернеровский комплекс. Невернеровские соединения, в одном из которых четыре амилтиолатных лиганда координированы наночастицей золота, а в другом — такие же лиганды координированы на поверхности пленки из золота, показаны соответственно на рис. 1.2, б, в.

Понятно, что все приведенные соединения являются комплексами золота с алкилтиолами, что соответствует наличию у них некоторых общих свойств. Вместе с тем, в соединениях тиола с наночастицей и поверхностью пленки

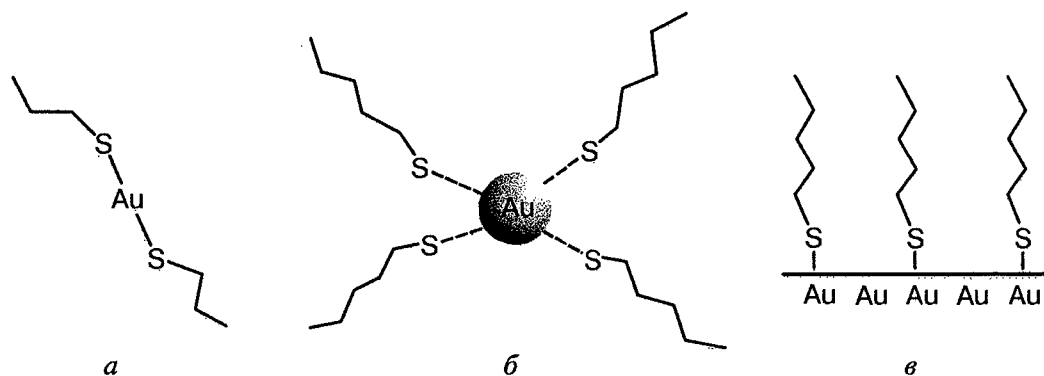


Рис. 1.2. Координационные соединения золота с алкилтиолом

атомы золота, координирующие тиол, связаны между собой, образуя соответственно наночастицу или металлическую пленку. Состав соединений с наночастицей и пленкой в значительной мере определяется площадью их поверхности, причем один атом золота на поверхности координирует лишь один лиганд. Электронные уровни (энергетические зоны) металлической наночастицы или пленки зависят от их размеров, что называют квантоворазмерным эффектом. Зависимость свойств соединений от размеров входящих в их состав наночастиц — специфическое свойство таких координационных соединений.

Координационные соединения с наночастицами нельзя охарактеризовать вернеровскими понятиями — координационное число, координационная сфера, координационный многогранник и др. Эффективным для описания свойств этих соединений является, например, *поверхностная плотность лигандов*, измеряющаяся количеством лиганда, приходящимся на единицу поверхности.

Пленка может иметь достаточно большие размеры, и координация алкилтиолов приводит к образованию на поверхности структурированного мономолекулярного слоя в мезо- или макроскопическом масштабах. Это — пример дизайна и синтеза материала (пленки) с определенным строго упорядоченным пространственным строением. Подобные реакции комплексообразования получили название *реакций самосборки* или *самоорганизации* на поверхности.

Наночастицы (условно частицы с размером 1...100 нм), собранные из отдельных атомов или молекул и способные выполнять функции радио- или оптико-технических элементов, нужно собрать в схему, соответствующую определенному прибору. Для этого наночастицы соединяют химическими методами, переходя к структурам следующего, микроскопического уровня. Важно, что речь идет не просто о любом связывании молекул и наночастиц, а о создании нужного пространственного и функционального строения материалов. Необходимость синтеза структурированных массивов обусловлена тем, что только для них возможен дизайн материалов с требуемыми оптическими, электрическими, магнитными и другими свойствами.

Разработано несколько способов сборки наночастиц разной природы в одно-, двух- или трехмерные структурированные массивы. Простейший метод связывания наночастиц основан на применении дитопных лигандов — мостиков. Например, электротехнический элемент молекулярной электроники с использованием координационных соединений на поверхности схематически показан на рис. 1.3. Электропроводящий контакт осуществляется одной молекулой 1,4-дитиолбензола, связанной тиольными группами с двумя проводниками из тонких золотых проволок. Американским исследователям

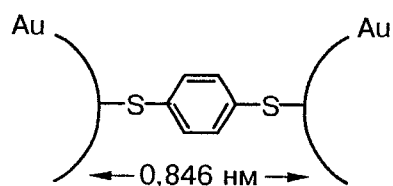
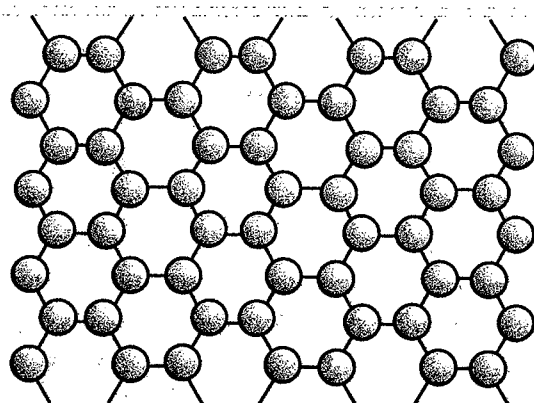
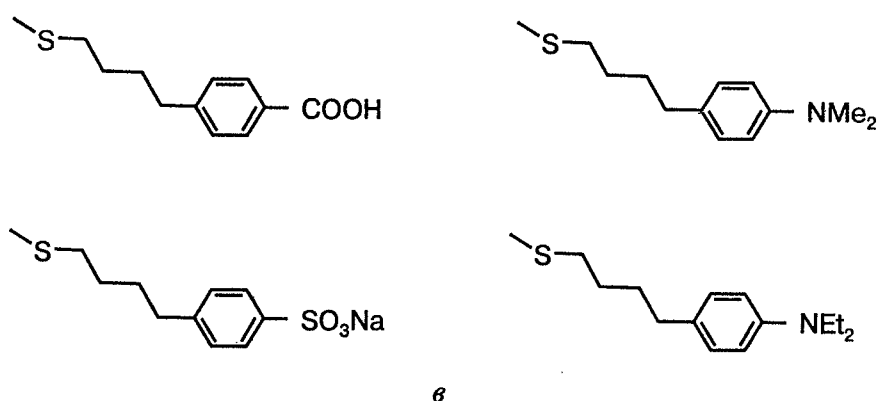
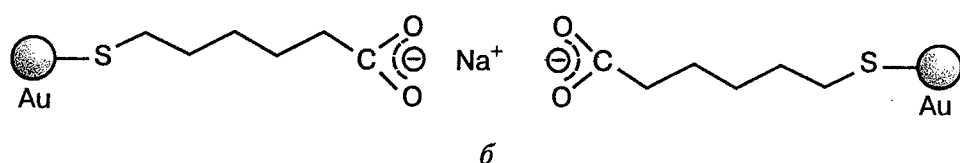
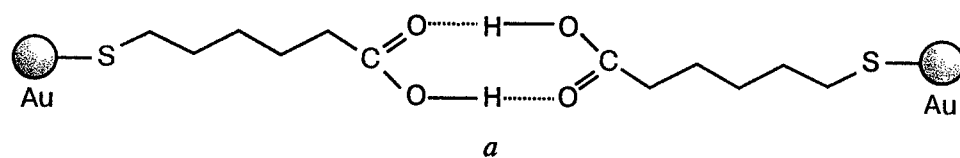


Рис. 1.3. Схематическое изображение электрического контакта, осуществляемого одной молекулой дитиола

из университетов городов Ел (Yale) и Южная Каролина удалось создать (синтезировать) такой электрический контур и исследовать его вольт-амперные электрические характеристики. Сопротивление молекулы, измеренное по зависимости тока от напряжения, равно 22 МОм, ток начинал проходить при минимальном напряжении 0,7 В. Последнюю величину авторы связывают с разницей энергий низшей вакантной молекулярной орбитали молекулы — мостика и уровнем Ферми золотого проводника.

При формировании структурированного массива наночастиц в коллоидный раствор наночастиц добавляют бифункциональные дитопные лиганды, в которых координирующие функциональные группы разделены фрагментами разного строения. Несколько примеров таких лигандов и схем самосборки частиц показано на рис. 1.4. Образование структурированного массива происходит за счет взаимодействия между функционализированными наночастицами.



● Наночастицы
— Лиганды

г

Рис. 1.4. Способы образования структурированных массивов наночастиц

Недиссоциированные карбоксильные группы связываются водородными связями (рис. 1.4, а), тогда как диссоциированные — с помощью противоиона, например Na^+ (рис. 1.4, б). Другие бифункциональные лиганды, связывающие наночастицы в организованный массив с помощью межмолекулярных взаимодействий, приведены на рис. 1.4, в. Двухмерный массив с гексагональным расположением наночастиц схематически показан на рис. 1.4, г.

Другой способ формирования структурированных массивов наночастиц — это образование соединений типа хозяин—гость. Это достигается как в одностадийном синтезе, в котором наночастица является темплатом—гостем, а полость требуемого размера хозяина синтезируется с применением реакций самосборки и самоорганизации специально подобранных металлов и лигандов.

Состав молекулы-хозяина в виде квадратного металломакроцикла, образующего соединение с анионом BF_4^- , являющимся молекулой-гостем, показан на рис. 1.5.

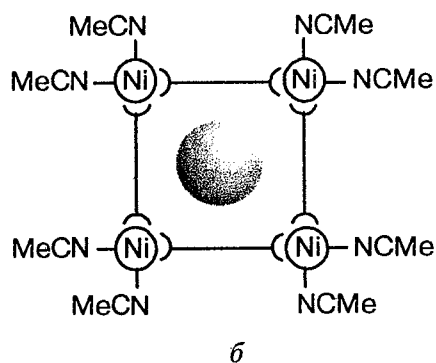
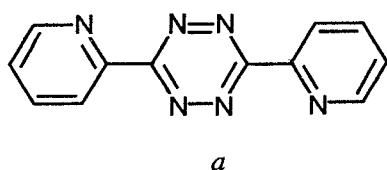


Рис. 1.5. Схематическое изображение состава соединения $[\text{Ni}_4(\text{MeCN})_8(\mu\text{-L})_4]_8^+$:

а — формула дитопного лиганда; б — схема строения соединения. Лиганд показан в виде линии с двумя дугами на концах; анион BF_4^- показан как затененная сфера

Примеры синтеза металломакроциклических координационных соединений с регулируемым размером полости приведены на рис. 1.6. В рассматриваемых синтезах образование требуемого соединения достигается выбором растворителя и концентрации компонентов.

Трехмерные металломакроциклические координационные соединения бывают весьма разнообразными как по размерам полости, так и по функциональности. Такие соединения могут быть катионами, анионами или нейтральными, что определяет возможность связывания молекул-гостей, имеющих разную химическую природу. При наличии в цикле ароматических групп металлоциклические соединения называют также *металлоциклофанами*. Два соединения типа металлоциклофанов показаны на рис. 1.7. В металлоциклофане (слева), образованном бис(дифенилфосфин)дихлоридным комплексом платины(+2), размер цикла регулируется длиной метиленовых мостиков, $n = 2 \dots 4$. Гостем в приведенном соединении может быть молекула дихлорэтана.

В соединении, образованном бис(β-дикетонатом) меди(+2) (справа), построенном на основе двух остатков β-дикетоната меди(II), гостем может быть молекула диамина. Координация двух атомов азота с атомами меди стабилизирует такое соединение типа хозяин—гость.

Современная электро- и радиотехника использует свойства контактов металл—полупроводник, металл—диэлектрик и более сложные, например, металл—полупроводник—диэлектрик. Гетерофазные материалы с такими контактами обладают функциями резисторов, диодов, выпрямителей тока и др. Со-

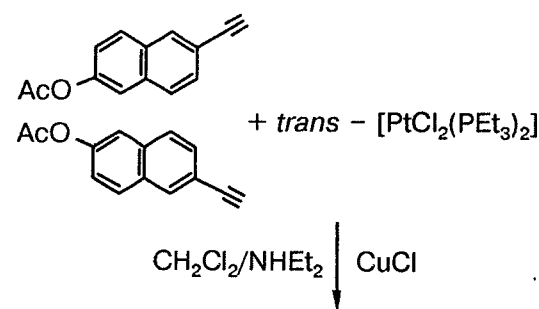
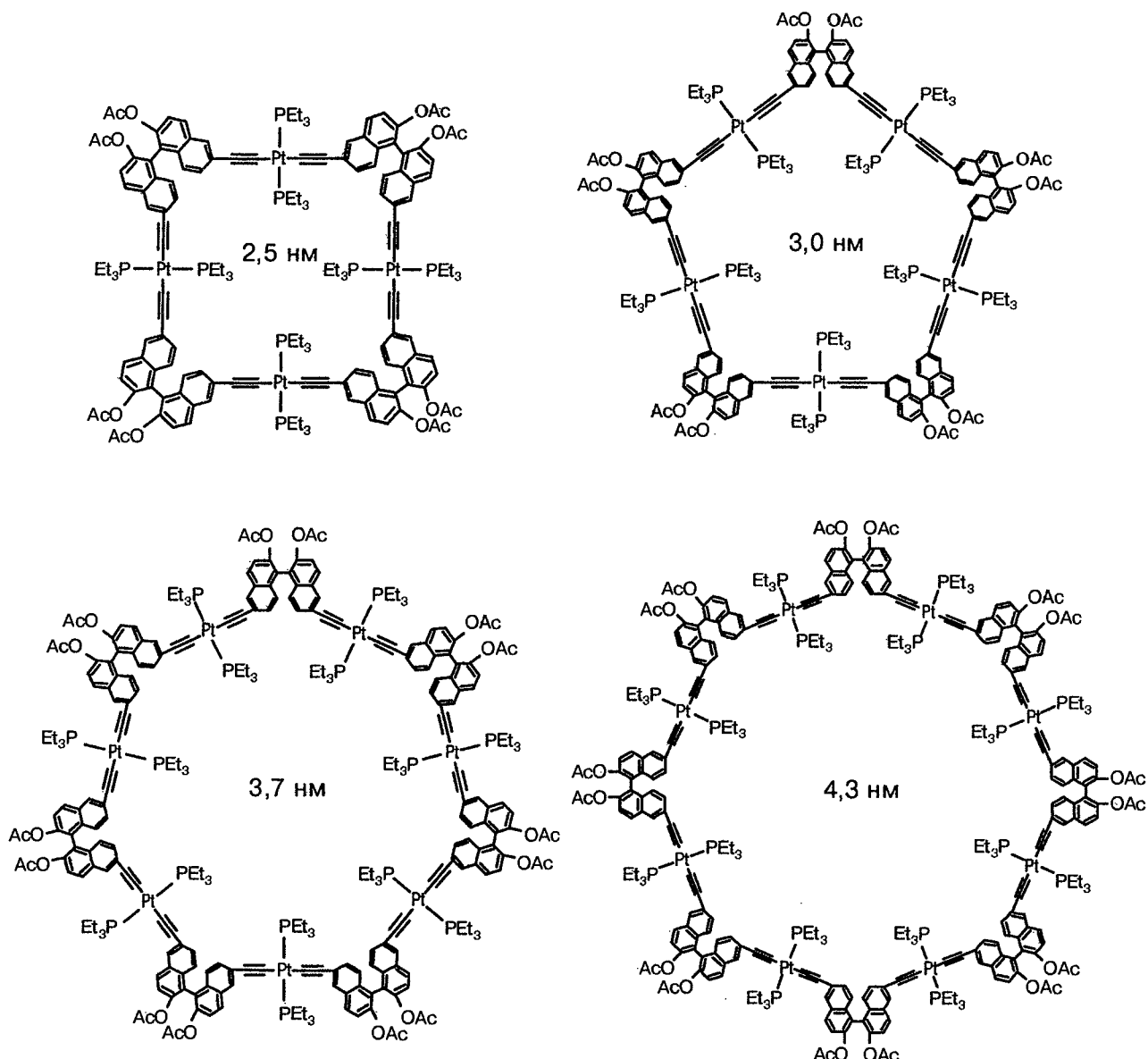


Рис. 1.6. Схема синтеза металлоциклических координационных соединений с регулируемым размером полости



став одной из гетерофазных структур с несколькими типами контактов, синтезированных в лаборатории профессора Джеффри Озина в университете г. Торонто, схематически показан на рис. 1.8. Вверху и внизу условно изображены разрезы пленок SiO_2 (кремнезема) и золота. К пленке кремнезема привиты молекулы длинноцепочечных спиртов, а к пленке золота координационно, через атомы серы, присоединены молекулы длинноцепочечных алкилтиолов. При сближении обеих пленок углеводородные радикалы образуют общую микрофазу.

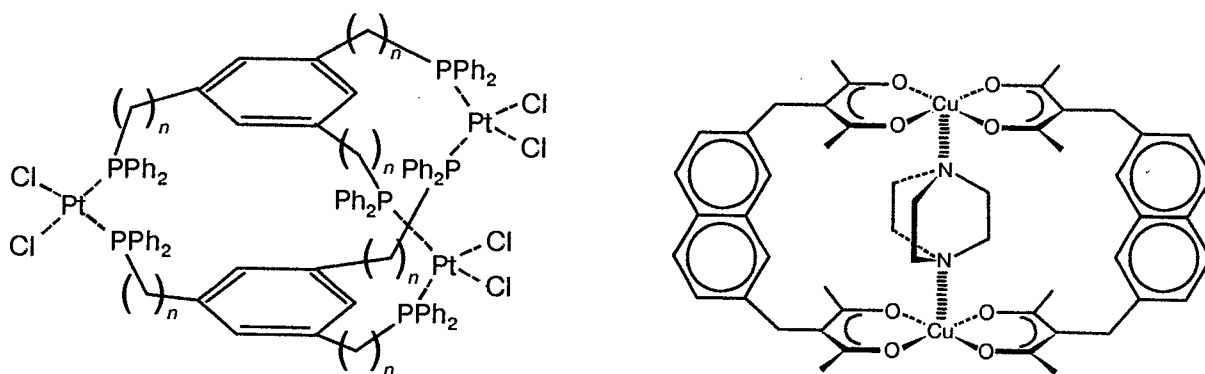


Рис. 1.7. Схема строения двух молекул металлоциклофанов

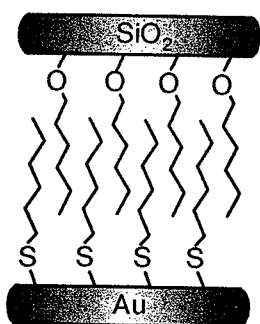


Рис. 1.8. Пример синтезированной гетероструктуры

Приведем методику синтеза этого материала (см. рис. 1.8). На поверхность золотой пленки наносят раствор гексадекантиола в гексане и сразу сушат в токе азота. В результате на пленке образуется мономолекулярный слой алкилтиола. Готовят водный раствор со следующим соотношением реагентов (в молях): $100\text{H}_2\text{O} : 7\text{HCl} : 0,11\text{CTACl} : 0,1\text{TEOS}$, где CTACl — цетилтриметиламмонийхлорид, TEOS — тетраэтилортосиликат. Для нанесения второго слоя пленку с координированным алкилтиолом приводят в контакт с водным раствором приведенного состава. Поскольку в водном растворе образовались мицеллы CTACl, полярными частями они адсорбируют коллоидные частицы SiO_2 , образовавшиеся при гидролизе тетраэтилортосиликата, а неполярные части мицелл, т. е. углеводородные фрагменты, образуют общую неполярную фазу с гексадекановыми фрагментами координированных на поверхности пленки молекул тиола. Коллоидные частицы кремниевой кислоты, адсорбированные полярной частью мицелл, связываются из-за протекающих между ними реакций конденсации, образуя фазу SiO_2 .

Так образуется многослойная гетероструктура, в которой каждый из слоев обладает своими электрическими свойствами, а структура в целом характеризуется контактами типа металл—диэлектрик—полупроводник. Приведенная методика позволяет подбором реагентов и их концентраций регулировать как свойства отдельных фаз (тип металла, диэлектрика и полупроводника), так и их размер (толщину слоя).

Переход координационной химии от синтеза соединений определенного состава сравнительно небольших (молекулярных) размеров к синтезу функциональных материалов, имеющих многоуровневую по размерам пространственную организацию (структуру) со структурными элементами разного состава, обозначил появление нового научного направления — *супрамолекулярной координационной химии* и начало третьего этапа развития координационной химии.

Становление супрамолекулярной химии в значительной мере связано с исследованиями нобелевского лауреата французского химика Ж.-М Лена. Вот как определяет это научное направление Ж.-М. Лен в своей нобелевской лекции: «...Супрамолекулярную химию можно охарактеризовать как химию за пределами молекулы, изучающую более сложные ассоциации двух и более химических частиц, удерживаемых вместе межмолекулярными силами».



Жан-Мари Лен
(р. 1939 г.)

Ж.-М. Лен получил научную степень (Ph. D.) в 1963 г., защитив диссертацию в области органической химии в Страсбургском университете. После годичной стажировки в Гарвардском университете у профессора Р. Вудворда Ж.-М. Лен возвратился в Страсбургский университет, где он является профессором с 1970 г.

В 1987 г. ему, совместно с двумя американскими химиками Доналдом Крамом и Чарльзом Педерсеном, присуждают Нобелевскую премию за вклад в развитие и использование молекул со структурно-специфическими взаимодействиями высокой селективности.

По аналогии с биохимическими фермент-субстратными взаимодействиями, приводящими к образованию супрамолекул фермент—субстрат, в супрамолекулярной химии рассматривается взаимодействие *рецептор—субстрат*. Ж.-М. Лен выделяет дизайн рецепторов как специальный раздел химии — рецепторную химию и определяет ее так: «Рецепторная химия, или химия искусственных молекул-рецепторов, может рассматриваться как *общая координационная химия*, не ограниченная изучением лишь ионов переходных металлов, а охватывающая все типы субстратов: катионные, анионные и нейтральные частицы органического, неорганического или биологического происхождения».

В приведенных определениях супрамолекулярной и рецепторной химии, видна аналогия с принятыми определениями координационной химии. Следует отметить, что Ж.-М. Лен говорит об *общей координационной химии*, в которой координационные связи как и объекты связывания (рецепторы и субстраты) могут быть любыми.

Со становлением супрамолекулярной химии объекты координационной химии стали разнообразнее.

Если говорить о химии супермолекул в историческом плане, то безусловно координационная химия, основанная на неорганических «молекулярных» соединениях (т. е. неорганических супермолекулах) стала благодаря А. Вернеру самостоятельным разделом химии. Ведь «молекулярные» соединения первыми были объединены в отдельный вид химии. Химия адсорбатов на цеолитах и

других пористых материалах представляют пример неорганической рецепторной химии. Именно специфическое окружение сорбата (субстрата) в порах (рецепторах) придает каталитические свойства этим веществам.

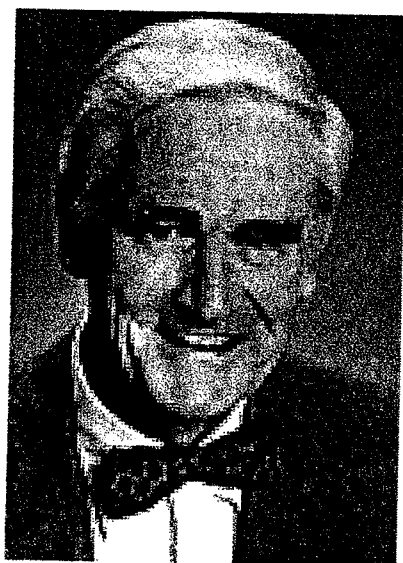
Отметим, что успешный дизайн супермолекул с заданными свойствами часто обусловлен использованием координационных металл-лигандных взаимодействий. Новые идеи синтеза органических лигандов стали основой синтеза координационных соединений и материалов с новыми свойствами.

Рассмотрим примеры использования подходов супрамолекулярной химии для дизайна координационных соединений с заданными свойствами. В основе дизайна лежит синтез новых органических лигандов и соответствующих координационных соединений.

Огромную роль в развитии современной координационной химии сыграли исследования макроциклических и полимакроциклических лигандов и образуемых ими координационных соединений. Фундаментальные результаты в этой области получили Нобелевские лауреаты американские химики Доналд Крам и Чарльз Педерсен.

В своей лекции при вручении Нобелевской премии «Открытие краун-эфиров» Ч. Педерсен, в частности, отметил, что краун-эфиры проявляют высокую селективность при взаимодействии с катионами металлов и их солями. Например, дициклогексил-14-краун-4 оказался селективным экстрагентом для солей лития, тогда как дибензо-18-краун-6 экстрагировал соли калия намного лучше, чем соли других щелочных металлов.

Нобелевская лекция Д. Крама называлась «Дизайн молекул-хозяев, гостей и их комплексов». Вот как он сформулировал принципы дизайна соединений типа хозяин—гость: «Для образования комплекса молекула хозяина должна иметь



Доналд Крам
(1919—2001)

Профессор Калифорнийского
университета, г. Лос-Анджелес, США



Чарльз Дж. Педерсен
(1904—1989)

Профессор,
компания Дюпон, США

расположенные в определенных местах группы, образующие связи с соответствующими группами молекулы-гостя». Сегодня этот принцип называется принципом функционального соответствия. Вторым столь же важным является принцип топологического (пространственного) соответствия. Исследовав пространственное строение многих краун-эфиров и криптандов, Д. Крам показал, что при образовании комплексов эти лиганды существенно перестраиваются. Разумеется, энергия, необходимая для такой перестройки, уменьшает энергию образования комплекса. Эти исследования позволили направленно синтезировать полостные лигандные системы комплексов с требуемой энергией взаимодействия.

Для синтеза супрамолекулярных координационных соединений используются *политопные* лиганды, в которых координирующие атомы (группы) расположены на таком удалении, что координируют два и более центральных атома. Такие лиганды конструируют для синтеза би- и полиядерных координационных соединений.

Координационные соединения с политопными лигандами часто приобретают спиралевидное строение и проявляют оптическую активность. Ж.-М. Лен назвал такие соединения *геликатами* от английского слова *helix* — спираль. Атомы металлов могут быть координированы одним, двумя или тремя политопными лигандами и называются соответственно одно-, двух- или трехтяжевыми геликатами.

Схематическое строение лиганда с би- и трипиридиновыми координирующими группами и разнометалльного полиядерного координационного соединения с этим лигандом $[\text{Cu}_2\text{FeL}_2]^{4+}$ показано на рис. 1.9, а, б соответственно. Прямыми широкими линиями на рисунке 1.9, б обозначены бипиридиновые, а тонкими зигзагообразными — трипиридиновые координирующие группы. Строение такого соединения можно определить как двухтяжевый геликат. Схематическое строение лиганда с пирокатехиновыми координирующими группами и соответствующих биядерных соединений с титаном $\text{M}_4[\text{Ti}_2\text{L}_3]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

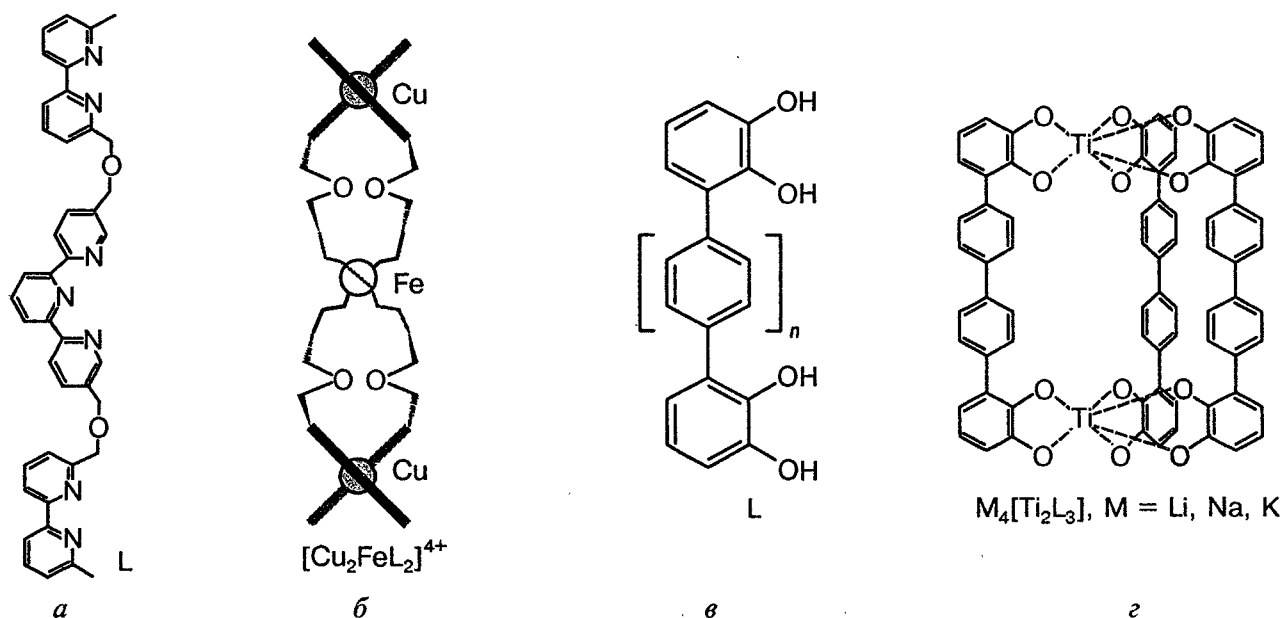


Рис. 1.9. Политопные лиганды (а, в) и их координационные соединения (б, г)

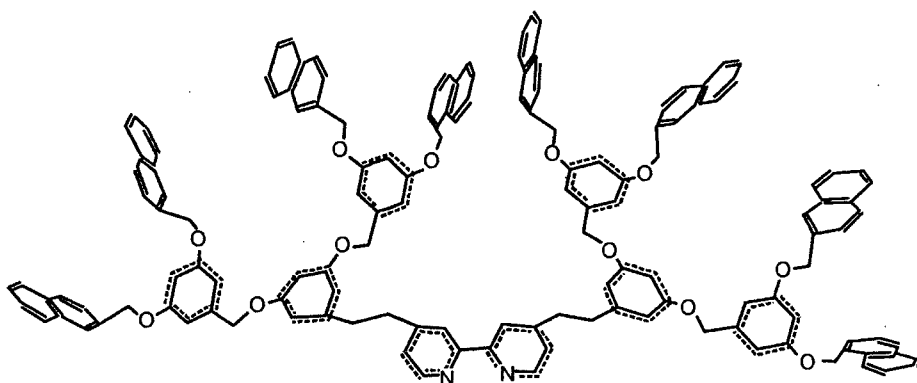


Рис. 1.10. Схематическое строение лиганда-дендримера

показано соответственно на рис. 1.9, в, г. Координационное соединение титана является трехтяжевым геликатом.

Перспективными оказались координационные соединения с лигандами типа *дендримеров* — сильно разветвленные олигомеры, напоминающие по форме ветки деревьев и потому получившие такое название.

Схематическое строение одного из лигандов-дендримеров, синтезированных в лаборатории профессора В. Бальцани в университете г. Болонья, приведена на рис. 1.10. Этот лиганд образует с Ru(II) комплекс состава $[\text{RuL}_3]^{2+}$. Координация трех лигандов осуществляется с помощью бипиридиновых фрагментов. Дизайн такого комплекса осуществлен с целью синтеза материала, эффективно преобразующего ультрафиолетовое излучение в излучение в видимом диапазоне.

Сравним оптические свойства комплексов $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ и $[\text{RuL}_3]^{2+}$. Комплекс с 2,2'-бипиридином имеет два максимума поглощения: 270 и 450 нм. Положение максимума люминесценции этого комплекса зависит от длины волны возбуждающего излучения. При возбуждении излучением с длиной волны 270 или 450 нм наблюдается люминесценция с максимумом 370 или 610 нм соответственно. Принципиально иными свойствами обладает комплекс $[\text{RuL}_3]^{2+}$ с дендримерным лигандом. Возбуждение этого комплекса при любой длине волны приводит к люминесценции с одним максимумом 610 нм. Интенсивность люминесценции комплекса $[\text{RuL}_3]^{2+}$ в несколько раз больше, чем комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Это происходит потому, что энергия, поглощаемая нафталиновыми и диметоксibenзольными фрагментами лиганда L в ультрафиолетовой области спектра, безызлучательно переносится на фрагмент Ru—bpy молекулы $[\text{RuL}_3]^{2+}$. Такое свойство комплекса с дендримерным лигандом получило название *эффект антенны*. Именно этот эффект используют растения для эффективного использования солнечного излучения. В приведенном примере синтетическое соединение также эффективно преобразует излучение, поглощаемое в широком спектральном диапазоне, в интенсивное излучение в узкой спектральной области с максимумом при длине волны 610 нм. Такое соединение может быть основой прибора — спектрального преобразователя света.

Одним из направлений современной координационной химии является дизайн и синтез наночастиц, которые, являясь одной огромной молекулой, содержащей сотни атомов, имеют требуемую пространственную структуру с

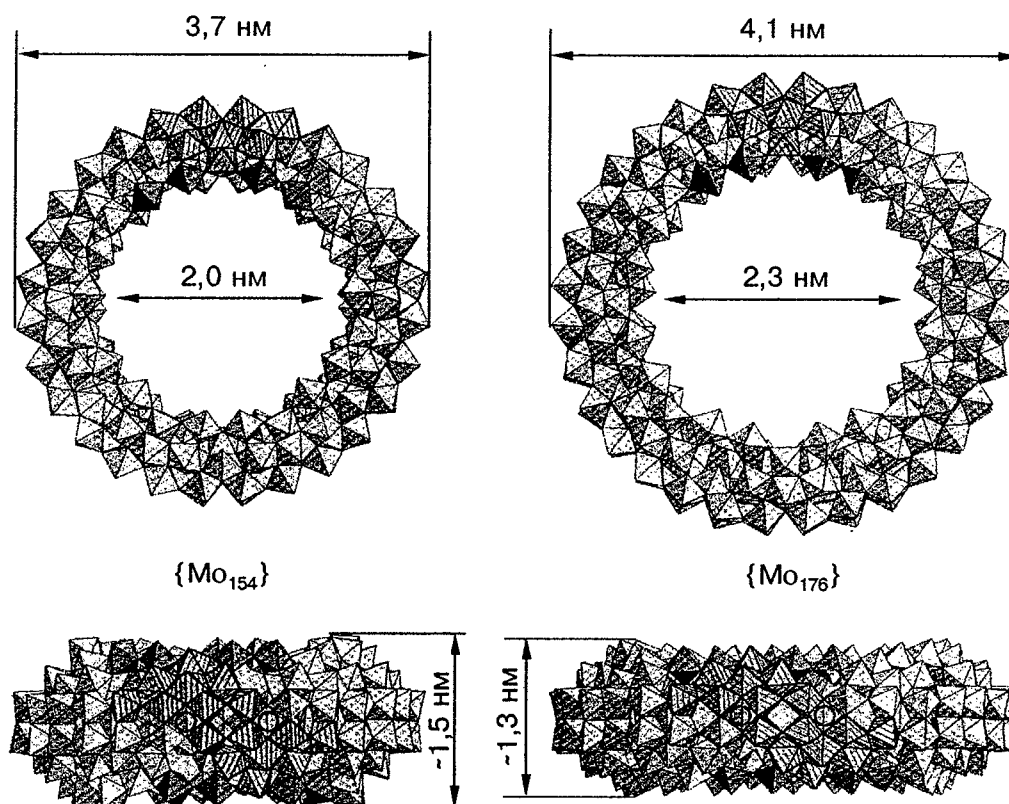


Рис. 1.11. Строение полиоксомолибдатов $\{Mo_{154}\}$: $[Mo_{154}(NO)_{14}O_{448}H_{14}(H_2O)_{70}]^{28-}$, $[Mo_{154}O_{462}H_{14}(H_2O)_{70}]^{14-}$ и $\{Mo_{176}\}$: $[Mo_{176}O_{528}H_{16}(H_2O)_{80}]^{16-}$

порами и полостями определенных размеров и формы. Такие частицы подобно белкам выполняют функции рецепторов и способны распознавать неорганические и органические субстраты.

В лаборатории профессора А. Мюллера (университет г. Билефельд, Германия) синтезированы гигантские молекулы полиоксометаллатов — полимолибдатов, содержащих 154, 176 или 248 атомов молибдена и имеющих форму колес с диаметром в несколько нанометров (рис. 1.11). Группа заштрихованных октаэдров — это структурная единица типа $\{Mo_8\}$; две группы $\{Mo_2\}$ показаны темными октаэдрами, две экваториальные группы $\{Mo_1\}$ (вид с торца) показаны кружками.

Эти соединения состоят из структурных единиц трех типов.

1. $\{Mo_8\}$ — группа, состоящая из центральной группы MoO_7 или $Mo(NO)O_6$ и имеющая форму пентагональной бипирамиды. Эта группа связана общими ребрами по экватору с пятью октаэдрическими группами MoO_6 , образуя структурный пентагональный фрагмент $\{(Mo)Mo_5\}$. Две другие группы MoO_6 присоединены к этому фрагменту, имея общие вершины по оси, завершая образование $\{Mo_8\}$.

2. $\{Mo_2\}$ — структурная единица, состоящая из двух октаэдров MoO_6 , имеющих общее ребро.

3. $\{Mo_1\}$ — октаэдрическая мостиковая группа, связывающая другие структурные единицы в одно соединение (наночастицу).

В сферических системах центры двенадцати пентагональных групп $\{(Mo)Mo_5\}$ располагаются в вершинах икосаэдра и связываются мостиковыми группами $\{Mo_2\}$.

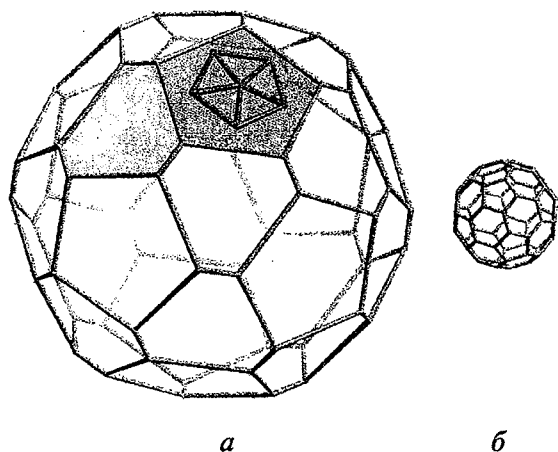


Рис. 1.12. Схематическое представление сферического полиоксомолибдата $\{Mo_{132}\}$ (а) и изображенного в таком же масштабе фуллерена (б)

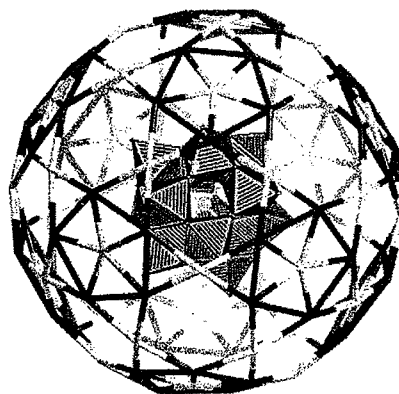


Рис. 1.13. Соединение типа хозяин—гость: молекула-хозяин — полиоксомолибдат состава $\{(Mo)Mo_5\}_{12}\{Fe\}_{30}$; молекула—гость — анион Кеггина $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$

На рис. 1.12, а схематически изображена структура шаровидного полимолибдата, содержащего 132 атома молибдена(V), в котором тридцать мостиковых групп $\{Mo_2\}$ связывают двенадцать правильных пентагонов и двадцать гексагонов. Для сравнения в том же масштабе показан фуллерен (рис. 1.12, б). Сферические полиоксометаллаты называют также неорганическими фуллеренами.

Полые сферические полиоксометаллаты могут образовывать соединения хозяин—гость с органическими и неорганическими молекулами. Синтезирован сферический полиоксометаллат состава $\{(Mo)Mo_5\}_{12}\{Fe\}_{30}$, размер полости которого позволяет разместиться в ней иону Кеггина $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ (рис. 1.13).

В другом сферическом полиоксомолибдате — $\{Mo_{368}\}$, синтезированном в лаборатории А. Мюллера в 2002 г., имеется полость шириной 2,5 нм и длиной 4 нм, содержащая около 400 молекул воды. Наличие частично восстановленного молибдена обуславливает темно-голубой цвет соединения. По мнению исследователей, такие структуры (подобно цеолитам) найдут применение как селективные катализаторы или нанореакторы.

Шаровидные многоядерные полимолибдаты были названы Мюллером *кеплератами* в честь знаменитого ученого И. Кеплера, предложившего известную модель Вселенной.

В кеплератах атомы молибдена в мостиковых группах могут быть замещены атомами других металлов, например железа. Благодаря этому удастся регулировать размеры пор в таких структурах, а соединения использовать как рецепторы для распознавания и связывания низкомолекулярных органических и неорганических соединений.

Третий этап становления координационной химии — дизайн и синтез супрамолекулярных координационных соединений, полиядерных соединений с политопными лигандами, кластеров, координационных полимеров, соединений на поверхности твердых тел, гибридных (органико-неорганических) материалов и наноматериалов с заданными свойствами. Реакции комплексообразования дополнились реакциями распознавания, самосборки и самоорганизации.

Таким образом, координационная химия, объектами изучения которой вначале были преимущественно неорганические супермолекулы, частично перекрывается с оформившейся в последние два десятилетия XX века супрамолекулярной химией, как в ряде предметов исследования, так и в теоретических и прикладных аспектах. Становление супрамолекулярной химии стимулировало развитие нового научного направления — супрамолекулярной координационной химии.

1.2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Можно утверждать, что координационная химия как самостоятельная область химии практически сформировалась. Правда и сейчас координационные соединения обычно изучают в курсе неорганической химии или как спецкурс.

Еще в начале XIX в. была известна большая группа неорганических веществ, состав и строение которых нельзя было понять исходя из валентностей элементов и существовавших в то время представлений о химической связи, например: $\text{MCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ и $\text{MCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ($\text{M} = \text{Co(III)}, \text{Cr(III)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$ и др.), $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{Co(NO}_2)_3 \cdot 3\text{KNO}_2$, $\text{Fe(CN)}_2 \cdot 4\text{KCN}$, $\text{Fe(CN)}_3 \cdot 3\text{KCN}$ и т. д.

Такие соединения называли *молекулярными, соединениями высшего порядка*, а впоследствии — *комплексными и координационными соединениями*.

Для объяснения их состава было введено понятие *побочная валентность*. Отдавая должное А. Вернеру, применявшего это понятие, подчеркнем, что его ввел Д.И. Менделеев еще в 1877 г.

Часто трудно формально различить так называемые «простые» соединения и координационные. Рассмотрим, например, два соединения: $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ и K_2SO_4 . Первое из них все считают координационным, а второе — простым. Почему? Потому что так сложилось исторически. Но в сульфатном соединении есть центральный атом серы, координирующий четыре атома кислорода, располагающиеся в вершинах тетраэдра.

Таким образом, большинство солей кислородсодержащих кислот, как и сами кислоты, следует считать координационными соединениями.

А что представляют собой такие «простые» соединения, как $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MCl_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), PCl_5 и другие? В первом из них шесть молекул воды располагаются вокруг атома кобальта, образуя внутреннюю сферу соединения $[\text{Co(H}_2\text{O)}_6]\text{Cl}_2$, а кристаллы MCl_3 построены из двух тетраэдров с общим ребром (рис. 1.14).

Пентахлорид фосфора и пентахлорид ниобия в газовой фазе существуют в форме тригональной бипирамиды, в вершинах которой расположены атомы галогена. Пентафторид ниобия образует тетрамер, в котором октаэдры связаны между собой вершинами. Кристаллы пентахлорида фосфора построены из тетраэдрических катионов $[\text{PCl}_4]^+$ и октаэдрических анионов $[\text{PCl}_6]^-$. Кристаллический трихлорид иода и хлорид золота(III), построены из плоских димеров, тогда как трифторид хлора и в газообразном и кристаллическом состояниях состоит из плоских

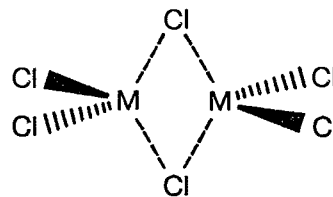


Рис. 1.14. Строение координационной сферы кристаллических соединений MCl_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)

молекул с Т-образным расположением атомов фтора вокруг атома хлора. Изложенное выше четко указывает на координационную природу этих соединений.

Комплексы и координационные соединения. Термин *комплексные соли* впервые ввел В. Оствальд (Германия), а в научную литературу на русском языке — наш соотечественник В.А. Кистяковский. Они рассматривали комплексные соли как продукты соединения двух солей, имеющих общие анионы и не распадающиеся на отдельные ионы даже в разбавленных растворах. В.А. Кистяковский раньше А. Вернера и итальянского химика А. Миолати предложил метод определения числа ионов, образуемых комплексным соединением при диссоциации. Однако этот метод, используемый и сейчас для предварительного исследования комплексов с устойчивой внутренней сферой, известен как метод Вернера—Миолати.

В знаменитой публикации 1893 г. А. Вернер определил такие понятия, как *центральный атом*, образующий связи с координированными группами (лигандами), *внутренняя и внешняя сферы*, *координационное число*. Он определил также *координационный многогранник* как понятие, характеризующее пространственное расположение донорных атомов лигандов вокруг центрального атома в комплексах с координационными числами 4 и 6. Этот ученый ввел запись формул комплексов с обозначением внутренней сферы квадратными скобками, применяющуюся и сейчас, например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$, $\text{K}[\text{AuCl}_4]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Определим основные понятия.

Комплексы имеют состав $[\text{ML}_n]\text{X}_m$ или $[\text{ML}_n]$, где М — *центральный атом*; L — *внутрисферно координированная группа, лиганд*; X — *внешнесферная частица*; n — количество лигандов; m — количество внешнесферных молекул или ионов. Группа лигандов L_n образует *внутреннюю сферу*, а группа частиц X_m образует *внешнюю сферу*. Сейчас известны комплексы, в которых центральным атомом могут быть все (за исключением легких благородных газов) элементы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

В.А. Кистяковский и А. Вернер комплексными считали соединения, не распадающиеся на простые частицы при растворении в воде. Например, в водном растворе соединение $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ диссоциирует с образованием ионов Cl^- и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Соли никеля(II), растворяясь в воде, диссоциируют с образованием комплексов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Если к этому раствору прибавить избыток аммиака, то образуется комплекс $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

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

По заряду комплексы могут быть трех типов:

- катионные — $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$;
- анионные — $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$;
- нейтральные — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{V}(\text{CO})_6]$, $[\text{Ti}(\text{bpy})_3]$.

Реакции, приводящие к образованию комплексов, называются *реакциями комплексообразования*. Комплексы могут образовываться не только в жидкой фазе, т. е. в растворах и расплавах, но и в газовой и твердой фазах. Исследованы также реакции на поверхности твердого тела и на границах

фаз жидкость—жидкость, жидкость—твердое тело и др. Часто удается выделить комплексное соединение в твердом виде при кристаллизации его из растворов.

Соединения, содержащие одну или несколько координационных сфер (комплексов), называются *координационными*.

Свойства комплексных соединений имеют свои особенности.

Прежде всего, лишь с помощью комплексообразования можно стабилизировать необычные для данного металла степени окисления. Например, сравните степень окисления центрального атома в комплексных соединениях: $[\text{Ag(II)}(\text{py})_4](\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_4[\text{Mo(IV)}(\text{CN})_8]$, $\text{M}[\text{Au(V)}\text{F}_6]_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), $\text{K}_4[\text{Ni(0)}(\text{CN})_4]$, $[\text{Sc(0)}(\text{bpy})_3]$, $[\text{Cr(0)}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$, $\text{Li}[\text{Ti(-1)}(\text{bpy})_3]$, $\text{Na}[\text{V(-1)}(\text{CO})_6]$ и этих же металлов в их нитратах, сульфатах и других солях.

Комплексы с одними и теми же центральными атомами, но разными лигандами могут существенно различаться растворимостью в воде и других растворителях, способностью экстрагироваться из водной фазы в органическую, иметь разные оптические и магнитные свойства. Это широко используется для разделения близких по свойствам элементов, для выделения элементов из сложных смесей, в аналитической химии и многих других областях науки и техники.

Спектральные, рентгенографические, нейтронографические и другие методы исследования растворов показали, что реакции комплексообразования не ограничиваются лишь образованием комплексов. После образования внутренней сферы к комплексу могут присоединиться молекулы растворителя или другие молекулы и ионы, если их концентрация достаточно большая. Образуются так называемые *внешнесферные ассоциаты*. Например, в циклогексановом растворе установлено существование комплексов $[\text{Cr}(\text{acac})_3] \cdot \text{Solv}$, где *acac* — депротонированный ацетилацетон, *Solv* — ацетон, уксусная кислота, *трет*-бутанол или хлороформ. Внешнесферная координация может заметно влиять на процесс комплексообразования, в том числе на состав комплексов и их свойства.

Синтезировано большое количество органических лигандов, имеющих разнообразный состав и строение. Координационные связи, образующиеся между центральным атомом и лигандами, также могут существенно различаться.

Классические донорно-акцепторные связи возникают между акцептором электронов (обычно центральным атомом) и атомами лигандов, имеющих неподеленные электронные пары. Комплексы с такой связью были первыми объектами изучения координационной химии. Лиганды и комплексы с такими координационными связями характеризуются понятиями: *донорные атомы*, *дентатность*, *амбидентатность*, *топичность*, *координационное число*, *координационный полиэдр*.

Донорные атомы. Многоатомные лиганды образуют связи с центральным атомом с помощью донорных атомов. Донорными бывают атомы, имеющие неподеленные электронные пары. В состав большинства известных сегодня координационных соединений входят лиганды с донорными атомами O, N, S, P, F, Cl, Br, I. Значительно меньше координационных соединений с лигандами, координированными донорными атомами Se, As, Sb, Te.

Дентатность и амбидентатность. Например, анионы CO_3^{2-} и SO_4^{2-} в соединениях $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{Cl}$ связаны с кобальтом(III) одним атомом кислорода и потому являются *монодентатными*. Эти же лиганды в соеди-

нениях $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{Cl}$ координированы двумя атомами кислорода и являются *бидентатными*. Способ присоединения кислотных остатков, их дентатность может зависеть от условий синтеза соединений.

Такие координированные группы, как вода, аммиак, пиридин, большинство одновалентных кислотных остатков занимают во внутренней координационной сфере одно место. Если же лиганд имеет два донорных атома или больше, он может занимать столько же координационных мест при условии, что пространственное строение лиганда не препятствует координации всех его донорных атомов.

Количество донорных атомов, с помощью которых лиганд связывается с одним центральным атомом, определяет его *дентатность*.

Наиболее распространены моно- и бидентатные лиганды, хотя синтезировано и исследовано большое количество координационных соединений с лигандами, имеющими дентатность три и больше. Наибольшую дентатность имеют органические лиганды: основания Шиффа, комплексоны, макроциклические и полимакроциклические соединения. Так, тетрабензо-24-краун-8 — октадентатный лиганд, дибензо-30-краун-10 — декадентатный, а природный антибиотик валиномицин, создающий ионный канал в живых организмах, действует как макроциклический лиганд с двенадцатью донорными атомами.

Амбидентатность определяет способность лигандов, содержащих два или более донорных атома, присоединяться к центральному атому разными способами (конкурентная координация). Классическим примером подобных лигандов является тиоцианатный анион. Для моно- и полиядерных тиоцианатных и изотиоцианатных комплексов считается возможной реализация 10 способов координации с металлами (рис. 1.15).

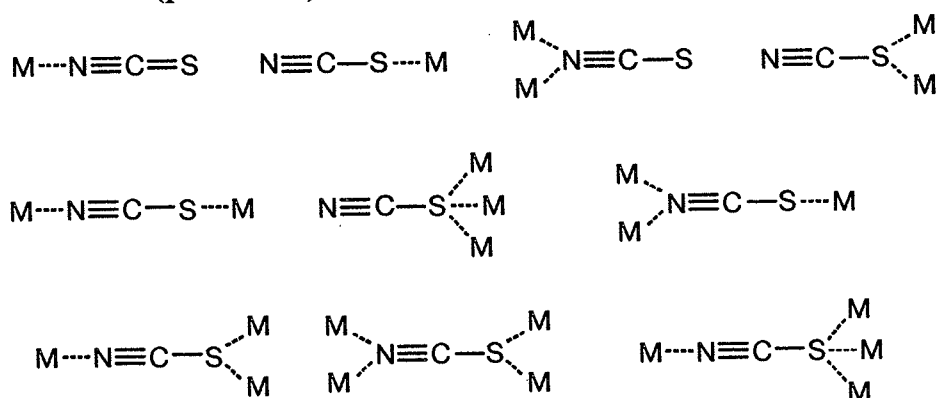


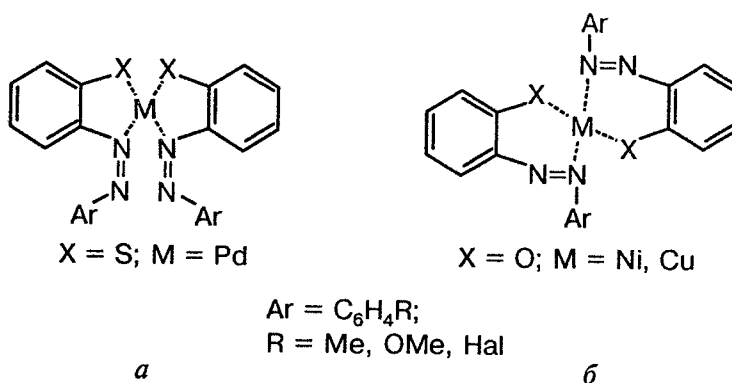
Рис. 1.15. Способы координации тиоцианатного аниона

Синтезированы также комплексы с амбидентатным связыванием цианидных (CN^-), нитритных (NO_2^-), нитратных (NO_3^-), сульфитных (SO_3^{2-}), сульфатных (SO_4^{2-}) и других анионов.

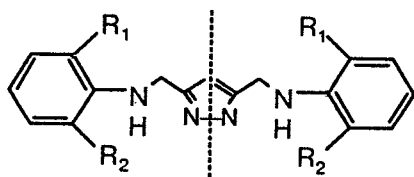
Амбидентатное связывание характерно также и для хелатообразующих лигандов с несколькими донорными атомами, например *о*-гидрокси- и *о*-меркаптоазосоединений.

В хелате палладия с *о*-меркаптоарилазо-лигандом образуются два пятичленные цикла (рис. 1.16, а), а в аналогичных комплексах никеля и меди с *о*-гидроксиарилазо-лигандом образуются два шестичленные цикла (рис. 1.16, б).

Рис. 1.16. Способы координации *o*-меркаптоазосоединений (а) и *o*-гидроксисоединений (б)



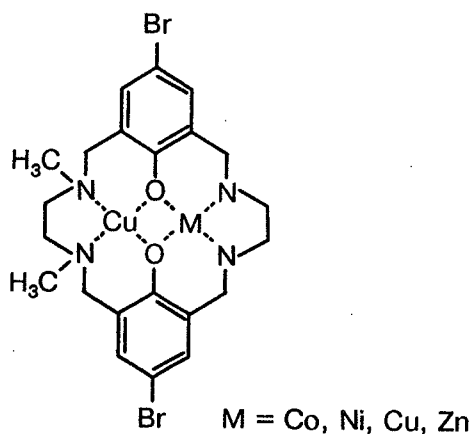
Топичность. Взаимное расположение донорных атомов в лиганде может быть таким, что они не могут связываться одновременно с одним и тем же центральным атомом. В этом случае лиганд может связать несколько центров координации, образуя полиядерное координационное соединение. Это открывает большие возможности для дизайна координационных соединений требуемого пространственного строения и состава. Например, лиганд L



содержит четыре атома азота, способных координироваться металлами. Однако жесткое расположение двух азотов в пиразолатном цикле препятствует присоединению всех четырех атомов азота к одному центральному атому. Пунктирная линия делит лиганд на два одинаковых бидентатных фрагмента. Этот лиганд L ($R_1 = R_2 = CH_3$) образует с хлоридом никеля в ацетоновом растворе зеленое соединение состава $[Ni_2L_2Cl_2]$. Координационные полиэдры никеля — искаженная квадратная пирамида $[NiN_4Cl]$. Из хлористометиленового раствора выделяется красное соединение $[Ni_2L_2]Cl_2$, в котором атомы азота расположены в координационной сфере никеля в вершинах слегка искаженного квадрата $[NiN_4]$. Рассмотренный лиганд является дитопным.

Топичность определяет количество донорных атомов (групп атомов), не способных координироваться одним центром, но способных координироваться разными центрами.

В аминоказометиновом макроциклическом лиганде



шесть донорных атомов благодаря жесткой пространственной фиксации не могут координироваться одним центром. Поэтому такой лиганд является дитопным и образует биядерные координационные соединения.

Примеры лигандов с разными донорными атомами, дентатностью и строением приведены в табл. 1.1.

Координационное число. Координационное число (к. ч.) определенного центрального атома может изменяться в зависимости от многих факторов: природы центрального атома и лигандов, состава внешней сферы, а также условий синтеза соединения (температура, давление, растворитель). Координационное число в координационном соединении изменяется преимущественно от 2 до 12, от него зависят формы координационных полиэдров.

Количество донорных атомов, с помощью которых лиганды непосредственно связаны с центральным атомом, определяет координационное число.

Координационный полиэдр. Форма координационного полиэдра определяется электронным строением и размером центрального атома, характером его взаимодействия с лигандами и лигандов между собой, соотношением радиусов центрального и донорных атомов, пространственным строением лигандов. Например, для комплексов с координационным числом, равным 4, координационный полиэдр имеет форму тетраэдра или квадрата, для координационного числа 6 — октаэдра, тетрагональной бипирамиды или тригональной призмы, для координационного числа 8 — куба или квадратной антипризмы. Примеры комплексов разного состава и строения приведены в табл. 1.2.

Координационный полиэдр — это геометрическая фигура (многогранник), определяющая пространственное расположение донорных атомов лигандов вокруг центрального атома. Количество вершин полиэдра равно координационному числу.

Понятно, чтобы определить к. ч. центрального атома в соединении, последнее следует тщательно исследовать, но как это неудивительно, многие забывают об этом и считают, что эту величину можно «найти», исходя лишь из общего состава соединения, то, что это далеко не так, увидим из следующих примеров.

Рассмотрим строение нескольких соединений: $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_4\text{BiF}_7 \cdot 2\text{NH}_4\text{HF}_2$; $\text{Cu}(\text{ea})(\text{Hea})\text{SCN}$ (Hea — этаноламин), $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CoCl}_3 \times 3\text{en} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Исходя из приведенных формул, может казаться, что к. ч. циркония равно 5, а к. ч. висмута 7. Что касается соединения меди, то поскольку этаноламин ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$) может быть как бидентатным, присоединяясь к меди атомами азота и кислорода, так и монодентатным, присоединяясь одним из этих донорных атомов, трудно утверждать что-либо определенное о ее координационном числе. То же самое можно отметить в отношении последнего соединения. Что же показали исследования?

Состав координационной сферы соединения циркония можно представить так: $[\text{Zr}_4\text{F}_{20}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Основу кристаллической структуры образуют цепи из связанных между собой общими ребрами восьмивершинников, в которых атом циркония окружен лишь атомами фтора и димерами $\text{ZrF}_7(\text{H}_2\text{O})$. Таким образом, к. ч. циркония в этом соединении равно 8, но координационная сфера циркония разная. Кристаллическая структура соли висмута построена из анионов BiF_6^- , HF_2^- и катионов NH_4^+ . Координационный полиэдр висмута — практически не деформированный октаэдр.

Таблица 1.1. Некоторые O-, N- и S-лиганды

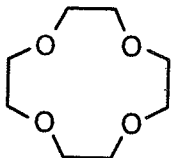
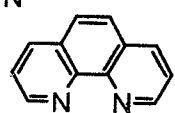
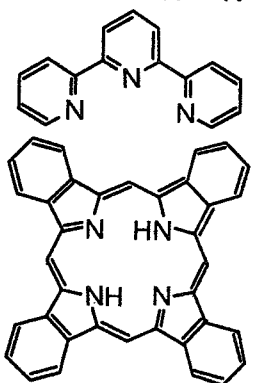
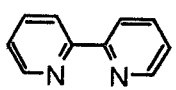
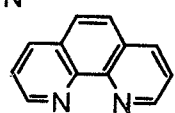
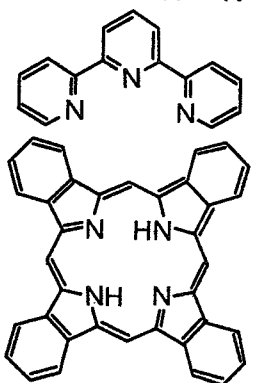
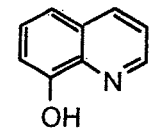
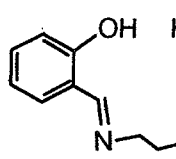
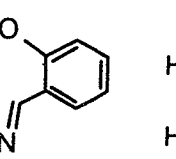
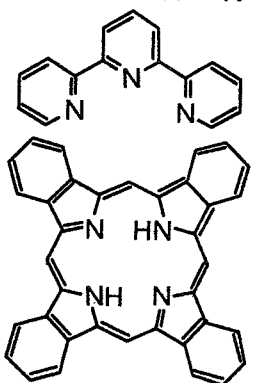
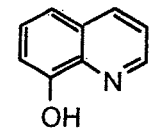
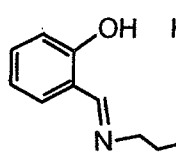
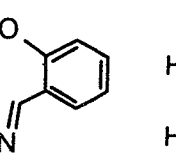
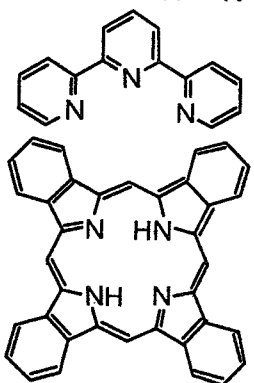
Донор- ный атом	Структурная формула	Дентатность
O	H_2O	Моно- дентатные
	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	Бидентатные
	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	Три- дентатный
	$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	Тетра- дентатные
N	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	Моно- дентатные
	$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$	Бидентатные
	$\text{HOOC}-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{COOH}$	Три- дентатный
		Тетра- дентатный
S	NH_3	Моно- дентатные
		Бидентатные
		Три- дентатный
		Тетра- дентатный
O, N	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Моно- дентатные
		Бидентатные
		Три- дентатный
		Тетра- дентатный
S, N	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OH})=\text{N}-\text{OH}$	Моно- дентатные
	$\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$	Бидентатные
	$\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Моно- дентатные
	$\text{HS}-\text{C}(\text{NR}_2)=\text{S}$	Бидентатные
O, N		Моно- дентатные
		Бидентатные
		Три- дентатный
		Тетра- дентатный
S, N		Моно- дентатные
		Бидентатные
		Три- дентатный
		Тетра- дентатный

Таблица 1.2. Некоторые координационные соединения металлов

Формула соединения	Координационное число	Форма координационного полиэдра	Дентатность лиганда	Донорный атом
$K[M(CN)_2]$; $M(I) = Cu, Ag, Au$	2	Линия	1	C
$[Ag(NH_3)_2]Cl$	2	—"	1	N
$[M(NR_2)_3]$; $R = Si(CH_3)_3$, $M(III) = Sc, Ti, Cr, Nd$	3	Треугольник	1	N
$[(CH_3)_3S][HgI_3]$	3	—"	1	I
$[Pt(EtNH_2)_4][PtCl_4]$	4	Квадрат	1	N, Cl
$[Au(CN)_2(bpy)]$	4	—"	1, 2	C, N
$K_2[CoCl_4]$	4	Тетраэдр	1	Cl
$[Ni(CO)_4]$	4	—"	1	C
$[TiCl_3(NMe_3)_2]$	5	Тригональная бипирамида	1	Cl, N
$[Cr(NH_3)_6][Ni(CN)_5] \cdot 2H_2O$: для атома Cr	6	Октаэдр	1	N
для атома Ni	5	Квадратная пирамида	1	C
$K_3[CoF_6]$	6	Октаэдр	1	F
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	6	Октаэдр	1	O
$[Cu(SCN)_2(NH_3)_4]$	6	Тетрагональная бипирамида	1	S, N
$K_4[V(CN)_7] \cdot H_2O$	7	Пентагональная бипирамида	1	C
$K_2[NbF_7]$; $K_2[TaF_7]$	7	Одношапочная тригональная призма	1	F
$(Et_4N)_4[U(NCS)_8]$	8	Куб	1	N
$Na_3[W(CN)_8] \cdot H_2O$	8	Квадратная антипризма	1	C
$[M(H_2O)_9](BrO_3)_3$; $M = Pr, Nd$	9	Трехшапочная тригональная призма	1	O
$[Ba(MeCONHCOMe)_5](ClO_4)_2$	10	Двухшапочная квадратная антипризма	2	O
$[Mg(H_2O)_6]_3[Ce(NO_3)_6]_2 \cdot 6H_2O$: для атома Ce	12	Икосаэдр	2	O

Элементарная ячейка кристалла соединения меди приведенного выше состава содержит два катиона $[Cu(ea)(Hea)_2]^+$ и центросимметричный димерный анион $[Cu(ea)(SCN)_2]_2^{2-}$. Особенность этой структуры состоит в том, что каждый из лигандов — молекулы этаноламина, его анионы и тиоцианатные группы — координируются разными способами. Координационный полиэдр катиона — квадратная пирамида, в основании которой расположены три атома азота двух нейтральных (недиссоциированных) и одной диссоциированной молекулы этаноламина, координированных моно- и бидентатно, и атом кислорода остатка (аниона) этаноламина. В вершине находится атом кислорода недиссоциированной молекулы этаноламина (рис. 1.17).

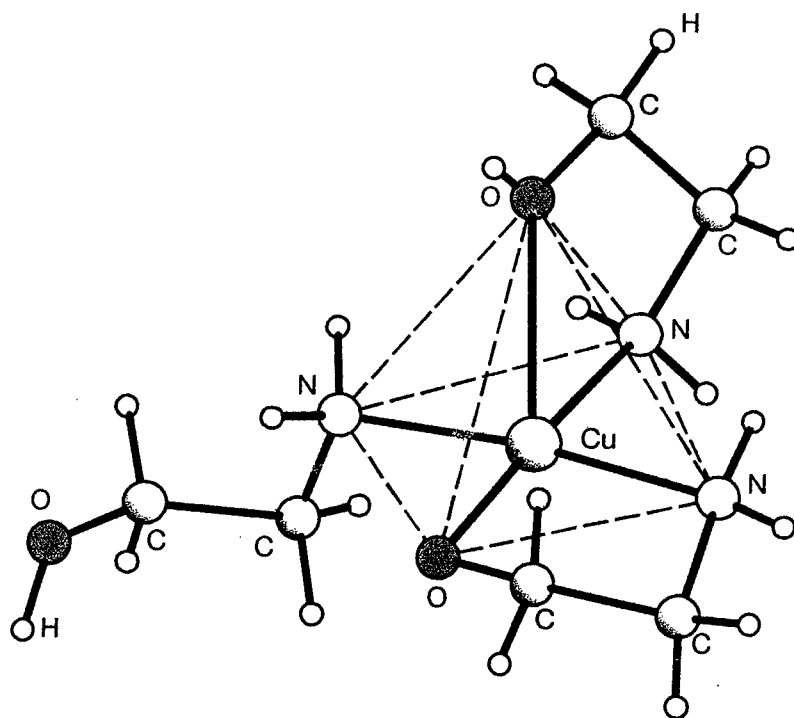


Рис. 1.17. Пространственное строение катиона $[\text{Cu}(\text{ea})(\text{Hea})_2]^+$ в соединении $\text{Cu}(\text{ea})(\text{Hea})\text{SCN}$

Координационные полиэдры двухдального аниона — деформированные тетраэдры, образованные атомами серы и азота мостиковых и атомами серы монодентатных SCN^- -групп и атомами кислорода анионов этаноламина (рис. 1.18).

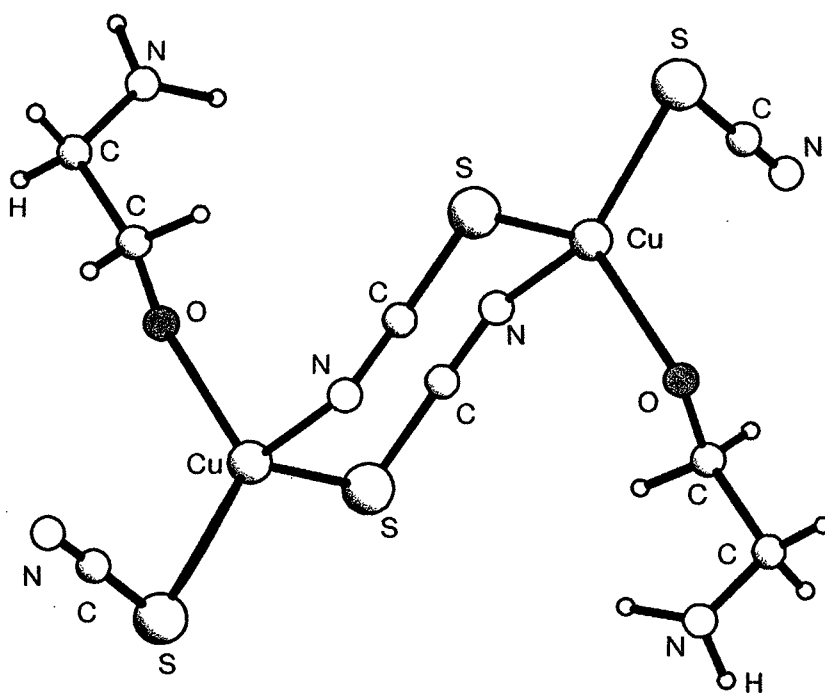


Рис. 1.18. Пространственное строение аниона $[\text{Cu}(\text{ea})(\text{SCN})_2]^{2-}$ в соединении $\text{Cu}(\text{ea})(\text{Hea})\text{SCN}$

Координационную формулу соединения $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CoCl}_3 \cdot 3\text{en} \cdot \text{H}_2\text{O}$ следует написать так: $[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В этом соединении кобальт(III) имеет к. ч. 6 за счет трех координированных бидентатных лигандов en. Анион $[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ содержит два мостиковых и шесть конечных Cl^- -ионов, медь при этом имеет к. ч., равное 5: две тригональные бипирамиды с общим ребром.

При анализе строения новых невернеровских координационных соединений и широком исследовании кристаллического строения этих и давно известных комплексов иногда возникают принципиальные трудности, связанные с определением координационного числа.

Рассмотрим, например, 6 наименьших расстояний V—O в кристаллическом оксиде V_2O_5 , нм: $\text{V—O}_\text{I} = 0,159$; $\text{V—O}_\text{II} = 0,178$; 2 расстояния $\text{V—O}_\text{III} = 0,188$; $\text{V—O}_\text{IV} = 0,202$; $\text{V—O}_\text{V} = 0,28$. Как выбрать атомы, входящие во внутреннюю сферу?

Из геометрических соображений однозначно решить этот вопрос невозможно. Поэтому одни авторы описывают структуру V_2O_5 как состоящую из цепочек связанных между собой тетраэдров VO_4 (к. ч. 4); другие считают, что правильнее говорить о тетрагонально-пирамидальном или тригонально-бипирамидальном окружении ванадия (к. ч. 5). Наконец, третьи описывают строение этого соединения, принимая тетрагонально-бипирамидальную координационную сферу ванадия (к. ч. 6).

При интерпретации разных свойств V_2O_5 каждый из этих подходов имеет свои преимущества. Поэтому в этом случае целесообразно говорить об *эффективном координационном числе*. Иначе говоря, если к. ч. нельзя однозначно выбрать из геометрических соображений, его можно выбрать, исходя из эффективности его использования для моделирования тех или иных свойств соединений.

Синтезировано и исследовано много комплексов металлов с ненасыщенными органическими лигандами — алкенами ($\text{R}_1\text{—CH=CH—R}_2$), алкинами ($\text{R}_1\text{—C}\equiv\text{C—R}_2$), ароматическими циклическими соединениями (бензол, гексафторбензол, циклопентадиенил-анион и др.), часто называемыми *π -лигандами*. В таких *невернеровских* соединениях координация лигандов осуществляется из-за взаимодействия орбиталей металлов с π -орбиталями ненасыщенных лигандов. Поэтому состав и пространственное строение таких комплексов нельзя охарактеризовать вернеровскими понятиями *координационное число* и *координационный полиэдр*, а к π -лигандам нельзя применить понятие *дентатность*, определенное для вернеровских лигандов. Например, некорректным следует считать вопрос: какое координационное число имеет хром в дибензолхроме $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$?

Для характеристики способа присоединения лиганда к центральному атому в металлорганической химии применяется понятие *гаптичность*. Гаптичность, как и дентатность, определяется числом атомов лиганда, непосредственно связанных с центральным атомом. Лиганды, присоединяющиеся одной двойной связью, т. е. двумя атомами (например, этилен), определяют как *дигапто*-лиганды. Бензол, если все атомы углерода равноудалены от центрального атома, является *гексагапто*-лигандом (т. е. по количеству атомов углерода, образующих π -систему). В формуле комплекса способ присоединения π -лиганда обозначается с помощью греческой буквы η с надстрочным индексом n , показывающим количество атомов, образующих π -систему лиганда. Например, формулу соединения Cr(III) с координированными циклопентадиенил- и двумя аллил-анионами записывают так: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$.

Несмотря на практически тождественные определения дентатности и гап-тичности, их применяют оба для отличия координации вернеровских лигандов от π -лигандов*.

В комплексах с π -лигандами для характеристики расположения лигандов вокруг центрального атома становится непригодным и понятие *координационный полиэдр*, определенное для вернеровских комплексов.

Характеристикой пространственного расположения ароматических колец в комплексе является расстояние от центрального атома до центра плоскости кольца и угол наклона кольца к линии, соединяющей центральный атом с центром плоскости кольца. Один центральный атом, окруженный с двух сторон взаимно параллельными ароматическими кольцами, образует соединение типа *сэндвич*. Координационное соединение из трех взаимно параллельно расположенных ароматических лигандов с двумя симметрично расположенными между ними атомами (ионами) металла называется *трехпалубным*. Для характеристики пространственного строения соединений с алкенами и алкинами также используют расстояние от центрального атома до середины двойной или тройной связи лиганда и угол между этой линией и двойной (тройной) связью.

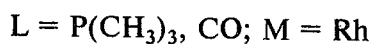
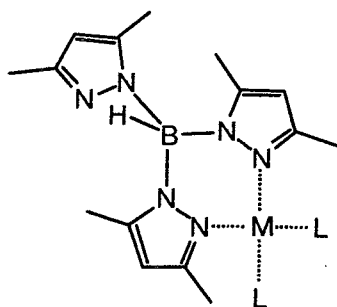
Обобщение вернеровских понятий *координационное число* и *дентатность* с включением π -комплексов становится возможным при использовании принципа изолобальности, сформулированного нобелевским лауреатом Р. Хофманом.

Характеристика состава и строения супрамолекулярных координационных соединений также требует создания новых понятий.

1.3. НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСОВ И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Первые названия координационным соединениям давали синтезировавшие их исследователи, часто используя цвет как характеристичное свойство. Так, желтое соединение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ еще и теперь называют лутеохлоридом (от лат. *luteos* — желтый), а зеленую соль $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ — празеохлоридом

* В публикациях в журнале «Organometallics» можно встретить применение гаптичности для характеристики способа координации *вернеровских* лигандов. Например, трис(пиразолил)-борат в комплексе



охарактеризован как дигапто-лиганд, хотя при публикации в журналах неорганической химии его называли бы бидентатным.

(от лат. *prasinos* — зеленый). Эти названия распространялись и на аналогичные соединения других металлов. Например, бесцветное соединение $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ по аналогии с соединением кобальта такого же состава, называли лутеохлоридом иридия. По цвету и с учетом способа получения соединения $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ получили названия соответственно желтой и красной кровяной соли. Некоторые координационные соединения назывались по имени синтезировавших их впервые исследователей. Так, соединение $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ называется солью Рейнеке, $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ — солью Цейзе, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ — зеленой солью Магнуса, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ — солью Фишера, $\text{H}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$ — кислотой Косса.

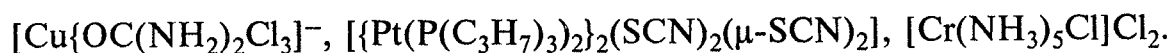
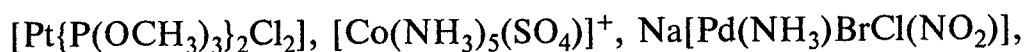
Первую логическую систему названий координационных соединений разработал А. Вернер. Его номенклатура использовалась длительное время, к ней обращаются и теперь. Однако номенклатура А. Вернера имеет существенные недостатки, например, она не может быть распространена на большое количество соединений, синтезированных позднее, например, $\text{Li}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $\text{Li}[\text{Ti}(\text{bpy})_3]$, $[\text{Re}(\text{CO})_6]_2$. Вообще с помощью этой номенклатуры нельзя назвать координационные соединения, в которых центральный атом имеет нулевую или отрицательную степень окисления.

Международный союз чистой и прикладной химии (IUPAC) предложил новую номенклатуру координационных соединений (правила 1957, 1970, 1990 г.). Согласно этой номенклатуре, формулу комплекса записывают в квадратных скобках и первым ставят символ центрального атома (комплексообразователя). Затем записывают обозначения анионных лигандов в алфавитном порядке, а за ними, также в алфавитном порядке — обозначения катионных и нейтральных лигандов. В конце записывают мостиковые лиганды (если они есть) в порядке увеличения мостиковой емкости (количества соединенных центральных атомов).

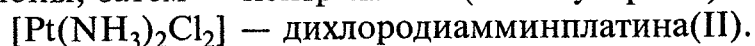
Мостиковые лиганды обозначают греческой буквой μ_n , где индекс $n = 3, 4, \dots$ показывает количество соединенных центральных атомов, если их больше чем два.

Если необходимо отделить формулы сложных лигандов, используют круглые скобки, а в более сложных случаях — также и фигурные, например: $[(...)]$, $\{[(...)]\}$, $\{[(...)]\}$.

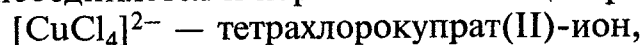
При написании формулы комплексных ионов после внешних квадратных скобок ставят заряд комплекса как верхний индекс или записывают полную формулу соединения в обычном порядке: катионы, а затем анионы, например:



Для образования названий сначала выделяют координационные сферы — комплексы (в формуле заключены в квадратные скобки). Их название определяет центральный атом и лиганды, названия которых приводятся в алфавитном порядке перед названием центрального атома. Сначала перечисляют лиганды — анионы, затем — нейтральные (молекулярные) лиганды:



Названия катионных и нейтральных комплексов не имеют специальных окончаний, а в названиях анионных комплексов есть суффикс *-ат*, который присоединяется к корню названия центрального атома, например:



$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ — тетракарбонилникель,

$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ — гексааквакальций-катион.

Традиционно в названиях катионных и нейтральных комплексов используют русские названия центральных атомов (железо, медь, золото и т. д.), однако, по рекомендации IUPAC, лучше использовать латинское название, как и в анионных комплексах, например:

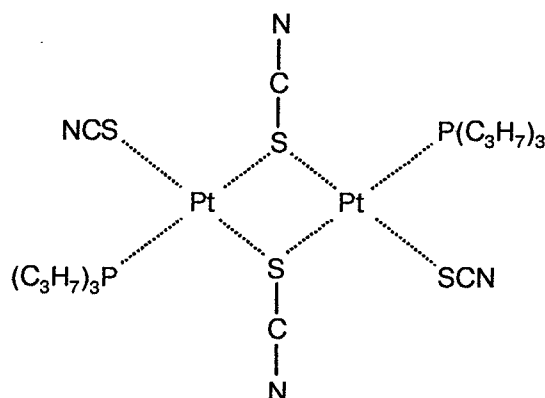
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ — гексацианоферрат(II),

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

$[\text{AuCl}_4]^-$ — тетрахлороаурат(III),

$[\text{Au}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2]^+$ — ди(тиокарбамид)аурум(I) или ди(тиокарбамид)золото(I).

В названиях полиядерных комплексов первыми перечисляют мостиковые лиганды в порядке уменьшения мостиковой емкости. Например, соединение



следует назвать так: ди-μ-тиоцианато-S-бис[тиоцианато(трипропилфосфин)-платина(II)] (после названия мостикового лиганда указывают мостиковый атом).

Важной составляющей названия комплекса являются названия лигандов. Названия анионных лигандов (табл. 1.3) образуют добавлением к названиям анионов окончания -о.

Таблица 1.3. Рекомендованные названия анионных лигандов

Формула	Анион	Лиганд	Формула	Анион	Лиганд
SO_4^{2-}	Сульфат	Сульфато	O^{2-}	Оксид	Оксо
PO_3S^{3-}	Тиофосфат	Тиофосфато	OH^-	Гидроксид	Гидроксо
N^{3-}	Нитрид	Нитридо	O_2^{2-}	Пероксид	Пероксо
N^{3-}	Азид	Азидо	CN^-	Цианид	Циано
S^{2-}	Сульфид	Тио	SCN^-	Тиоцианат	Тиоцианато
F^-	Фторид	Фторо (флюоро)	NO_2^-	Нитрит	Нитрито (-O-) Нитро (-N-)
Cl^-	Хлорид	Хлоро	S_2^{2-}	Дисульфид	Дисульфидо
Br^-	Бромид	Бром	I^-	Иодид	Иодо

Названия нейтральных и катионных лигандов не отличаются от названий соответствующих молекул и катионов и записываются в названии комплекса в скобках (за исключением: аква, амин, карбонил, нитрозил, которые записывают без скобок).

Количество лигандов в координационной сфере указывают, как это видно из приведенных выше примеров, с помощью греческих префиксов ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта- и т. д. В случае сложных лигандов (или тех, что уже содержат в названии приведенные префиксы), применяют префиксы бис- (два), трис- (три), тетракис- (четыре), пентакис- (пять) и т. д.

Часто возникает потребность указать в названии степень окисления центрального атома. Для этого в конце названия комплекса в скобках приводят римскую цифру с определенным знаком. Как пример дадим формулы и названия комплексов и координационных соединений:

$[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2\text{Cl}_2]$ — дихлоробис(триметоксофосфин)платина(II);

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]^+$ — сульфатопентаамминкобальт(III)-комплекс;

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

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

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ — хлоропентаамминхром(III) хлорид.

Названия соединений — электролитов, в соответствии с номенклатурой IUPAC, лучше давать в соответствии с порядком записи формулы: сначала катионы, а затем анионы, например, гексаамминиридий(III) хлорид, калий гексацианоферрат(II). Однако допускается и традиционная запись названия: сначала анион в именительном падеже, а затем катион — в родительном. В качестве примера приведем формулы и названия ряда комплексов:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{pyCl}]\text{Cl}$ — хлородиамминпиридинплатина(II) хлорид;

$[\text{Pt}(\text{en})_2(\text{CN})(\text{NO}_2)](\text{NO}_3)_2$ — нитроцианобис(этилендиамин)платина(IV) нитрат;

$\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_4]$ — калий тетрацианодиаквахромат(III);

$\text{Na}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ — натрий тетраизотиоцианатодиаамминхромат(III);

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

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

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ — тринитротриамминкобальт;

$[\text{ClFO}_3]$ — триоксофторохлор;

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ — бис(циклопентадиенил)феррум или бис(циклопентадиенил)-железо;

$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2]$ — дибромобис(трифенилфосфин)платина;

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ — диамминкупрум(I) гидроксид;

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

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ — гексаамминхром(III) нитрат;

$[\text{Ir}(\text{py})_4(\text{NO}_2)_2][\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$ — динитротетрапиридиниридий(III) динитроаргентат(I);

$\text{Li}[\text{Ti}(\text{bpy})_3]$ — литий трис(бипиридин)титанат(−1).

Если координационное соединение является кислотой, то ее название также образуется из двух слов, причем вторым словом всегда является «кислота». Основной же составной частью названия является слово, выведенное из названия аниона с помощью окончания *-ная*. Вот некоторые примеры кислот:

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

$\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферратная(III) кислота;

$\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферратная(II) кислота.

Названия комплексов с лигандами, являющимися ароматическими или ненасыщенными органическими молекулами (ионами), содержат греческую бук-

ву η с надстрочным числовым индексом, определяющими топологическую характеристику связей центрального атома с лигандом. Вот некоторые примеры записи формул и названий таких комплексов:

$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ — бис(η^5 -циклопентадиенил)железо;
 $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ — бис(η^6 -бензол)хром;
 $[\text{Cr}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$ — трис(η^3 -аллил)хром;
 $[\text{U}(\eta^8\text{-1,3,5,7-C}_8\text{H}_8)_2]$ — бис(η^8 -1,3,5,7-циклооктатераен)уран;
 $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]^+$ — трикарбонил(η^7 -циклогептатриенилиум)молибден(1+).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Определите понятия и приведите примеры:

- координационного числа;
- донорного атома;
- дентатности лиганда;
- гаптической лиганда;
- внутренней координационной сферы;
- внешней координационной сферы;
- комплекса;
- координационного соединения;
- координационного полиэдра;
- геликата;
- π -лиганда.

2. Назовите соединения:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$,
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{pyBrCl}]$, $[\text{PtCl}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{NH}_3\text{py}]\text{Cl}$,
 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{Ox})_3]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,
 $[\text{Be}_4(\text{CH}_3\text{COO})_6(\mu_4\text{-O})]$, $[\text{Cr}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\mu_3\text{-O})]^+$,
 $[(\text{Fe}(\text{phen})_2)_2(\mu_2\text{-O})]^{4+}$, $[\text{Ni}_4(\text{dbm})_4(\text{EtOH})_4(\mu_{1-1}\text{-N}_3)_4]$.

3. Напишите формулы комплексов:

- тетрахлородиаминокобальт(III)-анион, калий тетрахлородиаквакобальт(III);
- натрий триоксалатохромат(III), калий трихлорэтиленплатинат(II);
- диамминдитиокарбамидплатина(II).

ЛИТЕРАТУРА* К ГЛАВЕ 1

1. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. 4-е изд. Л.: Химия, 1971.
2. Желиговская Н.И., Черняев И.И. Химия комплексных соединений. М.: Высш. шк., 1966.
3. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1990.
4. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985.
5. Скопенко В.В., Савранський Л.І. Координаційна хімія. 2-е вид. Київ.: Либідь, 2004.
6. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. М.: Химия, 2001.
7. Нобелевские лекции:
Alfred Werner. On the constitution and configuration of higher-order compounds. Nobel Lecture, December 11, 1913;
Roald Hoffmann. Building Bridges between Inorganic and Organic Chemistry. Nobel lecture, December 8, 1981;
Jean-Marie Lehn. Supramolecular chemistry — scope and perspectives. Molecules — Supermolecules — Molecular devices. Nobel lecture, December 8, 1987;
Donald J. Cram. The design of molecular hosts, guests, and their complexes. Nobel Lecture, December 8, 1987;
Charles J. Pedersen. The discovery of crown ethers. Nobel lecture, December 8, 1987.

Все нобелевские лекции можно посмотреть на сайте: <http://nobelprize.org/chemistry/index.html>

* Дополнительная литература и список журналов, публикующих материалы по координационной химии, приведены в приложениях 2 и 3.

2

ГЛАВА

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СИСТЕМАТИКА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Координационные соединения можно синтезировать в водных и неводных растворах, расплавах, а также в твердой и газовой фазах. В последнее время широко используют неводные растворы при синтезе соединений с необычной степенью окисления центрального атома и при получении соединений, которые в водном растворе из-за гидролиза или совсем не образуются, или очень быстро разлагаются. Так, хотя образование селеноцианатов цинка, кобальта, хрома, никеля, лантаноидов, марганца и возможно в водной среде, выделить координационные соединения на их основе из воды не удастся. В то же время из ацетоновых, диметилформамидных, тетрагидрофурановых растворов координационные селеноцианатные соединения перечисленных выше металлов синтезируются сравнительно легко.

Часто координационные соединения получают, используя в качестве растворителей жидкий аммиак, хлорид тионила, тетрагидрофуран, ацетонитрил, диметилсульфоксид, бис(моноклорид)серы и др. Координационные соединения можно синтезировать также в смеси растворителей. Например, из ацетоновых и спиртовых растворов часто осаждают соединения бензолом, диоксаном, петролевым эфиром.

Использование повышенного давления и высоких температур дает возможность синтезировать соединения, не образующиеся в обычных условиях. *Гидротермальный синтез*, проводящийся в автоклаве, позволяет синтезировать полимерные соединения с лигандами, образующими в обычных условиях лишь мономерные комплексы. Например, в гидротермальных условиях синтезированы координационные полимеры, в которых мостиковыми лигандами являются этилендиаминтетрауксусная и щавелевая кислоты, никогда не образующиеся при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Необходимость разработки методов использования солнечной энергии стимулирует развитие *фотохимических* методов синтеза координационных соединений.

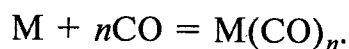
В современной технике перспективными оказались материалы на основе полиядерных координационных соединений и координационных полимеров, дизайн и разработка методов синтеза которых очень актуальны.

2.1. РЕАКЦИИ И МЕТОДЫ СИНТЕЗА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В синтезе координационных соединений используются химические реакции практически всех известных типов, осуществляемые во всех агрегатных состояниях. Поскольку в современной координационной химии широко используются как неорганические, так и органические лиганды, используемые

реакции относятся к реакциям и неорганических соединений, и органических. Охарактеризуем кратко основные реакции, применяемые для синтеза координационных соединений.

• **Непосредственное взаимодействие реагентов**, например синтез карбониллов металлов из металлов и оксида углерода:



Другие примеры синтеза комплексов непосредственным взаимодействием реагентов приведены на рис. 2.1.

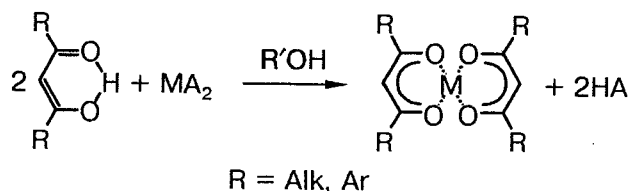
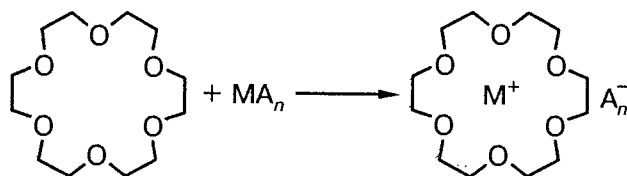
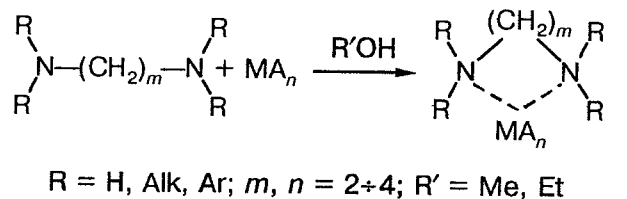
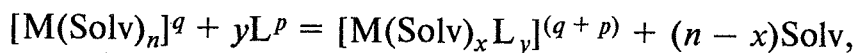


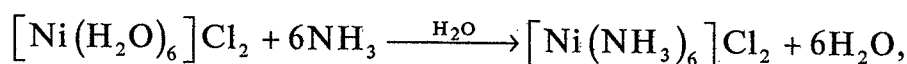
Рис. 2.1. Схемы синтеза комплексов путем непосредственного взаимодействия реагентов

• **Обмен лигандов** — эти реакции наиболее распространены для синтеза комплексов со времен А. Вернера. Сольватированные ионы металлов, образующиеся при растворении солей, взаимодействуют с сольватированными лигатирующими соединениями:

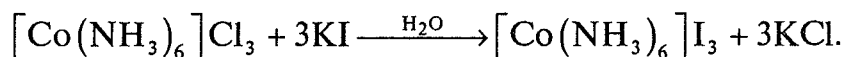


при применении водных растворов $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}$. Если при замещении лигандом молекул растворителя координационное число (к. ч.) центрального атома не изменяется, а лиганд монодентатен, то $y = \text{к. ч.} - x$, а для металлов IV периода $y = 6 - x$, поскольку в сольватоконплексах этих металлов наиболее распространено координационное число, равное 6.

Так, получение продуктов присоединения аммиака к разным соединениям сводится к действию его избытка на водные или неводные растворы солей металлов. Применяется также действие газообразного аммиака на разные вещества. Из водного раствора можно легко синтезировать соединение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Синтетические обменные реакции используются не только для обмена внутрисферных лигандов:



а и для обмена внешнесферных анионов:



Если исходная соль в водном растворе гидролизует, то добавление аммиака в такой раствор приводит к образованию основных солей или гидроксида. Поэтому координационные соединения аминного типа для такой соли лучше всего синтезировать из неводного раствора. Например, растворением безводного хлорида хрома(III) в жидком аммиаке и последующей кристаллизацией можно получить соединение $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Из эфирного раствора синтезируют $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$, из ацетонитрильного — $\text{K}_3[\text{Al}(\text{NCS})_6]$, из диметилформамидного — $[\text{M}(\text{NCX})_2(\text{dmf})_4]$, где $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$, а $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$. Для синтеза соединения $\text{cis}[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ на диметилформамидный раствор CrCl_3 действуют этилендиамином.

При синтезе координационных соединений может использоваться не только замещение лигандом молекул растворителя во внутренней сфере, но и замещение другого лиганда. Этот метод удобно применять в отсутствие устойчивых растворимых солей металла. Например, соли многих металлов в степенях окисления три и больше очень гигроскопичны и быстро гидролизуют в водных растворах. Вместе с тем эти соли обычно плохо растворяются в малополярных растворителях. В таких случаях для синтеза требуемого комплекса выбирают другой комплекс нужного металла и проводят реакцию обмена с выбранным лигандом в неводной среде. Пример такого синтеза показан на рис. 2.2.

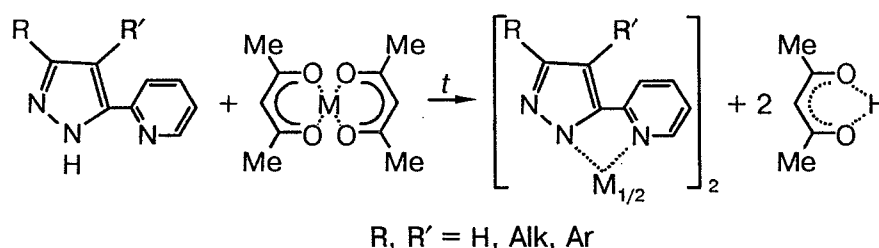
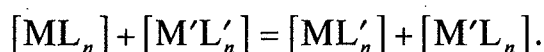


Рис. 2.2. Схема реакций обмена лигандов в хелатах

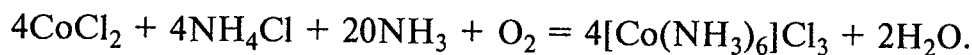
• **Реакции двойного обмена** — реакции обмена лигандов при взаимодействии комплексов, образованных разными металлами и лигандами. Эти реакции особенно эффективны, если растворы солей вследствие гидролиза (сольволиза) не устойчивы или не удастся подобрать растворитель для данной соли:



Так можно получить, например, тетрагалогено- и тетра(псевдогалогено)-меркураты цинка, кобальта, никеля, кадмия и др. Для этого сначала растворяют HgX_2 в условиях избытка KX , NaX , где X — галогенид- или псевдогалогенид-ион, и дальше к раствору прибавляют рассчитанное количество нитрата или хлорида металла(II). В осадок выпадают координационные соединения $\text{M}[\text{HgX}_4]$.

Этот метод часто применяется для обмена щелочного металла (M) на переходный (M') в комплексах различных типов. В химии хелатов этот метод осо-

• **Окислительно-восстановительные реакции, включая электрохимические.** Образование координационных соединений может сопровождаться реакциями окисления-восстановления. Так, координационные соединения кобальта(III) получают из солей кобальта(II). Если окислять кобальт(II) кислородом воздуха, а еще лучше — пероксидом водорода в присутствии аммиака, то можно получить соединения гексаамминкобальта(III), например:

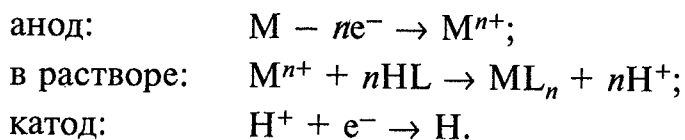


Соединения, в которых центральный атом имеет аномально низкую степень окисления, как правило, синтезируют в неводных растворах. При этом восстановителями являются активные металлы (чаще всего щелочные), оксид углерода и др. Так, диборан в эфирном растворе с амальгамой натрия дает вместе с NaBH_4 также NaB_3H_8 , а тетраборан в этом же растворителе с аммиаком образует $[(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2][\text{B}_3\text{H}_8]$ и $[\text{H}_3\text{NB}_3\text{H}_7]$. Не меньшие возможности окислительно-восстановительного синтеза координационных соединений и в солевых расплавах. Например, BiCl_3 при наличии хлорида алюминия можно восстановить металлическим висмутом по уравнению



Красно-коричневое координационное соединение висмута(I) имеет температуру плавления 253 °С.

Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе широко применяемых *электрохимических методов* синтеза координационных соединений. Синтез соединений кобальта, содержащих аммиак, путем анодного растворения металлического кобальта в водных или метанольных растворах аммиака еще в начале XX в. осуществил Л.А. Чугаев. Он же предложил электрохимические методы синтеза аммиакатов платины и хелатов никеля с диметилглиоксимом и этилендиамином. Сегодня синтез координационных соединений металлов путем их анодного растворения в присутствии соответствующих лигандов стал общим методом. Реакции, происходящие при таком синтезе, схематически можно представить так:

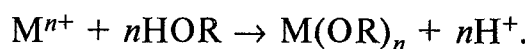


Эти реакции не отражают всех стадий электрохимического процесса, которых может быть много, так как электрохимически активными могут быть все компоненты раствора: лиганды и комплексы. Поэтому приведенные реакции схематически отражают лишь образование ионов металлов и основную реакцию комплексообразования. Используя неводные растворители как среду, в которой проводится электролиз, можно синтезировать комплексы, трудно получаемые другими методами. Рассмотрим несколько примеров.

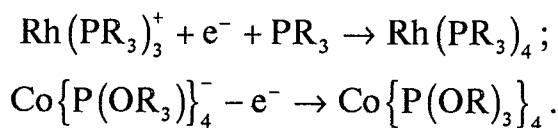
Электрохимическим методом синтезируют хелаты, в частности, хелаты металлов с высокими степенями окисления, например, β -дикетонаты Ti(IV) , Zr(IV) , Hf(IV) , Nb(V) , Ta(V) . Электрохимические синтезы β -дикетонатов доведены до технологического уровня с выходом 80...90 % украинскими (С.В. Волков, Е.А. Мазу-

ренко) и белорусскими (Н.Н. Костюк) учеными. Из-за гидролиза солей этих металлов и малой растворимости комплексов синтез большинства их координационных соединений в водных растворах невозможен. Используя неводную среду и добавляя соли тетраалкиламмония для увеличения электропроводности раствора, электрохимический синтез β -дикетонатов проводят с хорошим выходом.

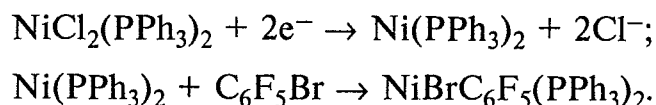
Другой пример успешного использования анодного растворения металлов — синтез алкоксидов металлов $M(OR)_n$. Для этого синтеза используют спиртовую среду. Спирт одновременно является лигандом:



Окислительно-восстановительные процессы на электродах широко используют для синтеза комплексов с разными степенями окисления центрального атома. Например, окислительно-восстановительные процессы используют для синтеза комплексов металлов с низкими степенями окисления:

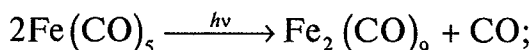


Комплексы с низкими степенями окисления центральных атомов (металлов) имеют повышенную реакционную способность, в частности замещают атомы галогена в галогенуглеводородах. Поэтому электрохимическое восстановление комплексов в присутствии галогенуглеводородов может сопровождаться образованием новых комплексов с углеводородными лигандами, например:

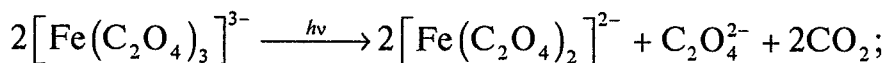


• **Фотохимические реакции** широко применяются для синтеза комплексов. Фотоактивация, т. е. активация соединения, вызванная поглощенным квантом света, может по-разному использоваться для получения новых координационных соединений:

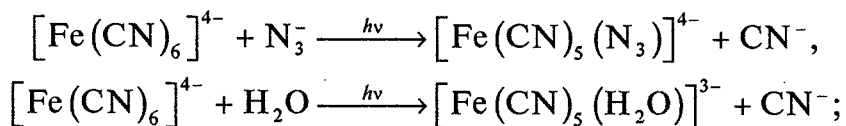
— *фотохимическое разложение (фотодиссоциация) соединений с частичным отщеплением лигандов:*



— *реакции окисления-восстановления:*



— *реакции обмена (в частности, фотоактивация); в возбужденном состоянии комплексы станут более лабильными:*



— окисление (восстановление) комплекса и обмен лигандов, например, фото-восстановление аминных комплексов Co(III) с последующей их акватацией;

— фотоизомеризация комплексов, например, рацемизация оптически активных форм $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$;

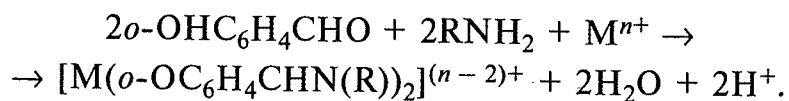
— *цис-транс-изомеризация*, например, преобразование *цис*- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ под действием света ($\lambda = 370$ нм) в *транс*-изомер с квантовым выходом 0,15 и преобразование *транс*- $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ под действием света ($\lambda = 500$ нм) в *цис*-изомер с квантовым выходом 0,3.

• **Реакции темплатного синтеза**; синтез лигандов осуществляется в процессе комплексообразования.

Одним из важных эффектов комплексообразования является изменение свойств лигандов под влиянием центрального атома. Весь металлокомплексный катализ основывается на этом эффекте. Координированная молекула воды может проявлять сильные кислотные свойства, координированные платиной(II) алифатические амины, пиридин, сульфаминовая кислота приобретают способность окисляться перманганатом калия, тогда как в свободном состоянии в растворе эти соединения перманганатом не окисляются и т. д.

Рассмотрим реакции образования координационных соединений с одно-временным синтезом самих лигандов, которые получили название *темплатного синтеза*, или *реакций на матрицах*. Значительный вклад в разработку темплатных методов синтеза координационных соединений внесли исследования, выполненные под руководством профессора Н.В. Гэрбэлэу (Институт химии Молдавской АН, г. Кишинев).

♦ *Реакции темплатного синтеза координационных соединений с основаниями Шиффа* из ароматического *о*-гидроксиальдегида и алкиламина в присутствии иона металла-комплексообразователя были открыты одними из первых:



Подобная реакция происходит с разными металлами-комплексообразователями: Ni(II), Cu(II), Co(II) [с окислением последнего в процессе реакции кислородом воздуха в Co(III)] и многими другими. Изучение кинетики и механизмов реакций образования координационных соединений с основаниями Шиффа показало, что различные металлы обуславливают различные механизмы и пути реакций и все они — сложные, многостадийные процессы. Роль матрицы в реакции играет соединение с одним из лигандов, например комплекс с ароматическим *о*-гидроксиальдегидом.

♦ *Синтез комплексов металлов с α -дииминами*. В отсутствие металла-комплексообразователя свободные α -диимины синтезировать не удастся. Компонентами реакции являются α -дикетоны, алкиламины и ион металла-комплексообразователя (рис. 2.5).

В аналогичной реакции с гидроксиламином вместо алкиламина образуются α -диоксимовые комплексы (рис. 2.6).

В этих реакциях вследствие темплатного синтеза образуются комплексы с бидентатными лигандами. Ниже приведены примеры образования комплексов с три- и тетрадентатными лигандами. При взаимодействии *о*-гидроксибензальдегида с аминоуксусной кислотой (глицином) в присутствии соли меди(II) образуется устойчи-

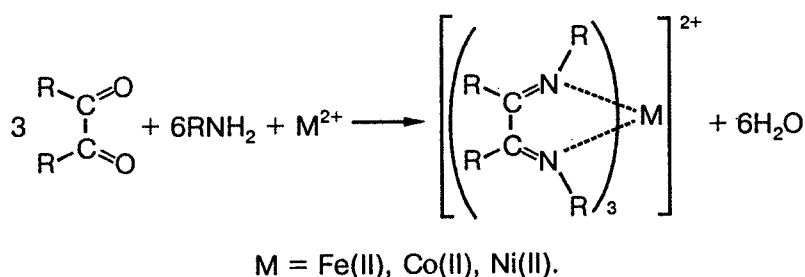
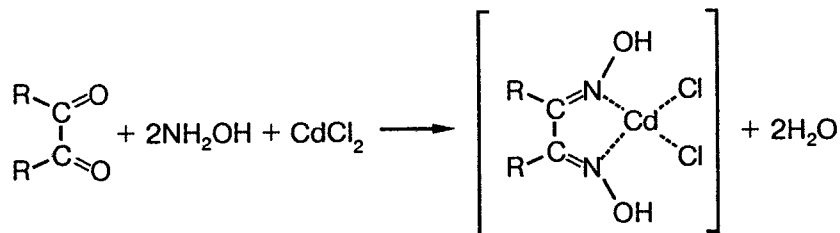


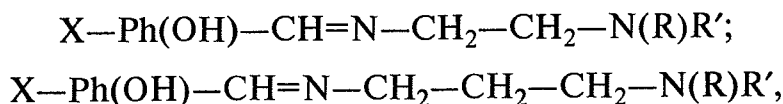
Рис. 2.5. Схема реакций темплатного синтеза хелатов из α -дикетонатов и алкиламинов

Рис. 2.6. Схема реакций темплатного синтеза диалкилдиксимдихлорокадмия из α -дикетонатов и гидроксилamina



вое соединение с тридентатным лигандом — салицилиденглицином, который в свободном состоянии является неустойчивым, легко гидролизуется (рис. 2.7).

♦ *Синтез координационных соединений с основаниями Шиффа с использованием диаминов и их алкилпроизводных.* Взаимодействием бис(салицилальдегид)-никеля(II) с алкилпроизводными этилен- и пропилендиамина синтезированы координационные соединения тридентатными лигандами с общими формулами



где X — заместители в 3(5)-положениях бензольного кольца: алкил, Cl, NO₂; R, R' — водород или алкил.

♦ *Автоконденсация o-аминобензальдегида* приводит к образованию азометиновых макроциклических систем, которые могут быть выделены исключительно в виде координационных соединений, состав и строение которых зависят от металла-комплексобразователя. В присутствии ионов Ni²⁺ и Co²⁺ образуются координационные соединения с тетрааза- и триазамакроциклическими лигандами (рис. 2.8). Медь(II) образует в этих условиях координационные соединения только с тетрадентатным taab.

Широко известны примеры темплатного синтеза с образованием координационных соединений с тетрадентатными лигандами.

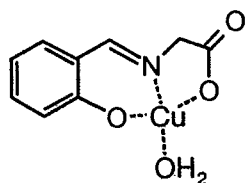


Рис. 2.7. Формула комплекса меди(II) с салицилиденглицином

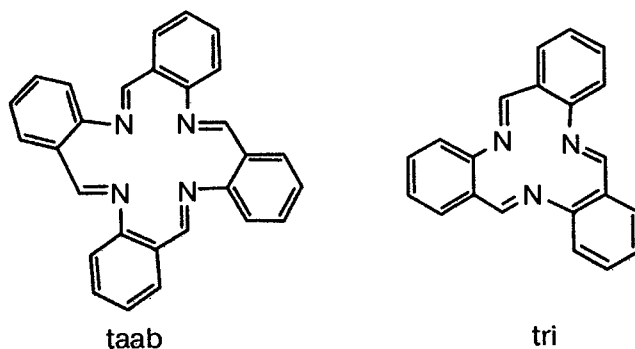


Рис. 2.8. Формулы тетрааза- (taab) и триазамакроциклов (tri)

♦ При взаимодействии α -дикетонов с алкилдиаминами в присутствии солей некоторых металлов образуются комплексы с основаниями Шиффа как молекулярные продукты. В отсутствие металла, как и во многих других случаях, вследствие конденсации α -дикетонов с аминами образуются полимерные, смолоподобные соединения. Аналогично, беря вместо диаминов меркаптоамины, можно синтезировать координационные соединения с S-, N-лигандами. Примеры формул комплексов, синтезируемых в присутствии Cu(II) или Ni(II), схематически показано на рис. 2.9.

Координационное соединение бис(меркаптобензальдегидо)никель(II) с бидентатным лигандом аналогично взаимодействует с этилендиамином с образо-

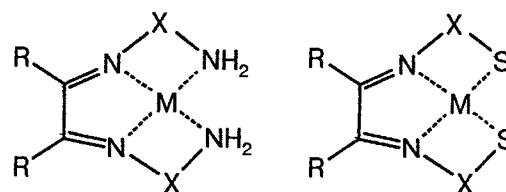
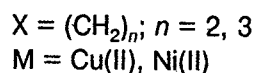
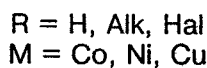
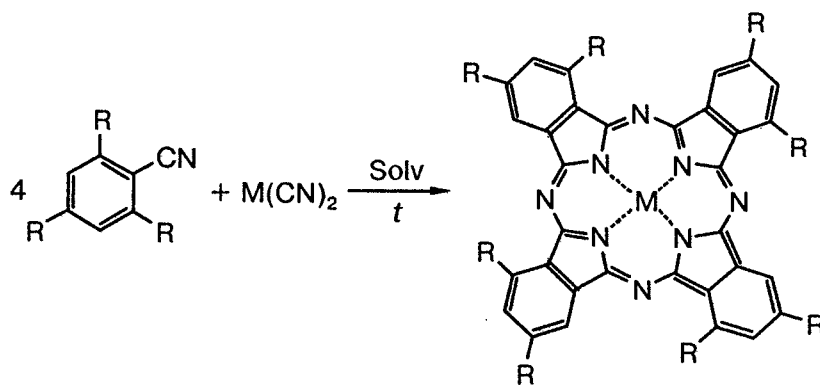
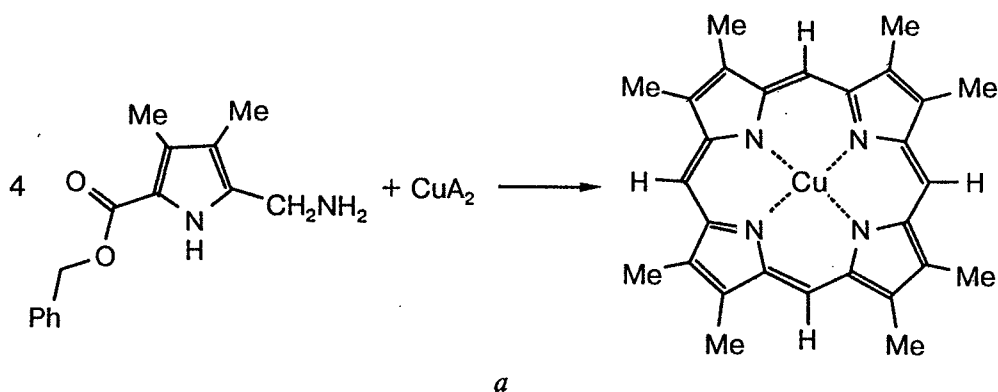


Рис. 2.9. Формулы комплексов металлов, образующихся при темплатном синтезе в присутствии α -дикетонов и алкилдиаминов

ванием нового комплекса — бис(меркаптобензилиден)этилендиаминникеля(II), соединения с тетрадентатным лигандом.

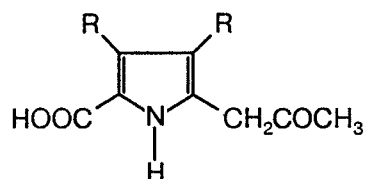
♦ Большое значение имеет *темплатный синтез* для получения координационных соединений металлов с *макроциклическими лигандами* — *порфиринами* (рис. 2.10, а) и *фталоцианинами* (рис. 2.10, б).



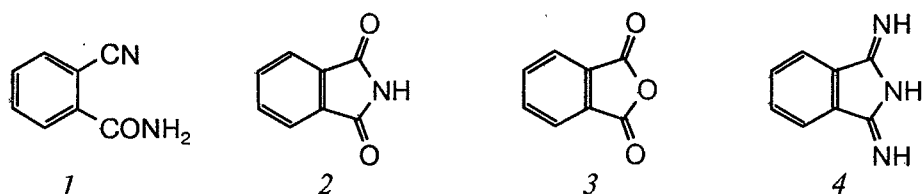
б

Рис. 2.10. Схемы синтеза порфиринов (а) и фталоцианинов (б)

В приведенных синтезах могут участвовать и другие реагенты-прекурсоры (предшественники) терпиррольных макроциклических хелатов. Таковыми для порфириновых комплексов являются, например α , α' -дизамещенные пирролы:



Фталоцианины получают исходя из *o*-цианобензамида (1), фталимида (2), фталиевого ангидрида (3) и дииминоиндолина (4):



Большой интерес представляют краун-содержащие фталоцианины. Методы синтеза таких фталоцианинов (рис. 2.11, а), а также полиядерных коорди-

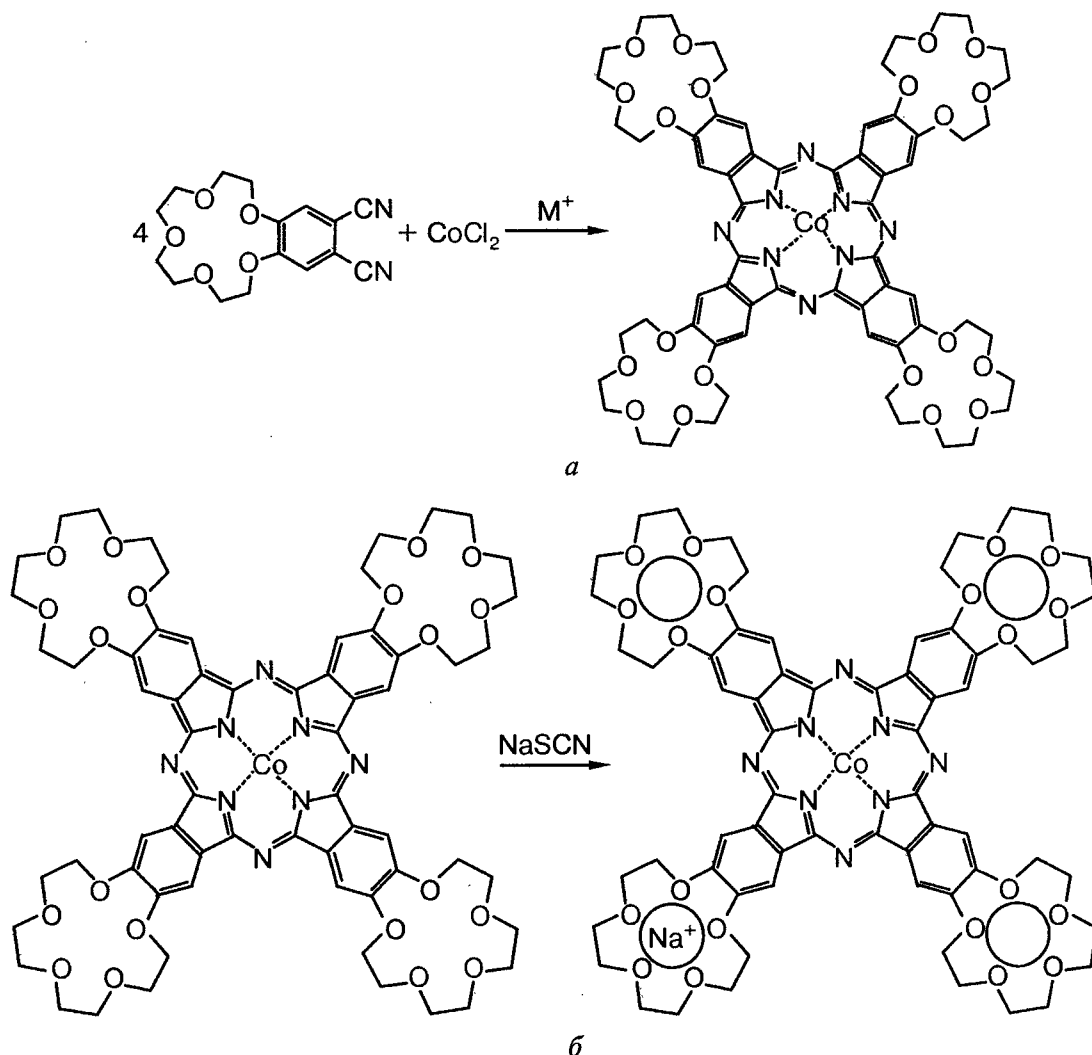
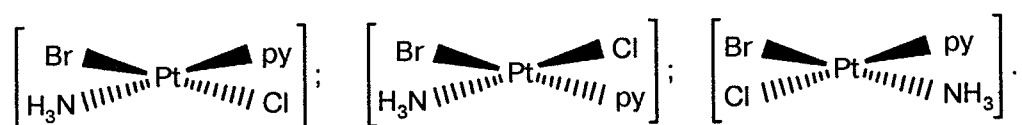


Рис. 2.11. Схемы синтеза координационных соединений с краун-фталоцианинами:
а — общая схема; б — натриевый комплекс

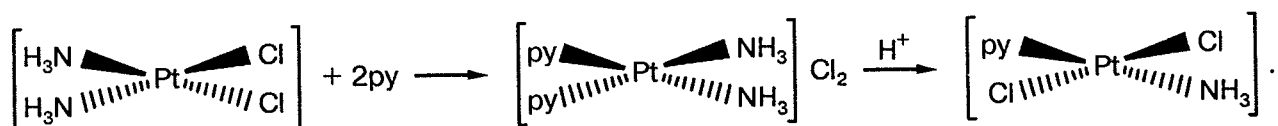
В *цис*-изомере $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{ClNO}_2]$ взаимное влияние координированных групп намного меньше, чем в *транс*-изомере, поэтому реакция акватации хотя и происходит, но протекает значительно медленнее.

Правило трансвлияния Черняева сыграло важную роль в разработке методов синтеза геометрических изомеров. Только благодаря ему удалось предсказать пути синтеза изомеров, содержащих разные лиганды во внутренней сфере. Так, синтезированы изомеры соединений $\text{Pt}(\text{II})$ с четырьмя разными лигандами $[\text{PtAXYZ}]$, а для платины(IV) — даже изомеры с шестью разными лигандами.

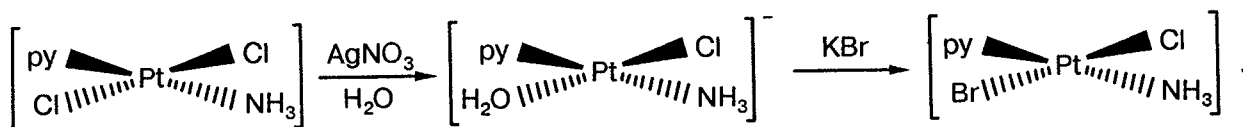
Рассмотрим пример использования правила трансвлияния при синтезе геометрических изомеров платины(II) состава $[\text{PtNH}_3(\text{py})\text{BrCl}]$. Для такого состава координационная теория предсказывает существование трех геометрических изомеров:



Синтез первого изомера был осуществлен исходя из *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$:

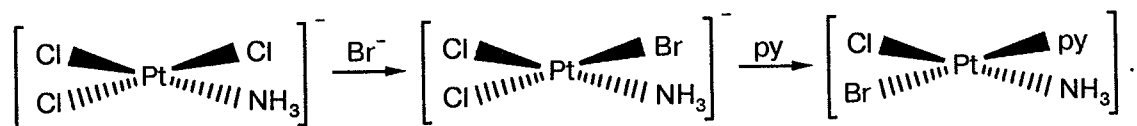


В полученном *транс*-изомере благодаря сильному трансвлиянию хлоридного лиганда можно легко заместить один из хлорид-ионов на бромид:



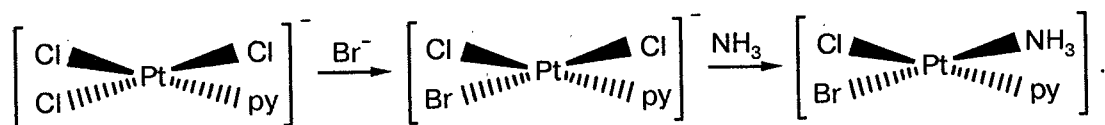
В результате прохождения реакции из раствора выпадает желтый кристаллический осадок первого изомера.

Второй изомер был синтезирован по схеме:



В трихлороамминплатинате(II) калия вследствие трансвлияния наиболее ослабленными являются связи $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}$. Это дает возможность заместить один из хлорид-ионов бромидом. Если подействовать на это бромпроизводное соединение пиридином, то из-за большего трансвлияния бромид-иона замещаться пиридином должен находящийся в *транс*-положении к нему хлорид-ион.

Третий изомер можно синтезировать по схеме:



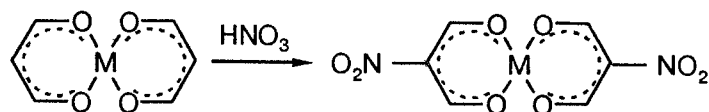
Как и в рассмотренных выше примерах, реакции замещения в предлагаемой схеме происходят в соответствии с правилом трансвлияния.

национных соединений (рис. 2.11, б) разработаны коллективом под руководством профессора А.Ю. Цивадзе (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва).

Аналогичные методы используются и для синтеза краун-эфиров, природных макроциклических соединений и их аналогов — порфиринов, фталоцианинов и их производных.

Обобщая рассмотренные методы темплатного синтеза, отметим, что эти реакции, обладая значительной универсальностью, сохраняют и черты характерности. Это проявляется в том, что каждая из реакций может проходить лишь при участии определенных металлов. Большинство реакций конденсации проходит на матрице, образуемой Ni(II) и Cu(II) с определенными лигандами.

• **Каталитические (или псевдокаталитические) реакции;** образование нового комплекса происходит путем изменения состава лигандов. Например, ацетилацетон прямо пронитровать не удастся. Но комплекс металла с нитроацетилацетоном получается прямым нитрованием ацетилацетонатного комплекса. Комплексообразование облегчает электрофильное замещение у второго атома углерода:



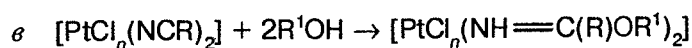
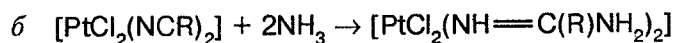
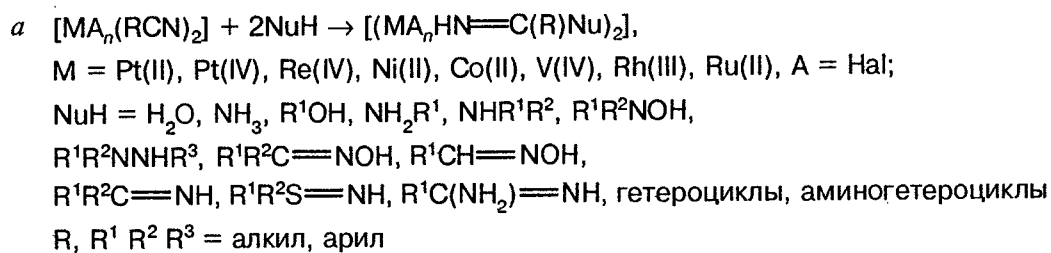
Проблеме реакционной способности лигандов посвящена обширная литература. Остановимся на некоторых примерах из этой области. К ним относятся реакции превращения комплексов нитрилов с NH- и HO-нуклеофилами. Первые из них известны по публикациям К.А. Гофмана и Л.А. Чугаева (начало XX в.) и продолжают изучаться в настоящее время (В.Ю. Кукушкин, А. Помбейро). Типичные реакции взаимодействий нитрильных комплексов металлов с нуклеофилами схематически показаны на рис. 2.12.

Важную область современной координационной химии представляют реакции лигандов с льюисовскими кислотами. Они, в основном, используются для получения гомо- и гетерометалльных ди- и полиядерных комплексов. Примеры таких реакций приведены на рис. 2.13.

Выполнены многочисленные исследования *клатратохелатов*, образующихся при взаимодействии оксиматов металлов с льюисовыми кислотами — солями и комплексами переходных и непереходных элементов (Я.З. Волошин, Москва; Н.А. Костромина, Киев). Схемы реакций взаимодействия оксиматов металлов с льюисовыми кислотами приведены на рис. 2.14. С учетом возможности варьирования состава R, R', M, M', A проводится дизайн и синтез разнообразных клатратохелатов с направленно подобранным сочетанием металлов-комплексообразователей.

Разрабатываются также специальные методы синтеза координационных соединений, классифицируемые по составу (природе) прекурсоров, фазовому составу реагентов, способам активации реагентов.

• В **прямых синтезах** в качестве прекурсоров металлов применяются сами металлы, что и обусловило название этой группы методов. Методы *газофазного синтеза* также имеют свою специфику, проявляющуюся как в механизмах реакций, так и в структуре образуемых соединений и материалов. Важно также исследование реакций, проходящих в твердой фазе и на границах фаз. Изучено



$n = 2, 4$

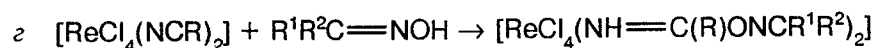
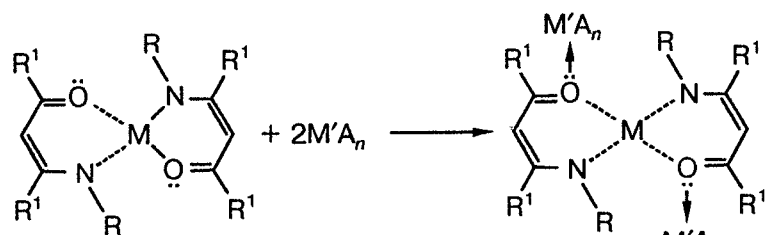


Рис. 2.12. Схемы реакций взаимодействия комплексов металлов с нуклеофилами:

а — обобщенная схема реакции; б — взаимодействие дихлординитрилплатины(II) с аммиаком; в — взаимодействие нитрильных хлоридных комплексов Pt(II) и Pt(IV) со спиртами; г — взаимодействие тетрахлординитрилрения(IV) с оксимами



$R = H, Alk, Ar, Het; R^1 = Alk, Ar; M, M' = d-, p\text{-металлы}$

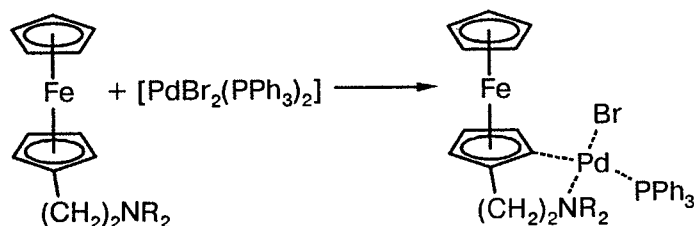
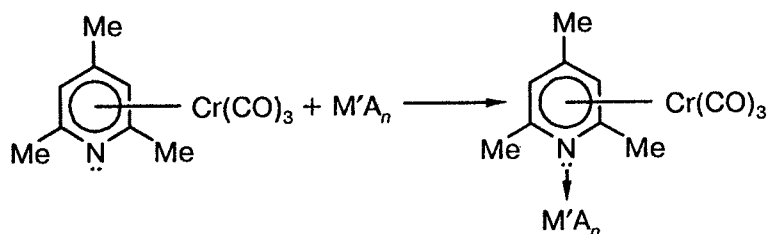


Рис. 2.13. Схемы реакций взаимодействия комплексов-лигандов с комплексами-львио-совыми кислотами

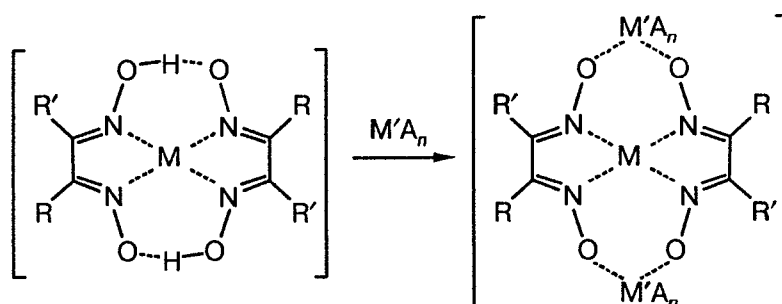


Рис. 2.14. Схемы реакций взаимодействия оксиматов металлов с льюисовыми кислотами:
 $R, R' = \text{Alk}, \text{Ar}$; $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$; $M' = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sb}$;
 $A = \text{Hal}^-, \text{BF}_4^-$ и др., $n = 3+5$

огромное количество реакций комплексообразования на поверхности твердого сорбента, которые проходят в условиях контакта твердой (сорбент) и жидкой (раствор) или газовой (воздух) фаз. Механизмы этих реакций и состав продуктов реакций также часто существенно иные, чем при реакциях соответствующих реагентов в растворах. Влияние фазового состава реагентов особенно существенно при синтезе не только соединений определенного состава (определенной молекулярной структуры), но и супрамолекулярных соединений — соединений с определенной наноструктурой.

Применяются также разные методы активации реакций комплексообразования. Кроме традиционного нагревания смеси реагентов с помощью разного рода электронагревателей (печек, плиток, термостатов) нашли применение СВЧ-нагреватели. Механохимические и трибохимические методы также позволяют синтезировать новые координационные соединения. Облучение смеси реагентов ультразвуком разной частоты и мощности давно используется химиками как для ускорения реакций, так и для синтеза новых соединений, не получающихся в иных условиях. Перечисленные методы проведения реакций часто приводят не только к более эффективному протеканию реакций, но и к изменению состава продуктов.

Прямые синтезы, характеризуемые взаимодействием металлов-комплексообразователей с реагентами-лигандами в присутствии окислителей (или без них, если металл сохраняет нулевую степень окисления в комплексе), осуществляются во всех агрегатных состояниях.

С середины 70-х годов прошлого столетия начали развиваться методы прямого синтеза координационных соединений непосредственно из металлов или их оксидов, среди преимуществ которых можно отметить одностадийность, безотходность и возможность получения комплексов, не образующихся в условиях традиционных методов. В настоящее время методы прямого синтеза интенсивно разрабатываются в лабораториях Ростовского государственного и Киевского национального им. Тараса Шевченко университетов.

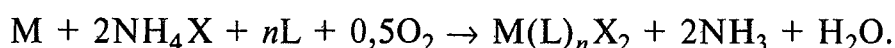
Синтезы координационных соединений с участием газообразных исходных веществ можно осуществить при повышенном давлении (например, карбонилы металлов, гидроборатов и гидроалюминатов). Так, NaAlH_4 получают по реакции



при температуре 150°C и давлении водорода 15 МПа в тетрагидрофуране или диглиме.

Использование неводных растворов дает возможность проводить прямой синтез в «мягких» условиях без участия агрессивных реагентов. Вот пример синтеза соединения Cu(ea)(Hea)SCN , о кристаллическом строении которого шла речь в гл. 1: в реактор вносят 0,01 моль порошка меди, 0,01 моль NH_4SCN , прибавляют моноэтаноламин и нагревают при температуре 50...60°C в течение 10...15 мин. Из раствора соединение осаждается изопропанолом.

Одним из наиболее перспективных реагентов для прямого синтеза координационных соединений оказались соли аммония, с участием которых достаточно легко синтезировать как моно-, так и разнометалльные комплексы. Реакции прямого синтеза монометалльных комплексов протекают по двум основным схемами:



В зависимости от природы металла и растворителя прямым синтезом довольно легко удается получить:

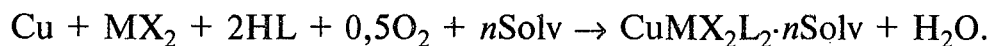
аммиакаты — $\text{M}(\text{NH}_3)_n\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$; $n = 2, 4, 6$);

сольваты — $\text{M}(\text{Solv})_n\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$; $\text{Solv} = \text{dmf}, \text{dmsO}$; $n = 2, 4$);

аминосольваты — $\text{M}(\text{NH}_3)_n(\text{Solv})_m\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{SCN}$; $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{dmf}, \text{dmsO}$; $n = 1, 2, 4$; $m = 1+5$).

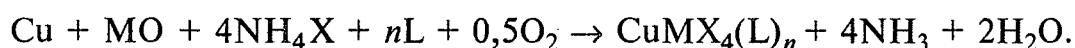
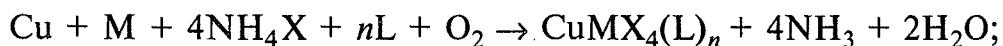
Вторая схема реакции дает возможность получать не только однороднолигандные комплексы, например, с пиридином или этилендиамином и его производными, но и разнOLIгандные, содержащие, например, этилендиамин и моноэтаноламин.

Широко используется также метод прямого синтеза координационных соединений с участием протонодонорных реагентов. Такими реагентами могут быть, например, аминспирты, ацетилацетон, диметилглиоксим, 8-оксихинолин. Преимущества прямого синтеза наиболее ярко проявляются при получении разнометалльных комплексов, содержащих два или три различных металла в одном соединении. С учетом протонодонорных свойств лигандов разработаны два основных метода прямого синтеза разнометалльных комплексов — «солевой» и «аммонийный». «Солевой» метод был предложен для случая протонодонорных лигандов, и на примере разнометалльных комплексов меди с аминспиртами (HL) может быть описан такой схемой реакции:



Использование металла вместо его соли создает общий дефицит анионов в системе, что способствует депротонизации аминспирта, анионы которого выполняют мостиковые функции, объединяя атомы различных металлов.

Для случая апротонных лигандов был разработан «аммонийный» метод прямого синтеза:



При таком подходе довольно легко создавать дефицит лиганда в системе, что заставляет присутствующие анионы проявлять свои мостиковые функции и объединять атомы различных металлов. С использованием описанных методов были получены гетеробиметаллические комплексы, содержащие фрагменты $\text{Cu(II)}_2\text{Co(II)}$, $\text{Cu(II)}_2\text{Co(III)}_2$, $\text{Cu(II)}_2\text{Co(II)Co(III)}_2$, $\text{Cu(II)}_2\text{Ni(II)}_3$, $\text{Cu(II)}_2\text{Zn(II)}$, $\text{Cu(II)}_2\text{Zn(II)}_2$, $\text{Cu(II)}_2\text{Cd(II)}$, $\text{Cu(II)}_2\text{Cd(II)}_2$, $\text{Cu(II)}_2\text{Cd(II)}_4$, $\text{Cu(II)}_3\text{Cd(II)}_2$, $\text{Cu(II)}_4\text{Cd(II)}$, $\text{Cu(II)}_4\text{Cd(II)}_2$, $\text{Cu(II)}_6\text{Cd(II)}_2$, а также гетеротриметаллические с фрагментами $\text{Cu(II)Co(III)Zn(II)}$, $\text{Cu(II)Co(III)Cd(II)}$, $\text{Cu(II)Co(III)Zn(II)}_2$, $\text{Cu(II)}_2\text{Co(II)Ni(II)}_2$, $\text{Cu(II)}_2\text{Co(III)}_2\text{Ni(II)}$.

Развитие методов прямого синтеза позволило открыть новую страницу в темплатном синтезе, для которого не характерно образование разнометалльных комплексов. Оказалось, что хорошо известные темплатные реакции могут протекать и в условиях прямого синтеза разнометалльных комплексов. Однако при этом образуются комплексы не с классическими макроциклическими лигандами, а с открытоцепочечными основаниями Шиффа (рис. 2.15).

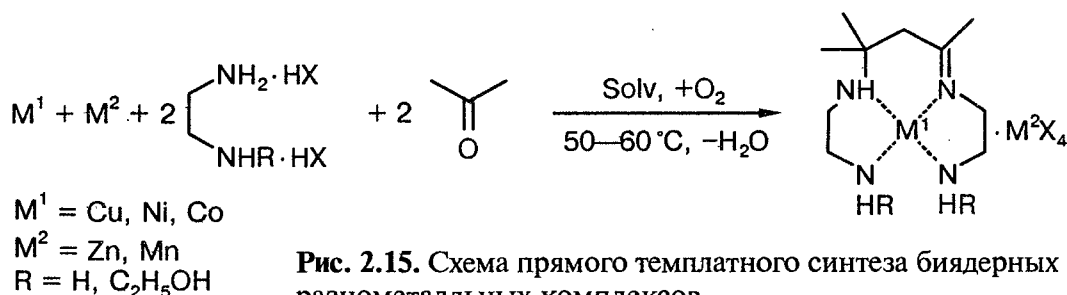


Рис. 2.15. Схема прямого темплатного синтеза биядерных разнометалльных комплексов

Примеры открытоцепочечных лигандов, образующихся в условиях прямого темплатного синтеза при конденсации ацетона с разными аминами, приведены на рис. 2.16. Для этих реакций окислителем металлов в реакциях прямого синтеза является кислород.

Разработаны прямые синтезы комплексов с использованием металлов как прекурсоров, в которых окислителями-активаторами металлов являются галогены и другие окислители. Достаточно общие методы синтеза координационных

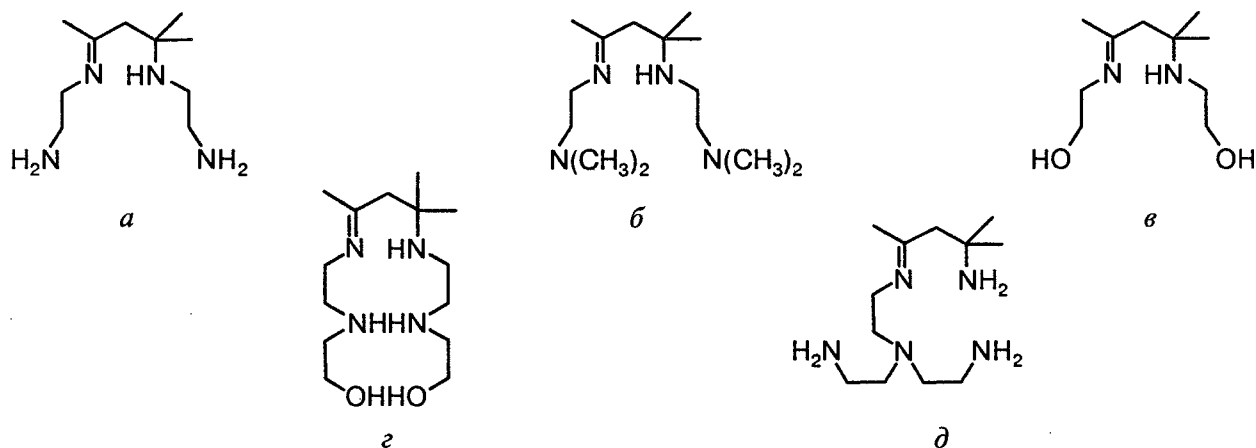
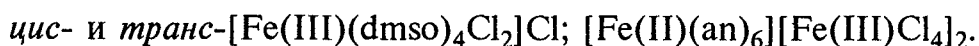
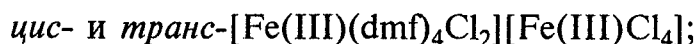
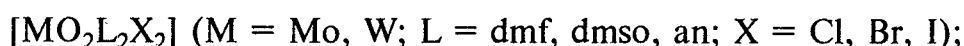
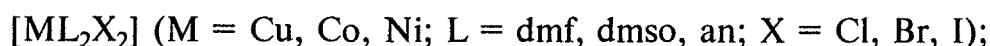


Рис. 2.16. Открытоцепочечные лиганды, образующиеся в условиях прямого темплатного синтеза и конденсации ацетона с аминами:

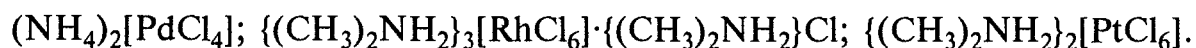
a — этилендиамин; b — N, N-диметилэтилендиамин; c — моноэтаноламин; d — трис(2-аминоэтил)амином

ных соединений были разработаны в Институте химической физики АН СССР (М.Л. Хидекель, И.П. Лаврентьев). Были синтезированы комплексы с различной ядерностью — от моно- до тетраметалльных продуктов и разными степенями окисления металлов-комплексообразователей. Методы основаны на взаимодействии металла (обычно в виде порошка) с лигандами и окислителями в неводных средах. Например, медь, никель, кобальт, железо и даже такие трудно растворимые в кислотах металлы, как молибден и вольфрам, растворяются при нагревании в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, ацетонитриле и некоторых других полярных растворителях в присутствии галогенов с образованием сольваток комплексов:



Такие растворители, как диметилсульфоксид, диметилформамид и диалкилдисульфид, являющиеся лигандами при окислительном растворении металлов, могут превращаться в другие соединения, образующие более прочные комплексы с растворяемыми металлами. Например, диметилсульфоксид может отщеплять кислород в реакции окисления палладия бромом. Образовавшийся диметилсульфид связывается палладием в комплекс $[Pd\{(CH_3)_2S\}_2Br_2]$. Диалкилдисульфид ($RS-SR$) при окислении лантаноидов в тетрагидрофуране образует молекулы диалкилсульфида (R_2S), связывающиеся в комплекс $[Ln(SR)_m(thf)_n]$, ($Ln = Sm, Eu, Er$).

Приведем технологически важные исследования растворения платиновых металлов в системах ацетонитрил—хлористоводородная кислота и диметилформамид—хлористоводородная кислота. Нагревание этих растворителей в смеси с хлористоводородной кислотой приводит к образованию соответственно ионов аммония и диметиламмония, что влияет на состав образующихся соединений:



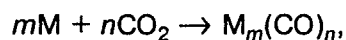
Обнаружено также активирующее действие тетрахлоруглерода при растворении металлов в апротонных полярных растворителях. Нагревание порошка меди в растворе, содержащем лиганд и тетрахлорид углерода, приводит к образованию как моно-, так и полиядерных координационных соединений. При использовании смеси диметилформамида и тетрахлоруглерода синтезированы: $CuCl_2(dmf)_n$; $Cu_2Cl_4(dmf)_n$; $Cu_3Cl_6(dmf)_n$; $Cu_4OCl_6(dmf)_n$, ($n = 1...4$). При использовании формамида или диметилсульфоксида выделены соответственно соединения $Cu_2Cl(HCOO)_3 \cdot 2H_2O$ и $CuCl_2(dmsO)_2$. Растворение меди в системе $pyO-CCl_4$ приводит к образованию соединений $[Cu(pyO)_2Cl_2]$ и $[Cu(py)_2Cl_2]$, а растворение меди в системах $bpy-CCl_4-dmf$ или $bpy-CCl_4-dmsO$ вызывает образование комплекса $[Cu(bpy)Cl_2]$.

Метод газофазного синтеза основан на взаимодействии металлов в нулевой степени окисления (парообразный комплексообразователь) и лигандов в газовой фазе. Преимущество этого метода заключается в осуществлении его в один

этап. Недостатки таких синтезов связаны с использованием достаточно сложных вакуумных установок, высокими требованиями к газофазной устойчивости лигандов и сравнительно низкими во многих случаях выходами продуктов. При этом следует учитывать возможность не только термического разложения лигандов, но и различных превращений комплексных соединений. Поэтому наибольшая эффективность газофазных синтезов достигается соконденсацией паров металлов и лигандов при низких температурах (криосинтезы).

Газофазный синтез применяется для синтеза комплексов как с неорганическими лигандами, так и органическими. Схемы реакций некоторых газофазных синтезов приведены на рис. 2.17.

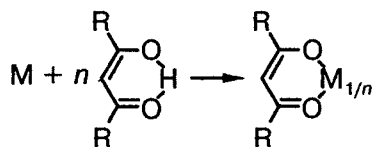
Выход реакции образования карбониллов (рис. 2.17, а) составляет около 20%, β-дикетонатов (рис. 2.17, б) — до 90%, π-комплексов — 2...60% (рис. 2.17, в) и не более 5% в реакциях с гетероциклами (рис. 2.17, г). Подчеркнем, что есть реакции, которые реализовать можно только в газовой фазе. К ним, в частности, относится превращение на рис. 2.17, г.



M = Co, Mn, Cr, Fe, Ni, Pt, Pd, Rh, Ir, Cu, Ag, Eu, Nd;

m = 1÷3; n = 2÷10

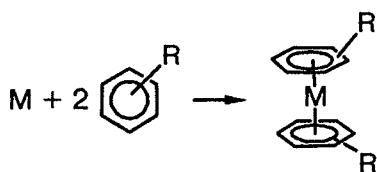
а



M = Ti, Zr, Hf, Co, Cr, Ni, Cu;

R = Alk, Ar; n = 2÷4

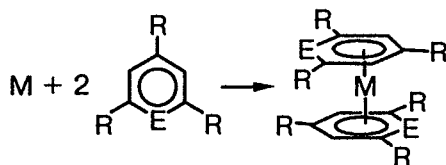
б



M = Ti, Zr, Hf, Co, Fe, Ni, W, Mo;

R = H, Alk, CN, Hal, NR₂, COR', COOR'; R' = H, Alk

в



M = Cr, Mo, W; E = N, P; R = H, Me, SiMe₃

г

Рис. 2.17. Реакции газофазного синтеза комплексов:

а — реакция синтеза карбониллов металлов; б — реакция синтеза β-дикетонатов металлов; в, г — реакции синтеза π-комплексов металлов с бензолом (в) и гетероциклическими соединениями (г)

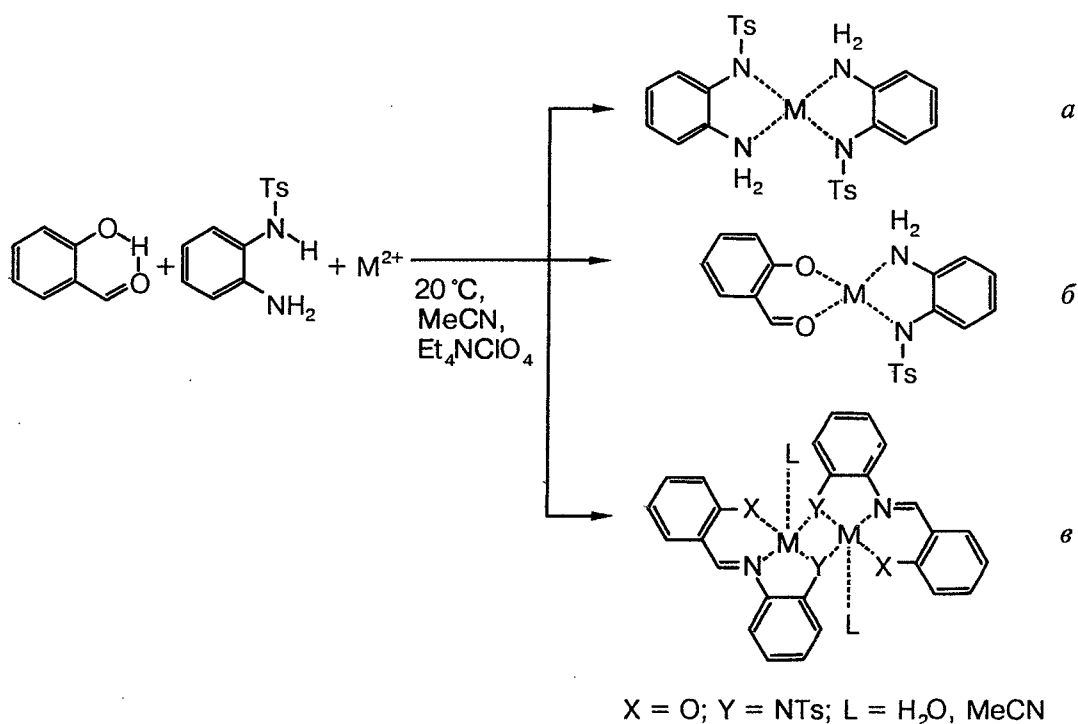


Рис. 2.18. Схема темплатного электрохимического синтеза различных комплексов с азометиновыми лигандами

Недавно разработан *темплатный электрохимический синтез* (1996 г., Д.А. Гарновский, НИИ ФОХ Ростовского государственного университета), схема которого представлена на рис. 2.18. В отличие от обычного матричного синтеза, сопровождающегося выделением практически исключительно конечных продуктов, в результате электрохимического темплатного синтеза, проведенного в мягких условиях, удалось выделить и промежуточно образующиеся комплексы (рис. 2.18, а, б). В других же случаях реакция протекает как обычный химический темплатный синтез (рис. 2.18, в).

Темплатный вариант прямого электрохимического синтеза оказался удачным для получения фталоцианинов лантаноидов (Б.И. Харисов, Л.М. Бланко, Монтеррей, Мексика, 1999 г.). Для его осуществления потребовалось соблюдение достаточно жестких условий (рис. 2.19).

Анодным растворением металлов в присутствии соединений цикlopentадиена со щелочными металлами или таллием синтезируют сэндвичевые соединения $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ и др.

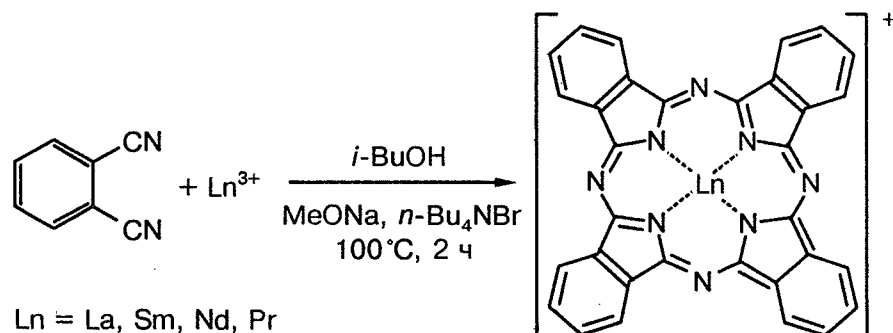
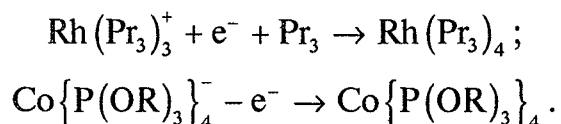


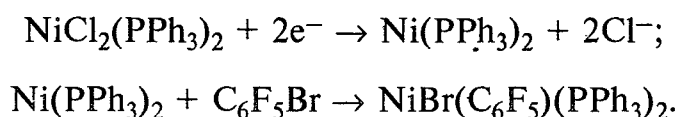
Рис. 2.19. Схема темплатного электрохимического синтеза фталоцианинов лантаноидов

Однако анодное растворение металлов — не единственный метод электрохимического синтеза координационных соединений.

Окислительно-восстановительные процессы на электродах широко используют для синтеза комплексов с разными степенями окисления центрального атома. Например, окислительно-восстановительные процессы используют для синтеза комплексов металлов с низкими степенями окисления:



Комплексы с низкими степенями окисления центральных атомов (металлов) имеют повышенную реакционную способность, в частности, замещают атомы галогена в галогенуглеводородах. Поэтому электрохимическое восстановление комплексов в присутствии галогенуглеводородов может сопровождаться образованием новых комплексов с углеводородными лигандами, например:

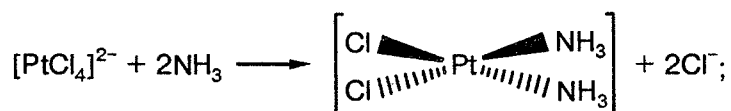


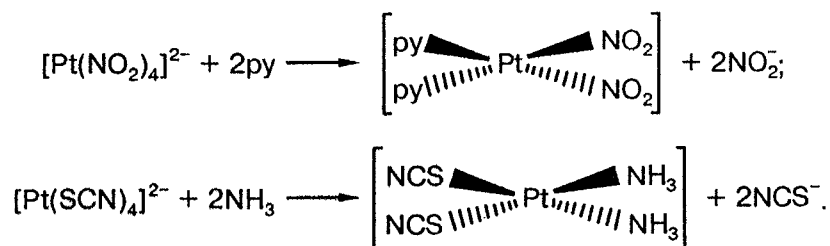
Таким образом, реакции и методы синтеза координационных соединений очень разнообразны. В современной координационной химии используется большинство реакций как неорганической, так и органической химии. Разработаны методы синтеза координационных соединений во всех агрегатных состояниях и на границах фаз: твердое тело—твердое тело (жидкость, газ); жидкость—жидкость (газ). Разработаны методы синтеза новых соединений в микрорегетерогенных средах на основе золь—гель технологии, синтеза в растворах поверхностно-активных веществ (мицеллярных растворах). Для активации реакций и направленного синтеза соединений кроме традиционного регулирования температуры применяются также облучение смеси реагентов ультразвуком и СВЧ-полем, механохимические и трибохимические воздействия. Новые результаты дал сольвотермальный (гидротермальный) синтез, проводимый в автоклавах в условиях повышенного давления и температуры.

2.2. ПРАВИЛА ПРЕВРАЩЕНИЙ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для синтеза того или иного соединения иногда можно использовать правила, установленные экспериментально. Например, при синтезе геометрических изомеров платины(II) можно использовать правила Пейроне и Иергенсена.

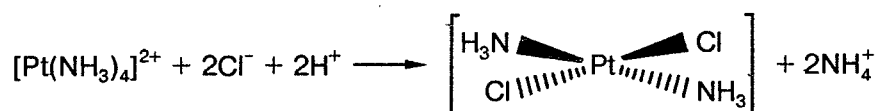
В соответствии с *правилом Пейроне*, ацидокомплексы платины(II), реагируя с аминами, образуют *цис*-изомеры диацидодиаммин-комплексов:



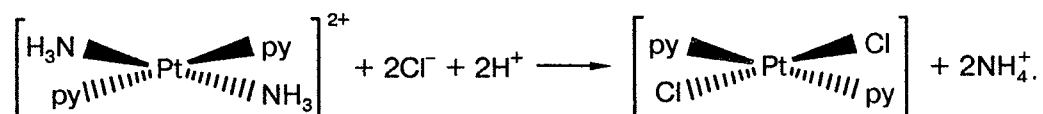


Следует отметить, что иногда подобные реакции происходят не по правилу Пейроне.

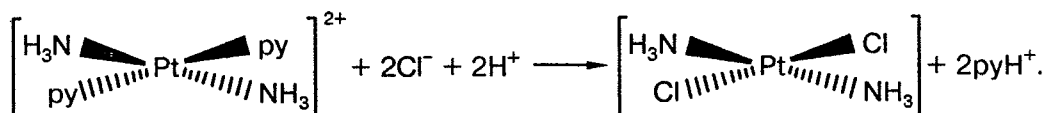
Правило Иергенсена утверждает, что при действии кислот на аминокомплексы платины(II) образуются *транс*-изомеры диацидодиаммин-комплексов:



или



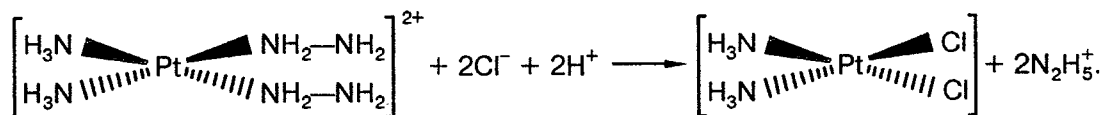
Отметим, что одновременно с приведенной выше реакцией происходит и такая:



Поэтому при действии соляной кислоты на $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{py})_2]\text{Cl}_2$ образуется смесь двух комплексов.

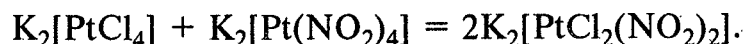
При термическом разложении $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ образуется *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$.

Если во внутренней сфере координационного соединения содержатся амины, существенно отличающиеся способностью к комплексообразованию, то при действии на такое соединение кислоты образуется не *транс*-, а *цис*-изомер:



Отклонения от правила Иергенсена могут быть обусловлены также транс-влиянием координированных групп.

Для синтеза некоторых соединений можно использовать реакцию совместной кристаллизации. Например, из раствора, содержащего эквимольные количества $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$, при кристаллизации образуется соединение *цис*- $\text{K}_2[\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)_2]$:



Аналогично при совместной кристаллизации $[\text{PtNH}_3(\text{py})\text{Cl}_2]$ и $[\text{PtNH}_3(\text{py})\text{Br}_2]$ образуется $[\text{PtNH}_3(\text{py})\text{BrCl}]$. Подобные реакции известны также и для координационных соединений многих других металлов. Так, из раствора, содержащего

го $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]$ и $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-), кристаллизацией можно выделить соединение $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})\text{X}]$.

Однако реакции совместной кристаллизации приводят к такому результату далеко не всегда. Совместимость лигандов во внутренней сфере связана с их взаимным влиянием, в частности, с *трансвлиянием*. Лиганды, имеющие сравнительно слабое взаимное влияние, чаще образуют разнолигандные комплексы, чем лиганды с сильно выраженным взаимным влиянием. Например, хлорид-ион лучше образует разнолигандные комплексы с бромид-ионами, чем с иодид-ионами; иодид-, бромид- и хлорид-ионы с трудом образуют разнолигандные комплексы с цианид-ионами. Например, реакция между $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ в растворе не происходит.

Совместимость лигандов зависит от природы как центрального атома, так и координированных групп. Увеличение ковалентности связи центральный атом—лиганд приводит к снижению эффективного заряда на атоме металла, из-за чего ослабляется связь этого атома с другими лигандами, образующими более полярные связи. Для лигандов, способных образовывать с металлом π -связи, образование смешанной сферы достаточно характерно. Большое значение имеют также размеры и пространственное строение лигандов. Вот почему полидентатные лиганды хуже образуют разнолигандные комплексы, чем монодентатные.

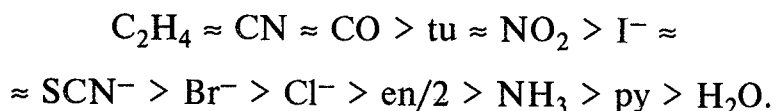
2.3. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ КООРДИНИРОВАННЫХ ГРУПП

При действии рассчитанного количества кислоты на $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ образуется *транс*- $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]$, а при действии аммиака на $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ — *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Координационная теория Вернера таких превращений объяснить не могла. Непонятно было также, почему нагревание соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_2)_2$ приводит к синтезу *транс*-, а не *цис*-изомера $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$.

Впервые относительную устойчивость и легкость образования геометрических изомеров объяснил И.И. Черняев, сформулировавший в 1926 г. *правило трансвлияния*.

Наибольшее взаимное влияние свойственно лигандам, находящимся в *транс*-положении один относительно другого.

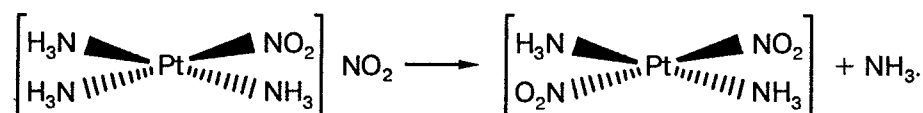
Взаимное влияние проявляется в ослаблении или усилении связи центрального атома с лигандами, занимающими *транс*-положения в координационной сфере. При препаративном изучении реакций замещения во внутренней сфере координационных соединений было установлено, какой лиганд сильнее, а какой слабее влияет на своего партнера. По уменьшению силы проявления трансвлияния в соединениях $\text{Pt}(\text{II})$, лиганды располагаются в такой ряд:



Таким образом, среди исследованных лигандов наибольшее влияние (наибольшее ослабление связи *транс*-лиганда с центральным атомом) оказывает

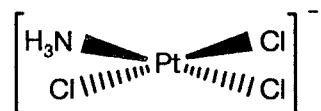
этилен, а наименьшее — вода. Из приведенного ряда видно, что кислотные остатки (ацидолиганды) проявляют большее трансвлияние, чем нейтральные вернеровские лиганды: амины и вода. Понятно, что этот ряд не является абсолютным. Положение каждой группы в нем обусловлено не только ее природой, но и свойствами центрального атома и формой координационной сферы. Например, если в соединениях платины(II) NO_2 -группа имеет значительное трансвлияние, то в соединениях платины(IV) трансвлияние этого лиганда незначительно.

Рассмотрим примеры, иллюстрирующие правило трансвлияния. Л.А. Чугаевым было показано, что при нагревании $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]\text{NO}_2$ всегда образуется *транс*-изомер:

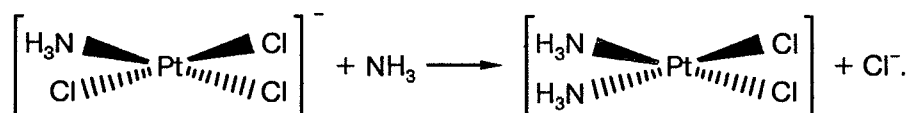


Объяснить эту реакцию легко, если принять во внимание большое трансвлияние NO_2 -группы. Действительно, вследствие взаимного влияния связь центрального атома (ц. а.) с NH_3 , находящимся в *транс*-положении к NO_2 -лиганду, ослабляется. Поэтому из трех молекул NH_3 в комплексе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]^+$ с центральным атомом слабее других связана та, что стоит напротив NO_2 -лиганда; она и замещается кислотным остатком.

Рассмотрим обсуждавшееся выше правило Пейроне исходя из правила трансвлияния. Известно, что при действии аммиака на соль $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ образуется *цис*-изомер. Сначала при действии аммиака образуется монозамещенный комплекс



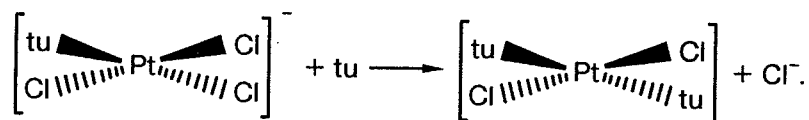
Поскольку аммиак имеет меньшее трансвлияние, чем хлорид-ион, то из трех атомов хлора сильнее связан с центральным атомом тот, что находится в *транс*-положении к аммиаку. Поэтому при дальнейшем действии аммиака на монозамещенный комплекс замещаться будет один из двух хлорид-ионов, расположенных в *транс*-положении один к другому:



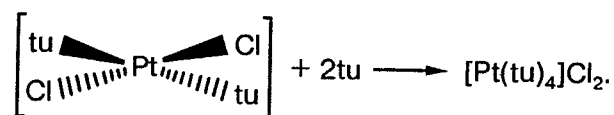
Отклонения от правила Пейроне наблюдаются при действии лигандов с очень сильным трансвлиянием на координационное соединение типа $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$. Например, при замещении тиомочевинной (tu) двух ионов хлора в $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ образуется не *цис*-, а *транс*-изомер. Как и в рассмотренном выше примере, при действии tu на $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ сначала образуется монозамещенное соединение:



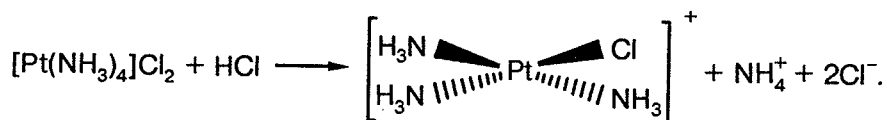
Поскольку *tu* имеет большее трансвлиание, чем хлорид, вторая молекула *tu* заместит хлорид, находящийся в *транс*-положении к ней:



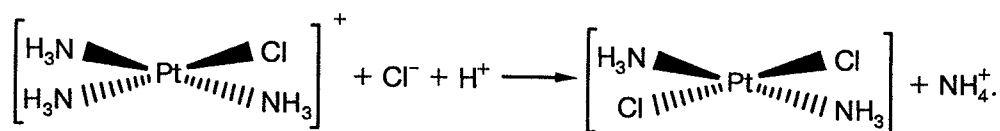
Но в образовавшемся соединении хлорид-лиганды лабильные, так как находятся в *транс*-положении один к другому, и, кроме того, тиомочевина связывается с Pt(II) сильнее хлорид-ионов и потому $[\text{Pt}(\text{tu})_2\text{Cl}_2]$ легко реагирует с *tu* дальше:



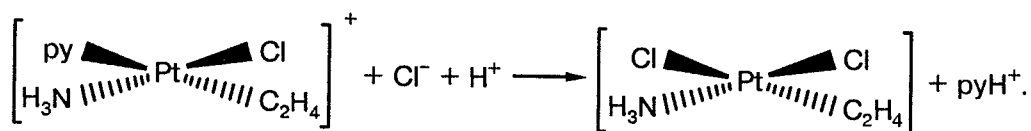
Объясним теперь рассмотренное выше правило Иергенсена. При действии соляной кислоты на $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ сначала образуется хлоротриамминплатина(II):



Поскольку трансвлиание хлорид-иона больше, чем молекулы аммиака, то при действии на образовавшийся комплекс соляной кислотой молекула аммиака, занимающая *транс*-положение по отношению к хлоридному лиганду, замещается на хлорид-ион:

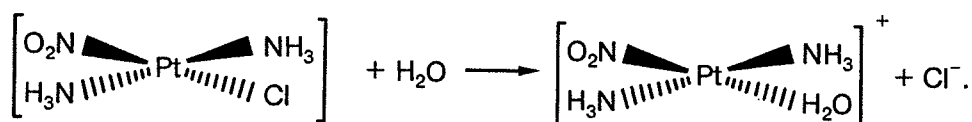


Если во внутренней сфере содержатся несколько лигандов, различающихся по силе трансвлиания, то реакции замещения могут происходить вопреки правилу Иергенсена:

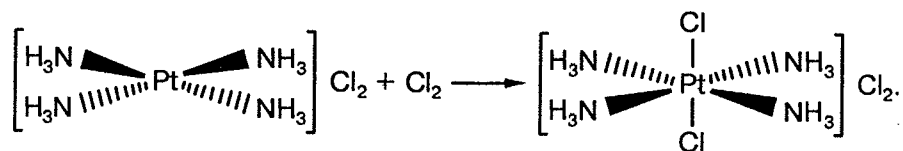


Трансвлиание этилена настолько велико, что на кислотный остаток замещает не аммиак, а пиридин.

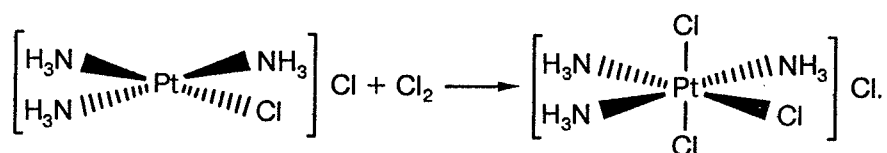
Трансвлианием можно объяснить и разное поведение геометрических изомеров в водном растворе. Например, *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{ClNO}_2]$ в водном растворе ведет себя как неэлектролит. Со временем электропроводность этого раствора постепенно возрастает вследствие прохождения реакции акватации. Растворы же *транс*-изомера $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{ClNO}_2]$, даже свежеприготовленные, имеют высокую электропроводность, характерную для двухионного электролита. Такие значения электропроводности раствора *транс*-изомера свидетельствуют о быстром протекании процесса акватации, обусловленного большим трансвлианием NO_2 -лиганда:



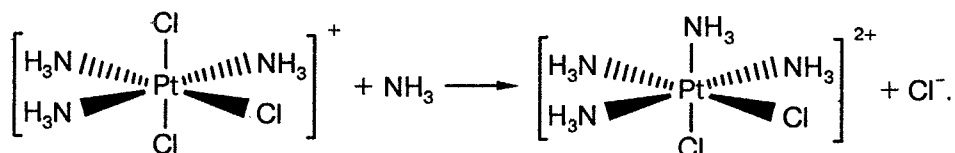
Правило трансвлияния Черняева применяется также при синтезе комплексов платины(IV), иридия(III), кобальта(III), родия(III) и некоторых других элементов. Так, сам автор этого правила теоретически предсказал, а затем осуществил синтез хлорида *цис*-дихлоротетраамминплатины(IV). *Транс*-изомер этого соединения получали просто и раньше:



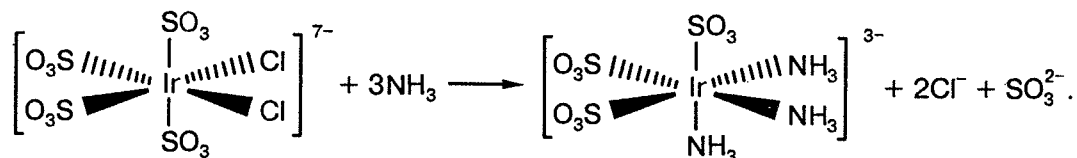
Для синтеза *цис*-изомера целесообразно сначала осуществить реакцию:



В соответствии с правилом трансвлияния, хлорид-лиганд, находящийся в плоскости октаэдра, сильнее связан с центральным атомом по сравнению с двумя другими атомами хлора. Поэтому при действии аммиака на хлорид трихлортриамминплатины(IV) образуется *цис*-дихлоротетраамминплатины(IV)-ион:

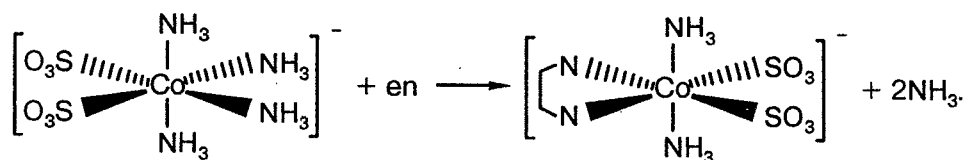


В соответствии с правилом трансвлияния можно предвидеть, что при действии пиридина на $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ легче всего образуется тринитротрипиридинродий(III). Аналогичные процессы наблюдаются также при действии аммиаком на $\text{Na}_7[\text{IrCl}_2(\text{SO}_3)_4]$; при этом аммиаком замещаются лишь три ацидо-лиганда:

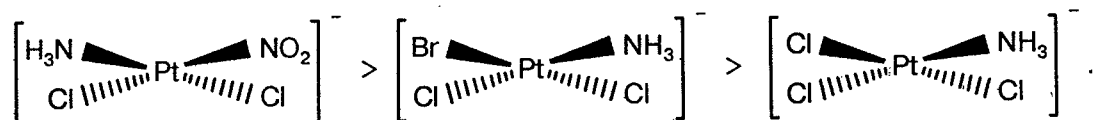


Поскольку трансвлияние SO_3^{2-} больше, чем Cl^- , то хлоридные лиганды замещаются в первую очередь, а затем замещается одна сульфитная группа, расположенная на оси $\text{SO}_3\text{—Ir—SO}_3$.

На основе правила трансвлияния был осуществлен синтез некоторых координационных соединений кобальта(III), в частности:



Правило трансвлияния было подкреплено кинетическими исследованиями. В частности, было показано, что скорость вхождения пиридина уменьшается в ряду соединений:



Пиридин становится на место атома хлора по оси Cl—Pt—L тем легче, чем большее трансвлияние лиганда L.

Как показали кинетические исследования, трансвлияние NO₂ в комплексах платины(IV) не такое сильное, как в комплексах платины(II). Транс-эффект лигандов зависит от природы центрального атома, а так же от температуры.

Попытки теоретически обосновать правило трансвлияния сделали ученые-химики А.А. Гринберг, Б.В. Некрасов, Дж. Чатт, Ф. Басоло и др. Вероятно, наиболее удачным, хотя и очень общим, является утверждение И.И. Черняева и А.Д. Гельман: *наибольшее трансвлияние имеет тот лиганд, который способен образовывать наиболее прочную связь с центральным атомом*. Собственно, этого же соображения придерживаются Дж. Чатт и Л. Оргел. Они считают, что лиганд, проявляющий трансвлияние, образует с центральным атомом π-связь, оттягивая d-электроны этого атома.

А.А. Гринберг и Ю.Н. Кукушкин изучили скорость взаимодействия NH₃ с K₂[PtCl₄] и K[PtNH₃Cl₃]. Было показано, что скорость замещения хлора в комплексе [PtNH₃Cl₃][−] больше, чем в [PtCl₄]^{2−} приблизительно в три раза. Следовательно, NH₃, находящийся в *цис*-положении к Cl[−], увеличивает подвижность последнего. Авторы назвали этот результат *цис-эффектом*.

2.4. СИСТЕМАТИКА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

За столетие, минувшее со времени создания А. Вернером своей теории, синтезировано и изучено много новых типов координационных соединений.

Принципиально новыми свойствами обладают комплексы металлов с ароматическими лигандами.

Макроциклические, полимакроциклические и макромолекулярные лиганды, в частности, биолиганды, придали реакциям комплексообразования новое свойство, получившее название *распознавание*. Реакции комплексообразования с такими лигандами являются чрезвычайно селективными. Это достигается тем, что один лиганд полностью формирует координационную сферу комплекса. Например, белковые лиганды в металлоферментах при взаимодействии обеспечивают специфическое микроокружение центрального атома, влияя тем самым на состав внутренней сферы и устойчивость комплексов.

Состав и свойства комплексов с центральными атомами в необычных степенях окисления качественно отличаются от свойств координационных соединений с центральными атомами, находящимися в обычных степенях окисления.

Химия металлокластеров и карбониллов металлов — также примеры научных направлений, возникших после разработанной А. Вернером систематики комплексных соединений.

Во второй половине XX в. появилась новая научная отрасль — химия поверхности и, соответственно, комплексообразование на поверхности. Эти соединения существенно отличаются строением и свойствами от комплексов в растворах или в твердой фазе.

Отметим также, что достижения координационной химии во второй половине XX в. в значительной мере связаны также с исследованиями реакций комплексообразования в неводных, гетерогенных и микрогетерогенных средах.

Все это обусловило необходимость создания новой систематики, охватывающей все разнообразие координационных соединений.

Сопоставление химии элементарорганических и особенно металлорганических соединений с химией координационных соединений показало наличие многих общих черт. Однозначного определения элементарорганических или металлорганических соединений нет. Принято, что соединения, образованные связями металл—углерод, называют металлорганическими. Однако в одном из известных учебников по металлорганической химии, написанном Р. Тереки, приведены примеры соединений, которые можно отнести как к координационным, так и к металлорганическим (рис. 2.20).

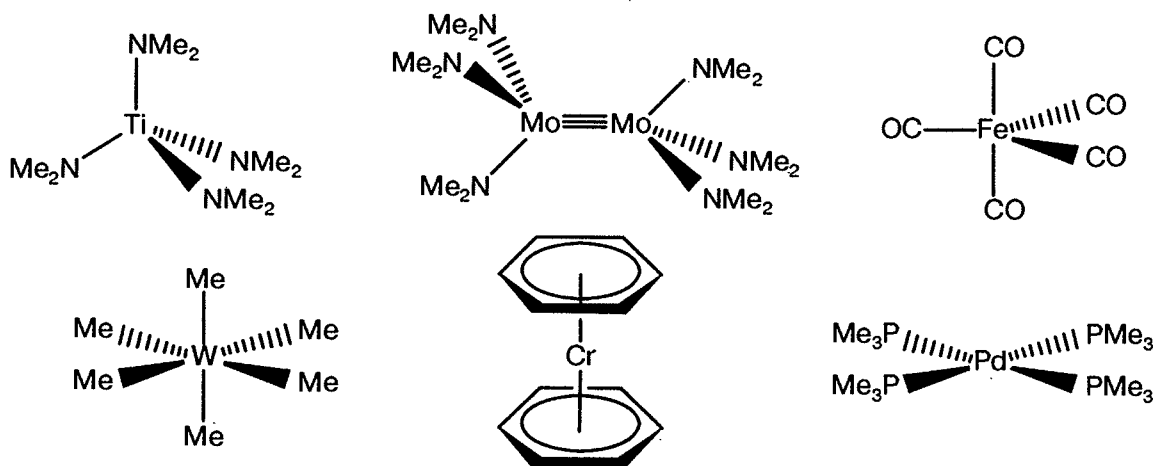


Рис. 2.20. Соединения металлов с разными лигандами

Как видим, наряду с соединениями, образованными связями металл—углерод: $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{W}(\text{CH}_3)_6$, приведены амидные комплексы и комплексы с фосфинами, в которых центральные атомы имеют нулевую степень окисления и которые имеют все классификационные признаки координационных соединений. Кроме того, комплексы типа соли Цейзе, которых сегодня известно очень много, содержащие как вернеровские лиганды, так и лиганды типа аренов, алкенов, алкинов и др., формально относятся к металлорганическим или координационным в зависимости от специализации исследований автора или журнала, где публикуются исследования.

Двойственное «гражданство» соединений металлов с нулевой степенью окисления породило параллельные системы понятий, описывающих их состав и строение. Одна система понятий развивается химиками-металлорганиками, другая основана на теории координационных соединений. Различия этих групп понятий иногда являются формальными, а в некоторых случаях фундаментальными.

Например, цитированные соединения из учебника Р. Тереки приведены в качестве примера *гомолептичных* соединений.

Гомолептичными называются соединения, в которых лиганды, связанные с центральным атомом, являются идентичными. В противном случае, соединения называются гетеролептичными.

В учебной и научной литературе по координационной химии нет общепринятых терминов, касающихся соединений с одинаковыми или разными лигандами. В русско- и украиноязычной литературе по координационной химии часто встречается термин *разнолигандные комплексы*, в англоязычной — *смешанные* (англ. *mixed*) комплексы для обозначения соединений с разными лигандами. Для комплексных соединений с идентичными лигандами предпочтительного термина нет вообще. Но описанные различия в терминах *гетеролептичный* и *разнолигандный* являются формальными.

Фундаментальными же являются различия в терминах, определяющих способ присоединения лигандов к центральному атому. В координационной химии таким понятием является *дентатность*, введенное еще А. Вернером. Это определение не вызывает трудностей, пока сохраняет смысл понятие *донорный атом*. Но с открытием ферроцена и дибензолхрома, после установления строения соли Цейзе стала понятна ограниченность вернеровских понятий.

В металлорганической химии для определения способа связывания лиганда с центральным атомом, как отмечалось в гл. 1, применяется понятие *гантипичность*. Это — формальное понятие, не являющееся однозначной характеристикой в гетеролептичных (разнолигандных) комплексах или в том случае, когда π -лигандом является гетероцикл.

Как уже говорилось в гл. 1, способ связывания лиганда определяется электронным строением центрального атома и лиганда. Поэтому отойти от формальных (стереохимических) описаний координации лигандов, основанных на расстояниях между центральным атомом и атомами лигандов, можно лишь при учете природы связывания.

Решение этой проблемы предложил Р. Гофман на основе открытого им принципа изолобальности. Несмотря на общность предложенного подхода, понятия, объединяющие вернеровские и π -комплексы и описывающие способ присоединения лигандов на такой основе, пока не разработаны.

Как подчеркивалось в разд. 1.1, координационные соединения следует различать как по составу и строению координационной сферы (*молекулярный уровень организации*), так и по уровню организации супермолекул (*супрамолекулярный уровень организации*).

В основу классификации координационных соединений *по составу и строению координационной сферы (молекулярный уровень организации)* следует положить природу центрального атома и лигандов, характер связи между ними. Эти факторы в первую очередь определяют свойства соединения. На этой основе можно выделить следующие основные группы координационных соединений:

- **одноядерные** соединения с положительной степенью окисления центрального атома (как правило, характерной для солей этого атома):
 ацидокомплексы; лигандами являются кислотные остатки;
 гидроксокомплексы;

соединения с нейтральными лигандами; лигандами являются аммиак, алифатические и ароматические амины, вода, диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетонитрил и другие растворители, фосфины, N-оксиды, P-оксиды;

- **полиядерные** соединения, содержащие два и более центральных атома, связанных между собой мостиковыми лигандами;

- **циклические** соединения; в этих соединениях центральный атом и лиганд образуют цикл, называемый *металлоциклом*:

хелаты; металл соединен с донорными атомами лиганда, образуя положительно заряженное циклическое соединение, например $[\text{Pd}(\text{bpy})_2]^{2+}$;

внутрикомплексные соединения — нейтральные, например $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$;

макроциклические соединения; лигандом является макроцикл, например, комплексы ионов металлов с краун-эфирами;

полимакроциклические соединения, лигандом является полимакроциклический лиганд, например, комплексы ионов металлов с криптандами;

- **кластеры**, соединения со связями металл—металл в координационной сфере;

- **π -комплексы**, соединения, в которых лигандами являются алкены, алкины или ароматические соединения;

- **соединения с нулевой или отрицательной степенью окисления центрального атома**:

карбонилы — наиболее многочисленная группа (около двухсот соединений). Большая часть карбонилов существует в виде кластеров и полиядерных соединений.

Небольшая группа соединений этого типа образуется переходными металлами с такими лигандами, как: NO, NCR^- , PF_3 , PR_3 , P(OR)_3 , bpy, NH_3 , CN^- , например, $\text{Ru}(\text{NO})_4$, $\text{Ti}(\text{bpy})_3$, $\text{Li}[\text{Ti}(\text{bpy})_3]$, $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$. К этому же типу соединений в определенной мере принадлежат π -комплексы;

- соединения, в которых *лигандами являются молекулы* H_2 , N_2 , O_2 ;

- координационные соединения с *анионом в роли центра координации*, например $[\text{Ag}_3\text{I}](\text{NO}_3)_2$.

Заметим, что лишь представители первых трех групп координационных соединений были предметом исследований А. Вернера и его современников (*вернеровские* комплексы, координационные соединения первого поколения), хотя отдельные представители других групп были известны и тогда.

Координационные соединения, сконструированные и синтезированные для создания современных материалов, очень разнообразны. Они являются предметом супрамолекулярной координационной химии.

Для нанотехнологий, где структурными элементами являются наночастицы, координационные соединения могут сами иметь размер наночастицы, или могут образовывать лишь функциональный слой на наночастице из какого-либо носителя. Материалами с нано- и макроскопическим контролем структуры могут быть кристаллические координационные соединения или полимеры. Дизайн и синтез супрамолекулярных координационных соединений в значительной мере связан с дизайном органических лигандов.

Супрамолекулярные координационные соединения, в которых за основу классификации взяты как способ их координации, так и их разномасштаб-

ная пространственная структура (организация), можно разделить на такие группы:

- *координационные олигомеры;*
- *геликаты;*
- *топологически связанные координационные соединения (катенаны, ротаксаны, узлы);*
- *дендримеры;*
- *координационные полимеры;*
- *жидкие кристаллы;*
- *моно- и полимолекулярные пленки;*
- *координационные соединения на поверхности твердых тел.*

2.4.1. Одноядерные соединения с положительной степенью окисления центрального атома

Ацидокомплексы обычно образуются в водных или неводных растворах при взаимодействии ионов металла с избытком кислотного остатка, откуда и происходит их название. Большое количество ацидокомплексов выделено в твердом состоянии. Среди соединений этого типа наиболее изученными являются галогенидные комплексы. Напомним, что их исследование начато более 100 лет назад. Установлено, что относительная устойчивость галогенидных комплексов зависит от природы центрального атома. Устойчивость комплексов с малополярной связью металл—галоген существенно возрастает от фторидных к иодидным. Например, $pK_4\text{HgCl}_4^{2-}$ равно 14,92, тогда как $pK_4\text{HgI}_4^{2-}$ — 29,83. Наоборот, устойчивость галогенидных комплексов с сильнополярной (ионной) связью изменяется в обратном порядке, т. е. наиболее устойчивыми являются фториды. Сравнивая устойчивость комплексов в ряду лигандов F^- , Cl^- , Br^- , I^- , следует учитывать еще ряд факторов. Во-первых, комплексы, устойчивость которых сопоставляется, должны иметь одинаковый состав. В связи с этим заметим, что благодаря относительно малому размеру фторид-ион, в отличие от других галогенид-ионов, способен образовывать комплексы с большими координационными числами (FeF_6^{3-} , SiF_6^{2-} , ZrF_7^{3-} , TaF_8^{3-}). Во-вторых, в ряду от фторид- до иодид-ионов возрастают восстановительные свойства аниона. А это означает, что на реакцию комплексообразования могут «наложиться» окислительно-восстановительные процессы. Например, железо(III) в водном растворе образует комплексы FeF_6^{3-} и FeCl_4^- , а в присутствии иодид-ионов восстанавливается до железа(II). Это же касается галогенидных комплексов меди(II).

Существует большая группа однозарядных анионов, ведущих себя в реакциях комплексообразования аналогично галогенид-ионам: CN^- , N_3^- , OCN^- , SCN^- , SeCN^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, $\text{C}(\text{CN})_3^-$ и др. Комплексы с такими анионными лигандами называются *псевдогалогенидными*.

Синтезировано много координационных соединений с такими лигандами, как SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др. Важно, что приведенные и подобные лиганды при координации могут проявлять дентатность один или два.

Гидроксокомплексы металлов образуются в водных (или смешанных водно-органических) растворах. Актуальность изучения этих комплексов определяется

тем, что они присутствуют как в технологических растворах, так и в природных (например, поверхностные воды) и биологических системах. Образование полиядерных комплексов — характерная особенность соединений этого класса. Приведем примеры состава распространенных гидроксокомплексов металлов:

Металл	Комплексы
Be(II)	$\text{Be}(\text{OH})_3^-$, $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$, $\text{Be}_6(\text{OH})_8^{4+}$
Al(III)	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$
Y(III)	$\text{Y}(\text{OH})_4^-$, $\text{Y}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Y}_5(\text{OH})_9^{6+}$
Zr(IV)	$\text{Zr}(\text{OH})_5^-$, $\text{Zr}_3(\text{OH})_4^{8+}$, $\text{Zr}_3(\text{OH})_5^{7+}$, $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$
Pu(VI)	$(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{PuO}_2)_3(\text{OH})_5^+$
Fe(III), Cr(III)	$\text{M}(\text{OH})_4^-$, $\text{M}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{M}_3(\text{OH})_4^{5+}$
Au(III)	$\text{Au}(\text{OH})_4^-$, $\text{Au}(\text{OH})_5^{2-}$

Соединения с нейтральными лигандами, разнолигандные комплексы. Большое количество разнообразных лигандов, донорные атомы которых имеют неподеленную электронную пару, обуславливает существование координационных соединений практически со всеми элементами Периодической системы. Приведем примеры комплексов с нейтральными лигандами и разнолигандных комплексов:

Лиганды	Соединения
Аммиак	$[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_n$ (M(III) — Co, Cr, Rh; $n = 3$, M(II) — Ni, Cu, Zn; $n = 2$; X — однозарядный анион);
Амины	$[\text{PtL}_6]\text{X}_4$, $[\text{PtL}_4]\text{X}_2$ (L = RNH_2 , гетероциклические азины, гидроксилламин и др.);
Вода и другие распространенные растворители	$[\text{ML}_x]^{n+}$ (L — вода, dmsO, dmf, спирты, нитрилы, кетоны), $x = 4 \dots 12$;
Фосфины	$(\text{Ph}_4\text{As})[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$;
N-оксиды	$[\text{Cu}(\text{pyO})_6](\text{ClO}_4)_2$;
P-оксиды	$[\text{U}(\text{Ph}_3\text{PO})\text{Cl}_5]^-$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{Me}_3\text{PO})_2]$.

Кроме разнообразных аминных соединений, к комплексам этого типа следует отнести *сольваток комплексы*, лигандами в которых являются молекулы растворителя. В частности, аквакомплексы, наряду с аминными, были первыми среди исследованных соединений. Сольваток комплексы, как и аминные комплексы, исследованы и в кристаллическом состоянии, и в растворах. Необходимость изучения сольватов важна потому, что образование и превращение разнообразных комплексов в растворах происходит с участием сольваток комплексов разного состава.

Можно утверждать, что разнолигандных комплексов больше, чем однороднолигандных. Действительно, в растворах почти все реакции образования комплексов являются ступенчатыми и сводятся к замещению молекул координированного растворителя другим лигандом. В процессе этого замещения и воз-

никают разнолигандные комплексы. Рассмотрим как пример взаимодействие в водном растворе ионов кобальта(II) и SCN^- . Кобальт(II) в разбавленных водных растворах существует в виде октаэдрических комплексов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. При постепенном добавлении в раствор SCN^- -ионов образуются комплексы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^+$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NCS})_2]$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_3]^-$ и, наконец, $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$.

Вот еще примеры разнолигандных комплексов: кобальт(III) с аммиаком и хлорид-ионами образует ряд устойчивых координационных соединений: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (*цис*- и *транс*-соединения), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$; в зависимости от кислотности среды из раствора выделены следующие соединения хрома(III): $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и даже $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

2.4.2. Полиядерные соединения

Полиядерные соединения известны для всех металлов Периодической системы, за исключением щелочных и щелочноземельных. Детальное изучение этого класса соединений начал еще А. Вернер, исследуя биядерные соединения кобальта(III) с мостиковыми группами OH^- и NH_2^- (рис. 2.21).

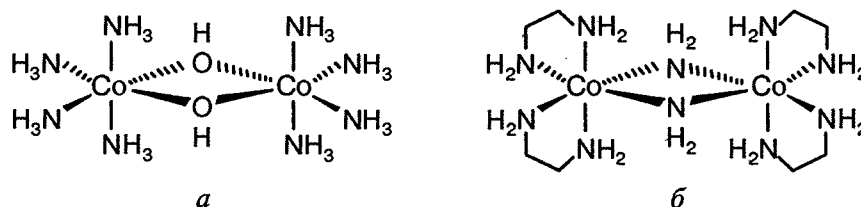


Рис. 2.21. Биядерные координационные соединения $\text{Co}(\text{III})$:

a — ди- μ -гидроксо-бис[тетраамминкобальт(III)]-ион; *б* — ди- μ -аммино-бис[диэтилендиаминкобальт(III)]-ион

Кроме $-\text{OH}-$ и $-\text{NH}_2-$ групп известны соединения, в которых функции мостиков выполняют $-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{O}-$, $-\text{H}-$, кислотные остатки и другие лиганды. Поскольку для кобальта(III) характерно октаэдрическое окружение, то в биядерных соединениях центральные атомы могут быть связаны между собой одним, двумя или тремя мостиками (рис. 2.22).

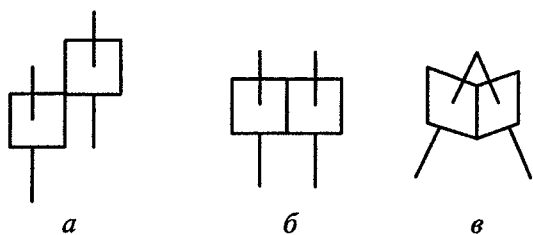


Рис. 2.22. Взаимное пространственное расположение октаэдрических координационных сфер биядерных комплексов с одним (*a*), двумя (*б*) и тремя (*в*) мостиковыми лигандами

Подобное строение имеют биядерные соединения и других металлов, если для них характерна октаэдрическая конфигурация.

Состав, строение и свойства полиядерных координационных соединений зависят от природы мостиковых лигандов и, в частности, от природы мостиковых атомов.

Полиядерные координационные соединения с мостиковыми атомами кислорода

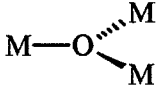
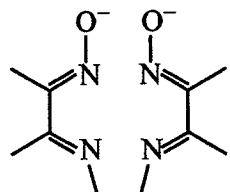
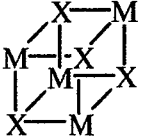
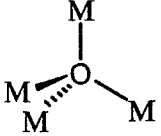
В общих чертах координационные возможности донорных атомов, являющихся элементами II или III периодов Периодической системы элементов, можно представить исходя из донорно-акцепторной модели комплексообразования.

Валентная оболочка иона кислорода O^{2-} состоит из четырех пар электронов. Следовательно, он может образовать четыре донорно-акцепторные связи со свободными орбиталями четырех атомов металла. Это соответствует максимально возможному координационному числу кислорода — четыре. Такое координационное число кислород имеет во многих кристаллических оксидах металлов, и именно энергетическая выгодность тетраэдрического окружения кислорода атомами металла заметно влияет на общее пространственное строение соединений. Примеры и детальное обсуждение строения кристаллических оксидов металлов можно найти в книге А. Уэллса [11].

В зависимости от состава координационных соединений кислород может иметь меньшие координационные числа.

Высоковалентные металлы часто образуют так называемые «ильные» соединения: $M=O^{2+}$ (например, титанил, цирконил), $O=M=O^{2+}$ (уранил, плутонил и др.). В этих соединениях металл связан с одним или двумя атомами кислорода двойной связью. «Ильные» группы могут сохраняться как в кристаллах, так и в растворах координационных соединений металлов.

Во многих соединениях кислород является мостиковым лигандом, соединяющим два, три или четыре атома металла:

Полиэдр	Примеры соединений
$M=O$ $O=M=O$ $M-O-M$ 	TiO^{2+} , ZrO^{2+} , HfO^{2+} , UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} $[Fe_2(edta)_2\mu_2-O]^{4-}$, $[Fe_2(phen)_4\mu_2-O]^{4+}$, $[Ru_2Cl_{10}\mu_2-O]^{4-}$ $[Cr_3(CH_3COO)_6(H_2O)_3(\mu_3-O)]^+$, $[Fe_3(SO_4)_6(H_2O)_3(\mu_3-O)]^{5-}$, $[Hg_3Cl_3(\mu_3-O)]Cl$, $[Mn_3(\mu_3-bamen)_3(\mu_3-O)]ClO_4 \cdot 2H_2O$, где bamen — 1,2-бис(диацетилмонооксимино)этан дианион:  $[Ti(\mu_3-OCH_3)_4]$; $[ZnCH_3(\mu_3-OCH_3)]_4$; $[Cu_4(\mu_3-L)_4]$; $(H_2L = N-(2\text{-гидроксобензил})пропаноламин)$; $[Be_4(\mu-CH_3COO)_6(\mu_4-O)]$; $[Cu_4Cl_6(dmsO)_4(\mu_4-O)]dmsO$
 	

Весьма разнообразны соединения, в которых кислород имеет координационное число, равное 3. Координационные полиэдры, образуемые атомами металла, могут иметь форму плоского треугольника или пирамиды с разными валентными углами. Кислород может располагаться в вершинах куба в структурах типа «кубан».

К многочисленной группе полиядерных координационных соединений с мостиковым кислородом можно отнести не только соединения, в которых мостиками являются лишь атомы кислорода, а и кислородсодержащие группы более сложного состава: гидроксидные (OH), пероксидные (O—O), алкилоксидные (OR) и карбоксильные (COOH).

Гидроксокомплексы металлов. Приведем примеры полиядерных гидроксокомплексов, образующихся в водных растворах при определенных pH и концентрациях металлов:

Комплекс	Металл-ионы, образующие комплексы
M_2OH^{3+}	$M(II) = Be, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Pb$
$M_2(OH)_2^{(2x-2)+}$	$M(II) = Cu, Sn; MO_2^{2+} = U, Np, Pu; VO^{2+}$ $M(III) = Al, Sc, La, Ti, Cr; Th(IV)$
$M_3(OH)_3^{3+}$	$Be(II), Hg(II)$
$M_3(OH)_4^{(3x-4)+}$	$M(III) = Al, Cr, Fe, In; Be(II), Hg(II)$
$M_3(OH)_5^{(3x-5)+}$	$MO_2^{2-} = U, Np, Pu; M(III) = Sc, Y, La$
$M_4(OH)_4^{4+}$	$M(II) = Mg, Co, Ni, Cd, Pb$
$M_4(OH)_8^{8+}$	$Zr(IV), Th(IV)$
$M_6(OH)_8^{4+}$	$Be(II), Pb(II)$
$M_6(OH)_{12}^{6+}$	$Bi(III)$

Изо- и гетерополиоксометаллаты. В кислой среде оксоанионы $Ge(IV)$, $V(V)$, $Nb(V)$, $Ta(V)$, $Cr(VI)$, $Mo(VI)$, $W(VI)$, $U(VI)$ полимеризуются, образуя полианионы. Несмотря на давнюю историю этих соединений, остается много неясных вопросов, касающихся их состава. Например, почему оксоанион MO_4^{2-} , когда $M = Mo(VI)$ преимущественно образует окта- и гептамеры, а когда $M = W(VI)$ — гекса- и додекамеры? Много солей изополикислот выделено в кристаллическом виде. Детально изучен их состав, свойства и строение.

Полимерные оксоанионы хрома(VI): $Cr_2O_7^{2-}$, $Cr_3O_{10}^{2-}$, $Cr_4O_{13}^{2-}$ построены из тетраэдрических групп CrO_4 , соединенных между собой вершинами.

Иначе построены полиоксоионы молибдена(VI), вольфрама(VI), ниобия(V) и тантала(V). Пространственное строение полиоксоионов определяется наличием соединенных общими ребрами октаэдрических групп MO_6 (см. рис. 2.22, б). Хотя простейшие оксоанионы $Cr(VI)$, $Mo(VI)$, $W(VI)$ имеют одинаковый состав (MO_4^{2-}) и одинаковое тетраэдрическое пространственное строение, только в полихроматах сохраняется тетраэдрическая координационная сфера металла.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла состава $K_8Ta_6O_{19} \cdot 16H_2O$ показало наличие отдельных ионов $Ta_6O_{19}^{8-}$ изоморфных ионам ниобия такого же состава. На этом основании, а так же с учетом полной аналогии спектров комбинационного рассеивания кристаллического соединения $K_8Ta_6O_{19} \cdot 16H_2O$ и соединения ниобия в растворе сделан вывод об одинаковом строении полиоксоанионов $M_6O_{19}^{n-}$ ($M = Nb, Ta$) в обеих фазах (рис. 2.23).

Атомы металла (M) образуют октаэдр, в центре которого находится атом кислорода ($O_{\text{ц}}$), а его вершины связаны мостиковыми атомами кислорода (O_M). Каждый атом металла связан так же с концевым атомом кислорода (O_K).

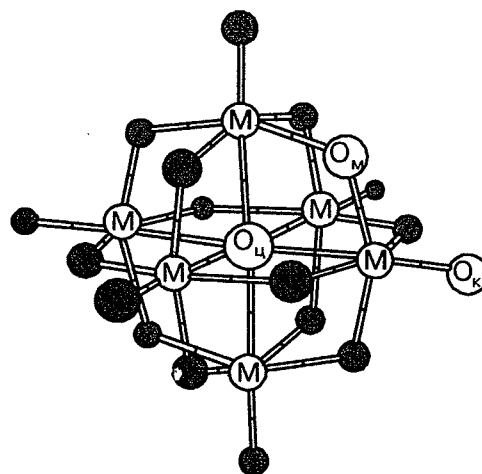


Рис. 2.23. Пространственное строение полиоксоаниона $Ta_6O_{19}^{8-}$

Доказано, что наряду с восьмизарядным анионом гексаниобата в растворах образуются протонированные полиоксоанионы, полиоксокислоты $H_2Nb_6O_{19}^{6-}$ и $HNb_6O_{19}^{7-}$, что показывает их генетическую связь с полиядерными гидроксо-соединениями. Рентгеноструктурные исследования полиоксо-соединений Mo(VI) показали наличие ионов $Mo_6O_{19}^{2-}$ и $Mo_8O_{26}^{4-}$.

Состав изополианионов в растворах (логарифм молярной концентрации) зависит от pH (рис. 2.24). Например, при pH 4,5...6,5 доминирующими формами молибдата являются $Mo_7O_{24}^{6-}$ и MoO_4^{2-} . В отличие от гексатанталат-иона, не деполимеризующегося даже в щелочных растворах, полиоксоанионы молибдена и ванадия имеют более узкие области существования.

При наличии в растворе способных полимеризоваться оксоанионов двух или более элементов могут образоваться гетерополиоксоанионы, например,

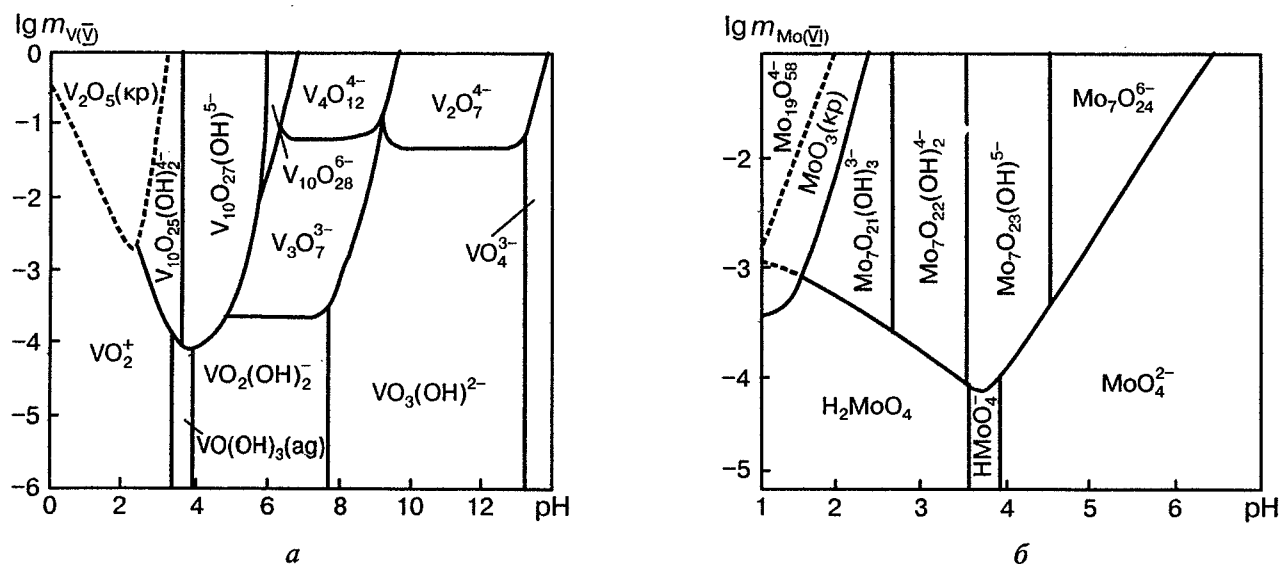


Рис. 2.24. Области существования оксо(гидроксо)-форм:

$a - V(V)$; $b - Mo(VI)$

$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. Известно около 50 элементов, способных образовывать гетерополиоксоанионы. Состав некоторых типов гетерополимолибдатов приведен в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Состав основных типов гетерополимолибдатов

Y : Mo	Состав аниона	Гетероатомы
1 : 12	$[\text{Y}^{n+}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$ $[\text{Y}^{n+}\text{Mo}_{12}\text{O}_{42}]^{(12-n)-}$	Y(V) = P, As Y(IV) = Si, Ge, Sn Y(IV) = Ce, Th, Sn
1 : 11	$[\text{Y}^{n+}\text{Mo}_{11}\text{O}_{29}]^{(12-n)-}$	Ge(IV), P(V), As(V)
1 : 10	$[\text{Y}^{n+}\text{Mo}_{10}\text{O}_x]^{(2x-60-n)-}$	P(V), As(V), Pt(IV)
1 : 9	$[\text{Y}^{n+}\text{Mo}_9\text{O}_{32}]^{(10-n)-}$	Mn(IV), Ni(IV)
1 : 6	$[\text{Y}^{n+}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{(12-n)-}$	Y(III) = Al, Cr, Fe, Co, Rh, Te(VI), I(VII)
2 : 18	$[\text{Y}_2^{n+}\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{(16-2n)-}$	P(V), As(V)
2 : 17	$[\text{Y}_2^{n+}\text{Mo}_{17}\text{O}_x]^{(2x-102-2n)-}$	P(V), As(V)
1m : 6m	$[\text{Y}^{n+}\text{Mo}_6\text{O}_x]_m^{m(2x-36-n)-}$ Для вольфрамового аналога с Co(II) m = 2	Y(II) = Mn, Co, Ni, Cu; P(III), P(V), As(III)

Одно из специфических свойств гетерополиоксометаллатов состоит в том, что они сохраняют устойчивость и строение, находясь в разных окислительно-восстановительных состояниях. Это свойство благоприятствует применению таких соединений как посредников в каталитических процессах, связанных с переносом электронов. С этой целью наиболее широко изучаются соединения типов Кеггина и Доусона и их производные, в которых один атом Mo или W замещен атомом переходного металла, например атомом Fe.

Представителем соединений типа Кеггина является анион $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, в котором тетраэдр PO_4 окружен двенадцатью октаэдрами WC_6 , объединенных в четыре группы по три октаэдра. Представителем соединений типа Доусона является анион $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$. Строение соединений этого типа определяется наличием плоскости симметрии и двух тетраэдрических полостей во фрагменте $\text{W}_{18}\text{O}_{62}$.

Приведем еще пример соединений типа Кеггина: $\alpha\text{-}[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}]^{n-}$; (X = P, As, n = 4; X = Si, Ge, n = 5) и типа Доусона $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}]^{8-}$, проявивших стабильную каталитическую активность в реакциях восстановления H_2O_2 и NO_2 .

С целью поиска новых катализаторов сравнительно недавно начали исследоваться координационные соединения полиоксометаллатов металлов с разными органическими лигандами. Установлена способность Mo(VI) образовывать координационные соединения с углеводами и другими гидроксилсодержащими органическими соединениями.

Учитывая важную роль Mo(VI) как микроэлемента в биохимических процессах, свойства и условия образования координационных соединений полиоксометаллатов с разными органическими лигандами изучают сегодня во многих лабораториях. Исследованы реакции в растворах и кристаллическое строение десятков таких соединений:

Состав комплекса	Лиганды
$[\text{Mo}_3\text{O}_6(\text{OMe})\{\text{RC}(\text{CH}_2\text{O})_3\}_2]^-$	Метанол, трехатомные спирты
$[\text{Mo}_3\text{O}_6(\text{dmso})_4]$	Диметилсульфоксид
$[\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OMe})_6]^{2-}$	Метанол
$[\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OMe})_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{2-}$	Метанол, пирокатехин
$[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{cit})_2]^{4-}$	Лимонная кислота
$[\text{Mo}_5\text{O}_{16}(\text{OMe})]^{3-}$	Метанол
$[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NO})]^{3-}$	Оксид азота
$[\text{Mo}_6\text{O}_{10}(\text{OPr})_{12}]$	Пропанол
$[\text{Mo}_8\text{O}_{26}\text{py}_2]^{4-}$	Пиридин
$[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{NCS})_2]^{4-}$	Изотиоцианат
$[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{OMe})_4]^{4-}$	Метанол
$[\text{Mo}_{10}\text{O}_{24}(\text{OMe})_7\text{NO}]^{2-}$	Метанол, оксид азота
$[\text{V}_2\text{O}_3(\text{thf})(\text{PhCO}_2)_6]$	Тетрагидрофуран, бензойная кислота
$[\text{V}_4\text{O}_8(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$	Щавелевая кислота, вода
$[\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{PhCO}_2)_9]$	Бензойная кислота
$[\text{V}_8\text{O}_8(\text{OMe})_{16}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$	Метанол, щавелевая кислота
$[\text{V}_9\text{O}_{16}(\text{bdta})_4]^{7-}$	Бутандиаминтетраацетат
$[\text{V}_{10}\text{O}_{13}\{\text{CH}_3\text{C}((\text{CH}_2\text{O})_3)_5\}]^-$	Трехатомный спирт
$[\text{V}_{12}\text{O}_{32}(\text{MeCN})]^{4-}$	Ацетонитрил

Карбоксилаты металлов. Биядерный ацетат меди $\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_2$ интересовал многие поколения химиков. Его пространственное строение схематически изображено на рис. 2.25. Это соединение хорошо исследовано как экспериментальными методами, так и теоретически. Доказано наличие слабого взаимодействия Cu—Cu в димере и исследована природа этого взаимодействия. Аналогичное строение имеет ацетат молибдена(II) $[\{\text{Mo}(\text{CH}_3\text{COO})_2\}_2]$. Синтезированы и исследованы сотни биядерных- и более сложных карбоксилатов металлов. Основная цель этих исследований — поиск координационных соединений с магнитными свойствами, соответствующих *молекулярным магнитам*.

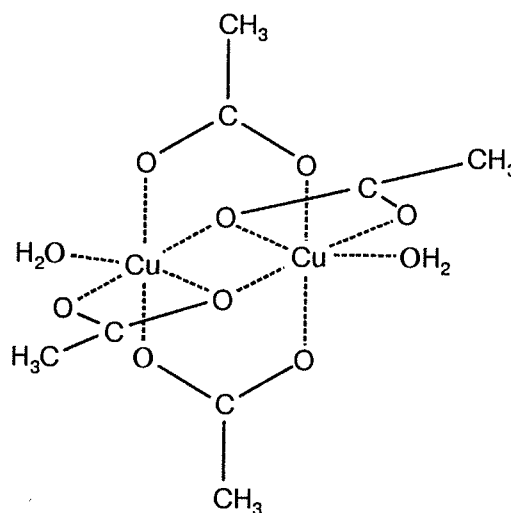


Рис. 2.25. Схематическое изображение строения биядерного ацетата меди

Полиядерные координационные соединения с мостиковыми атомами азота

Азот чаще всего входит в состав разных лигандов как мостиковый лиганд, например, в виде азида ($\text{N}=\text{N}=\text{N}$)[−] и иминогруппы ($-\text{NH}_2-$). Часть из четырех электронных пар азота является связевыми, остальные могут использоваться для образования донорно-акцепторных связей. В аминогруппе две пары электронов — связевые (связи $\text{N}-\text{H}$), а две пары могут участвовать в образовании донорно-акцепторных связей $\text{M}-\text{NH}_2-\text{M}$. Если один атом азота азид-иона является мостиковым, то распределение электронной плотности в таком ионе становится неравномерным, так как концевой атом азота, связанный со средним простой связью, дополняет электронную оболочку тремя парами электронов, образуя три донорно-акцепторные связи.

Соединения с такой мостиковой координацией азид-иона действительно синтезированы. Фрагмент структуры координационных соединений никеля(II): $[\text{Ni}_4(1,3\text{-диаминопропан-2-оксо})_2(1,3\text{-диаминопропан-2-гидроксо})_2(\mu_{1-1}\text{-N}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Ni}_4(\text{dbm})_4(\text{EtOH})_4(\mu_{1-1}\text{-N}_3)_4]$ (dbm — дибензоилметан), имеющих структуру типа «кубан», приведен на рис. 2.26.

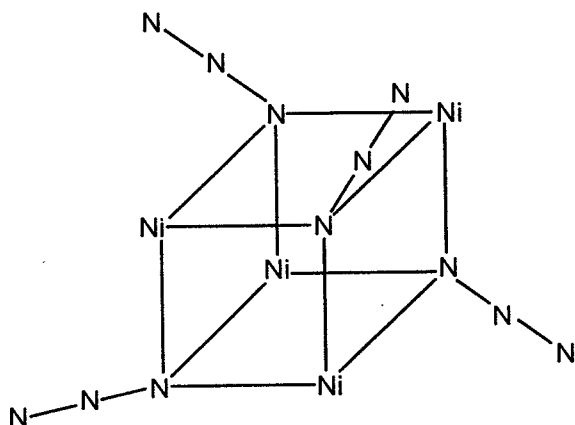


Рис. 2.26. Пространственное строение фрагмента соединения $[\text{Ni}_4(\text{dbm})_4(\text{EtOH})_4(\mu_{1-1}\text{-N}_3)_4]$

В зависимости от общего состава соединений и условий синтеза азид-ион как мостиковый лиганд может координироваться иначе, например, соединяя два атома металла концевыми атомами азота. В таких соединениях структуру азид-иона, в отличие от рассмотренной выше, следует представить как делокализованную с равноценными крайними атомами азота ($\text{N}=\text{N}=\text{N}$)[−], имеющими по две неподеленные электронные пары, способные образовывать координационные связи.

В биядерном соединении никеля(II) $[\{\text{Ni}(\text{en})_2\}_2(\mu_{1-3}\text{-N}_3)_2](\text{PF}_6)_4$ две мостиковые азидогруппы, находящиеся в одной плоскости, соединяют два фрагмента $\text{Ni}(\text{en})_2$, дополняя координационную сферу никеля до 6 (рис. 2.27).

В комплексе $[\{\text{Ni}(\text{en})_2\}_2(\mu_{1-1}\text{-N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ мостиковые функции выполняет концевой азот азидогруппы. Пространственное строение комплексного катиона $[\{\text{Ni}(\text{en})_2\}_2(\mu_{1-1}\text{-N}_3)_2]^{2+}$ показано на рис. 2.28.

Как видим, в двух похожих по составу координационных соединениях никеля, отличающихся только внешнесферным анионом, $[\{\text{Ni}(\text{en})_2\}_2(\mu_{1-3}\text{-N}_3)_2](\text{PF}_6)_4$ и $[\{\text{Ni}(\text{en})_2\}_2(\mu_{1-1}\text{-N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ способы координации азидогрупп разные. Это

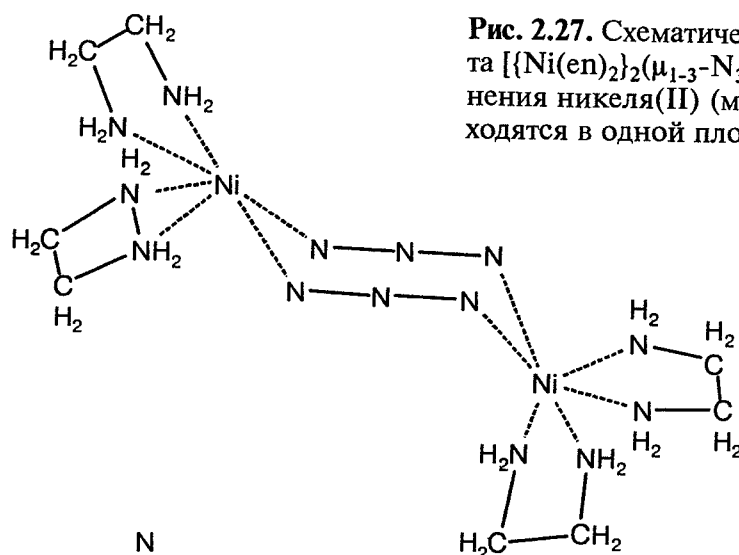


Рис. 2.27. Схематическое строение фрагмента $[\text{Ni}(\text{en})_2(\mu_{1-3}\text{-N}_3)_2]^{2+}$ биядерного соединения никеля(II) (мостиковые лиганды находятся в одной плоскости)

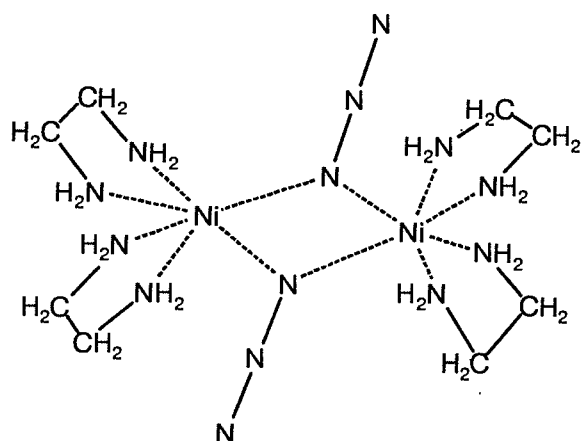


Рис. 2.28. Схематическое строение фрагмента $[\text{Ni}(\text{en})_2(\mu_{1-1}\text{-N}_3)_2]^{2+}$ биядерного соединения никеля(II) (мостиковые лиганды связывают два атома никеля концевыми атомами азота)

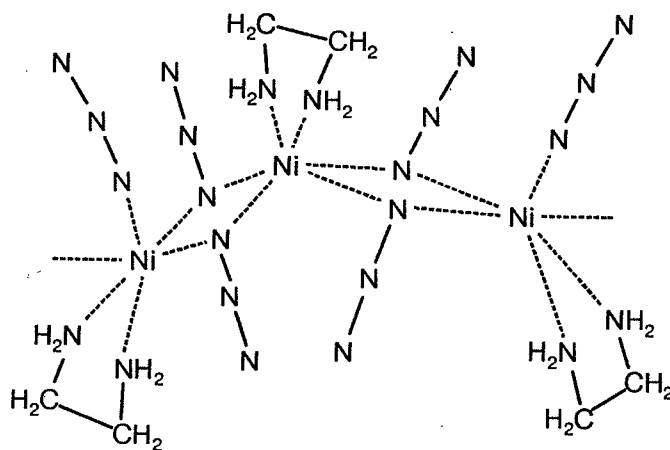


Рис. 2.29. Схематическое строение фрагмента полимерного соединения $[\text{Ni}(\text{en})(\mu_{1-1}\text{-N}_3)_2]_n$

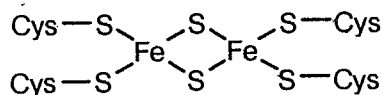
обусловлено как влиянием разных анионов, так и разными условиями синтеза. Более того, изменяя условия синтеза (соотношения концентраций реагентов, растворитель и температуру) удастся синтезировать полимерное соединение $[\text{Ni}(\text{en})(\mu_{1-1}\text{-N}_3)_2]_n$ (рис. 2.29).

Предвидение состава и строения полиядерных координационных соединений является весьма сложной и вместе с тем актуальной проблемой координационной химии.

Полиядерные координационные соединения с мостиковыми атомами серы

Разнообразные координационные возможности имеет *сера*. Способы координации с координационным числом серы 2...5 показаны на рис. 2.30.

В отличие от более легких донорных атомов сера легко образует связи S—S. Способ координации III (см. рис. 2.30) реализуется, например, в ферменте ферредоксин, координационный узел которого можно схематически изобразить так (Cys — остаток цистеина):



Ион тиоцианата ($\text{S—C}\equiv\text{N}$)[−] имеет чрезвычайно разнообразные координационные возможности, определяемые как свойствами тиоцианат-иона, так и общим составом комплексов и условиями их синтеза. Рассмотрим, например, состав полиядерных тиоцианатных координационных соединений меди (синтезированы в Киевском национальном университете им. Тараса Шевченко) и установленные по данным рентгеноструктурного анализа способы координации тиоцианат-иона:

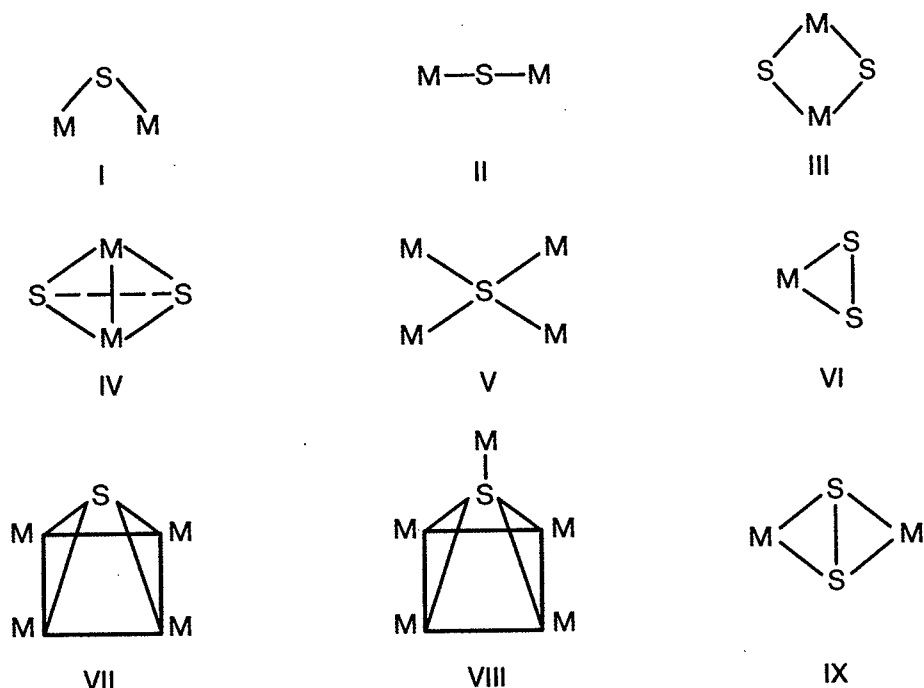
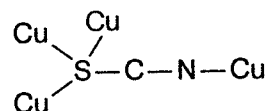
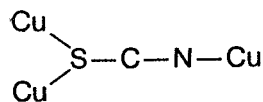
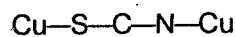
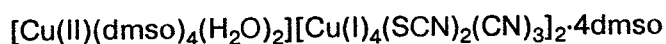
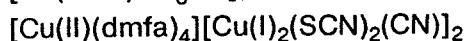
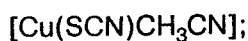


Рис. 2.30. Способы координации серы в полиядерных координационных соединениях

2.4.3. Соединения со связями металл—металл

Способность образовывать соединения со связями металл—металл характерна как для переходных, так и для непереходных металлов. В упомянутых выше карбоксилатах короткую связь металл—металл кроме меди(II) образуют следующие металлы(II): Cr, Mo, Rh, Re. Такая связь встречается в некоторых карбонилах, например, $[\text{Ph}_3\text{PAu—Mn(CO)}_5]$, $[(\text{CO})_5\text{Mn—Mn(CO)}_5]$. Много координационных соединений со связями M—M образуют галогениды многих металлов в низших степенях окисления (так называемые субгалогениды металлов):

Формула кластера	Характеристика соединений
$[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$	M = Nb, Ta; X = Cl, Br Стабильный ион в спиртовых растворах. Кристаллические соединения $\text{M}_6\text{X}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворимы в воде и спиртах. При действии Ag^+ осаждаются только два иона X^-
$[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$	M = Mo, W; X = Cl, Br Кристаллические вещества M_6X_{12} растворимы в воде и спиртах. При действии иона Ag^+ на свежеприготовленные растворы $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ осаждаются только 4 иона Cl^-
$[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$	X = Cl, Br
$[\text{Re}_3\text{X}_{12}]^{3-}$	X = Cl, Br, I Атомы рения соединены прочными связями, не разрушающимися даже при 600 °C

В соединениях $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$ имеется очень короткая связь Re—Re (на 0,05 нм короче расстояния между атомами в металлическом рении). Примеры биядерных соединений рения, имеющих короткую (прочную) связь Re—Re, приведены на рис. 2.31. Такое же строение, подобное показанному на рис. 2.31, а для биядерного соединения рения, имеет анион $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ в соединении $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Если в образовании связей M—M участвуют три атома металла и более, то соединения имеют своеобразное строение (рис. 2.32). Такие соединения называются *кластерными* или *кластерами* (от англ. *cluster* — рой). Примером соединений со структурой, показанной на рис. 2.32, а, являются $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ и Nb_3Cl_8 , а соединения $[\text{Re}_3\text{X}_{12}]^{3-}$ (X = Cl, Br, I) имеют структуру, изображенную на рис. 2.32, б. Координационные соединения $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$, $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$ имеют структуру шестиядерных кластеров (рис. 2.32, в, г).

Несколько последних десятилетий ознаменовались синтезом сотен новых кластеров, многие из которых проявили полезные для технологии свойства, а также имеют значение для понимания определенных биохимических процессов.

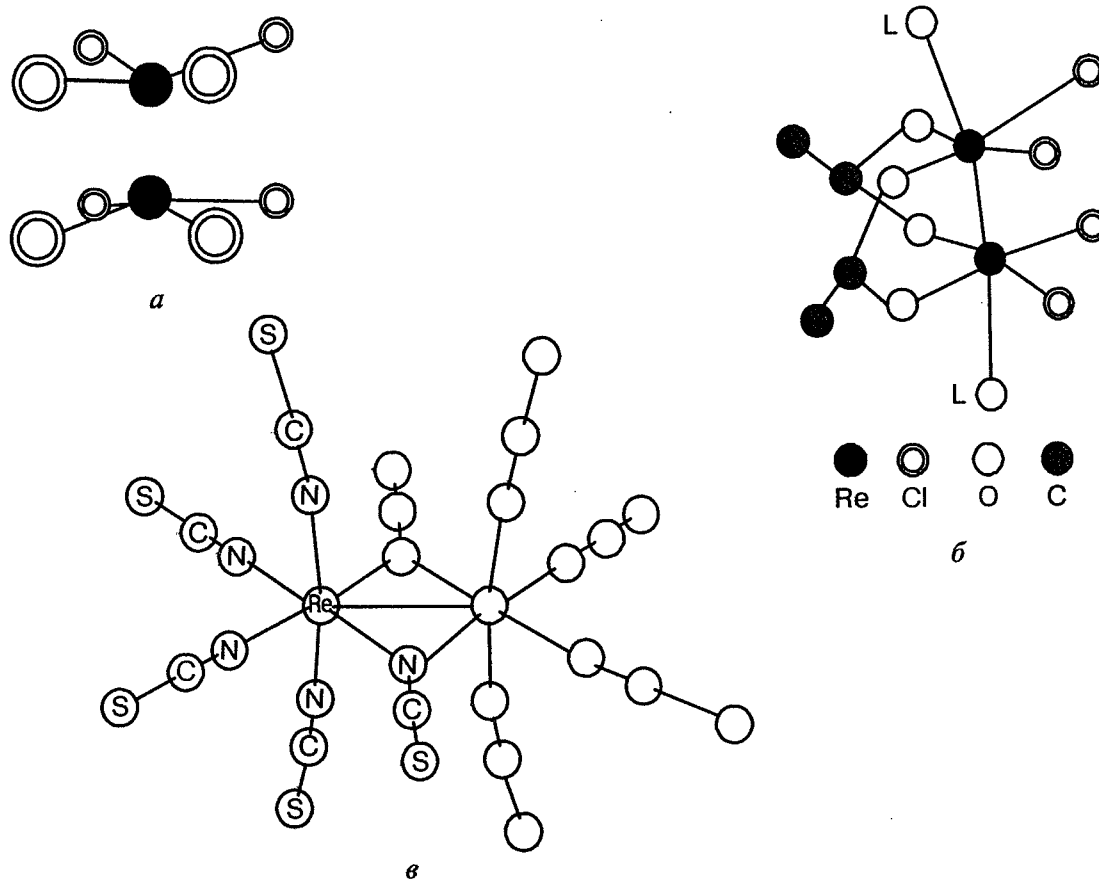


Рис. 2.31. Примеры биядерных комплексов со связями металл—металл:

а — $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$; б — $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{L}_2]$, $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, dmfa, dmso; в — $[\text{Re}_2(\text{NCS})_{10}]^{4-}$

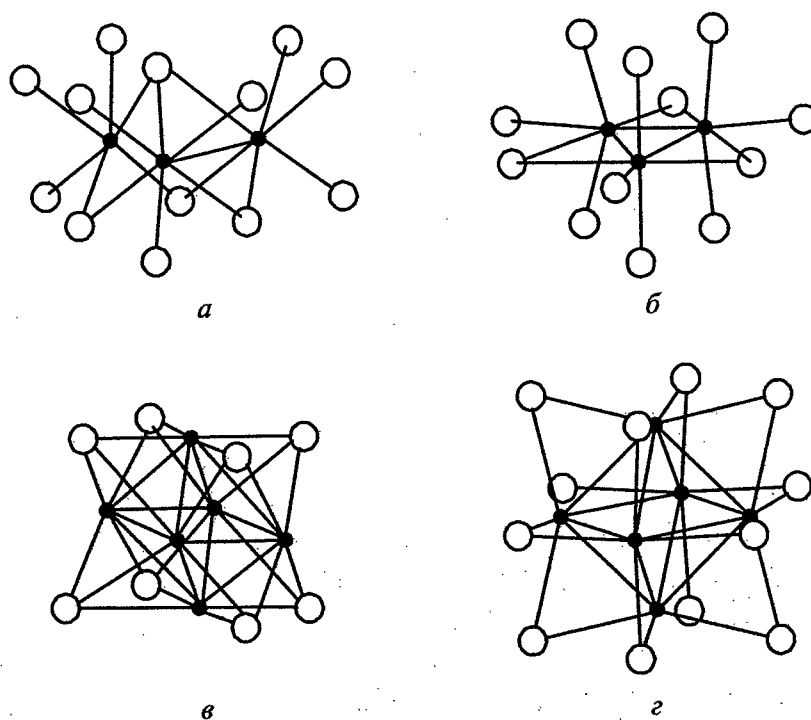


Рис. 2.32. Примеры трех- (а, б) и шестиядерных (в, г) кластеров

2.4.4. Циклические соединения

К циклическим относятся хелатные, внутрикомплексные и макроциклические соединения. Сравним комплексы, образованные разными лигандами (рис. 2.33).

Общий признак — это образование металлоциклов. С учетом способа координации лигандов и заряда комплекса, циклические соединения подразделяют-

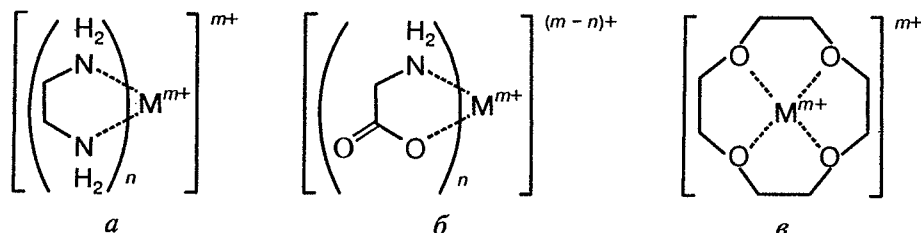
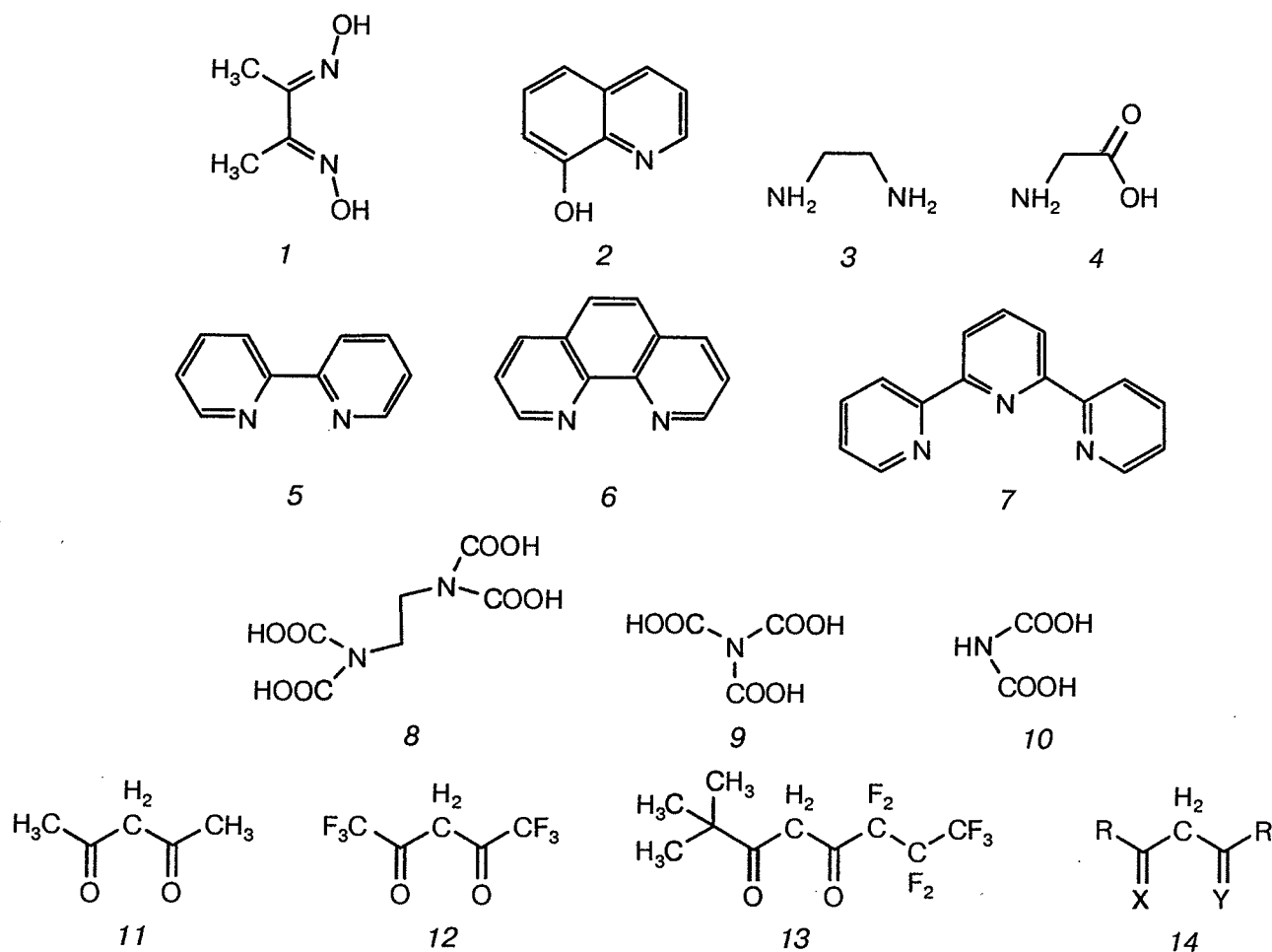


Рис. 2.33. Циклические координационные соединения:

а — с этилендиамин; б — с α -аминоуксусной кислотой; в — с 12-краун-4



X, Y = NR', O, S, Se
R = Alk, Ar

Рис. 2.34. Состав распространенных хелатообразующих лигандов:

1 — H₂dmg; 2 — Hoxin; 3 — en; 4 — Hgly; 5 — bpy; 6 — phen; 7 — terpy; 8 — H₄edta; 9 — H₃nta; 10 — H₂ida; 11 — acac; 12 — Hhfa; 13 — Hfod; 14 — азометины

ся на хелаты (а), внутрикомплексные (б) и макроциклические (в). Особенность внутрикомплексных соединений — электронейтральность, и следовательно — плохая растворимость в воде и лучшая растворимость в малополярных растворителях. Макроциклические соединения имеют много особенностей, зависящих от состава лигандов. В частности, комплексы с макроциклическими лигандами являются очень устойчивыми в растворах. Краун-эфиры образуют достаточно устойчивые комплексы со щелочными металлами.

Хелатные и внутрикомплексные соединения

Такие соединения, известные еще со времен А. Вернера, могут образовывать только полидентатные лиганды. Примеры некоторых «популярных» хелатообразующих лигандов приведены на рис. 2.34.

Циклические соединения, особенно внутрикомплексные, как правило, хорошо экстрагируются из водных растворов органическими растворителями и потому широко применяются для разделения близких по свойствам металлов.

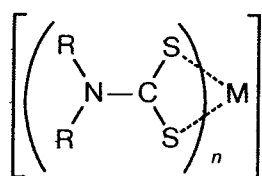


Рис. 2.35. Формула диалкилдитиокарбаминатных комплексов металлов

Устойчивость циклических комплексов зависит от размеров циклов. Особенно устойчивы комплексы с пяти- и шестичленными циклами. К такому выводу пришел Л.А. Чугаев, сформулировавший в 1906 г. правило циклов. Его также следует считать первооткрывателем хелатного эффекта, подробно исследованного позднее Г. Шварценбахом и другими исследователями в 40...50-х годах прошлого столетия. Однако отметим, что не только размер хелатных циклов определяет устойчивость таких комплексов. Большое значение имеют природа донорного атома и конформация лиганда и комплексов в целом. Например, дитиокарбаминатные комплексы тяжелых металлов очень устойчивы, хотя содержат четырехчленный металлоцикл (рис. 2.35).

Устойчивость комплексов резко уменьшается, если донорные атомы лигандов экранируются, хотя размер цикла сохраняется (рис. 2.36).

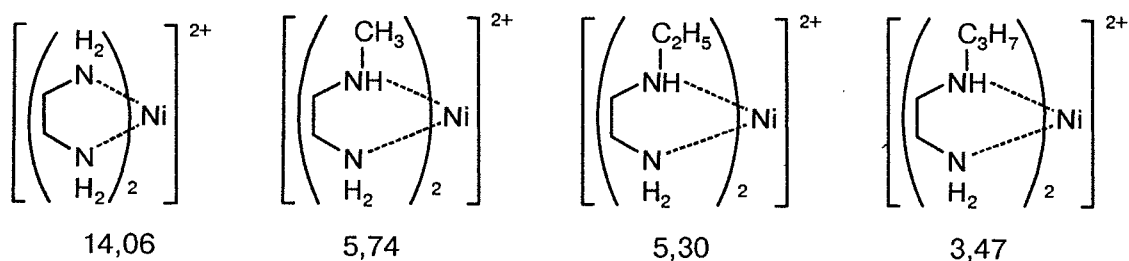


Рис. 2.36. Устойчивость комплексов никеля(II) (числа под формулами — значения рК соответствующих комплексов)

Соединения с макроциклическими лигандами

Природные координационные соединения с макроциклическими лигандами также издавна известны. Важными представителями этих соединений являются хлорофилл, гемоглобин, валиномицин (рис. 2.37).

Присуждение нобелевских премий в 1987 г. Ч. Педерсену, Д. Краму и Ж.-М. Лему за достижения в синтезе макроциклических соединений и тот факт, что эти соединения находят широкое применение во многих областях науки и

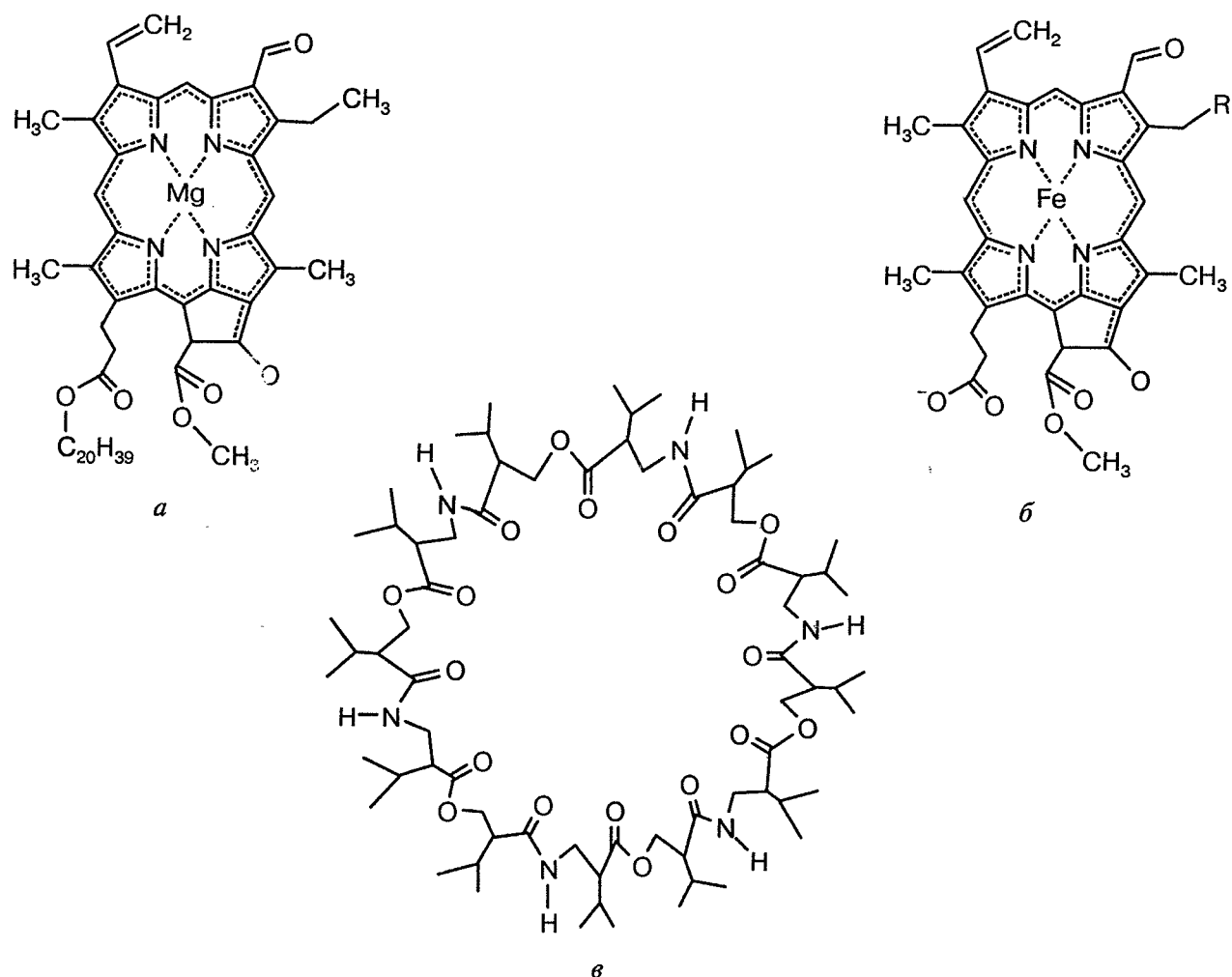


Рис. 2.37. Макроциклические лиганды и комплексы:

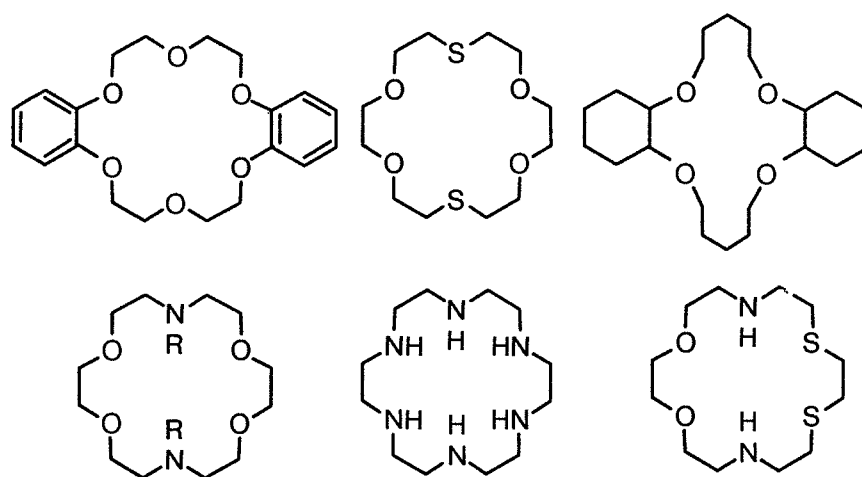
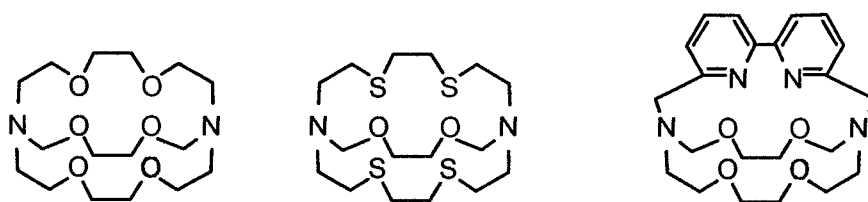
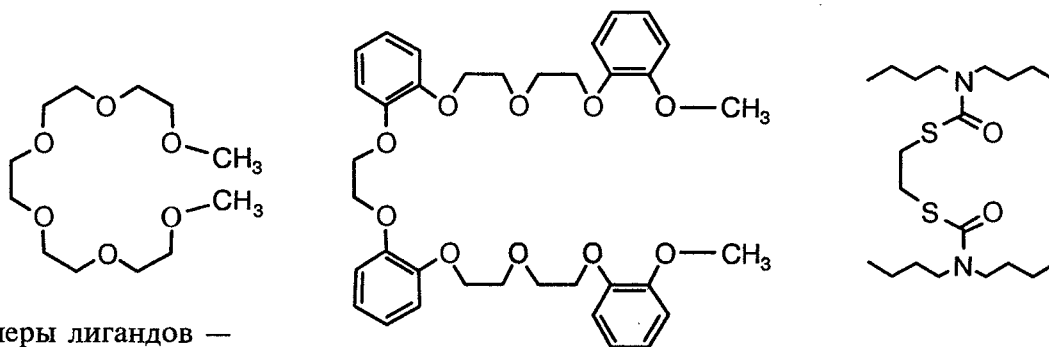
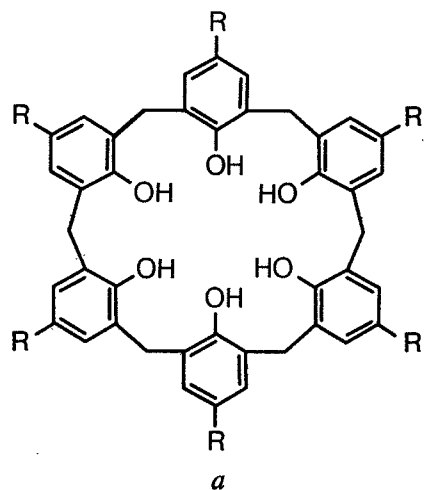
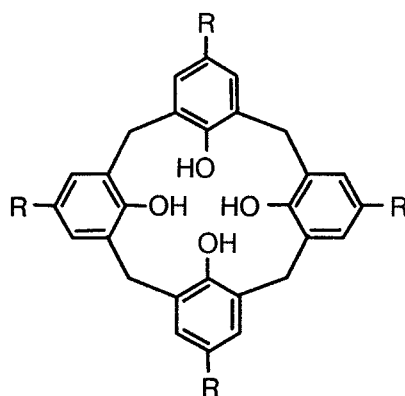
а — хлорофилл; *б* — гем гемоглобина; *в* — фрагмент валиномицина

техники, значительно увеличило количество исследований, посвященных синтезу новых макроциклических соединений с разными гетероатомами и координационных соединений на их основе. Макроциклические лиганды подразделяют на две группы: макроциклические соединения — *коронанды* и полимакроциклические соединения — *криптан*ды (рис. 2.38). Подгруппу коронандов с донорными атомами любых типов называют также *краун-соединениями*, а если донорными атомами являются лишь атомы кислорода — *краун-эфирами*.

Ациклические соединения — *поданды* — образуют комплексы с металлоциклами больших размеров (рис. 2.39). Поэтому поданды часто рассматривают вместе с макроциклическими лигандами.

Макроциклическими лигандами являются также *каликсарены* (от греч. *каликс* — чаша, кубок и *арен* — указывает на наличие в соединениях ароматических фрагментов) — рис. 2.40.

Металлы в живых организмах благодаря образованию координационных соединений выполняют очень разнообразные биохимические функции. Они входят в состав многих ферментов, в которых координационный узел принимает участие в разных химических реакциях в зависимости от типа фермента: катализ биохимических реакций (гидролиз, фиксация азота, перенос кислорода),

*a**b***Рис. 2.38.** Примеры макроциклических и полимакроциклических лигандов:*a* — коронанды; *b* — криптанды**Рис. 2.39.** Примеры лигандов — подандов*a**b***Рис. 2.40.** Формулы каликсаренов

регулирование окислительно-восстановительных и фотосинтетических процессов и т. д. Среди *биолигандов*, т. е. лигандов, существующих в организмах и регулирующих их жизнедеятельность благодаря образованию координационных соединений с металлами, имеются как низко-, так и высокомолекулярные соединения. Такие простейшие соединения, как O_2 и CO_2 , усваиваются организмами, проходя стадию присоединения к металлу в специальных биоконплексах: гемоглобине и хлорофилле соответственно. Молекулы O_2 и CO_2 входят в состав этих координационных соединений как лиганды. Простыми органическими лигандами являются разные гидрокси- и аминокарбоновые кислоты. Хлорофилл — пример макроциклического лиганда. Белки (ферменты) — это *макромолекулярные лиганды*, не только связывающие металл, но и создающие специальные условия (гидрофильность, pH среды, пространственное расположение, обеспечивающее контакты с нужными реагентами, и т. д.) для выполнения координационным соединением (координационным узлом) своих биохимических и биофизических функций. Рассмотрим примеры биолигандов.

Порфирины — это макроциклические соединения с многоконтурной системой сопряжения, содержащие 16-членный макроцикл, полиамин с 4...8 атомами азота, состоящий из связанных между собой азотсодержащих ароматических гетероциклов. Порфирины получили свое название от простейшего макроцикла — *порфина* (рис. 2.41)

Порфин состоит из четырех пиррольных фрагментов, соединенных метиленовыми мостиками. Четыре атома азота порфина образуют *координационную полость* с радиусом около 0,2 нм, способную координировать металлы с разными степенями окисления. Соединения порфиринов с металлами называются *металлопорфинами*; в них металлы могут располагаться в плоскости четырех атомов азота или над ней.

Атомы металлов металлопорфиринов могут координировать дополнительные *экстралиганды*, образуя *экстракомплексы* разного состава и пространственного строения, например, пирамидальный $[LMN_4]$ и октаэдрический $[L_2MN_4]$.

Способность металлопорфиринов образовывать экстракомплексы — очень важное химическое свойство, обуславливающее биохимические функции этих соединений и их каталитическую активность в разных химических реакциях. Эти свойства порфиринов удастся развить путем модифицирования состава природных соединений.

Химическая модификация может быть реализована замещением атомов водорода в 1...8-положениях и в α -, β -, γ - и δ -мезоположениях молекулы порфина. Замещение мостиковых метиленовых групп атомами азота приводит к новой группе неизвестных в природе соединений — *азапорфиринов*, широко известным представителем которой является тетраазатетрабензопорфин (фталоцианин).

Другую группу производных порфина получают гидрированием определенных двойных связей пиррольных циклов. В частности, гидрируя одну двойную связь, получают *хлорины*, известнейшие представители которых — *хлорофиллы*. Гидрирование двух связей порождает группу *бактериохлоринов*, природным

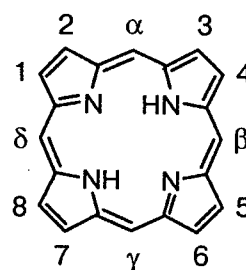


Рис. 2.41. Формула порфина

представителем которых является *бактериохлорофилл* — компонент фотосинтетической системы пурпурных бактерий.

Гидрирование одного пиррольного цикла дает начало еще одной важной группе — *форбинам*. К этой группе принадлежит природное соединение — *хлорофилл а*. Примеры производных порфина приведены на рис. 2.42.

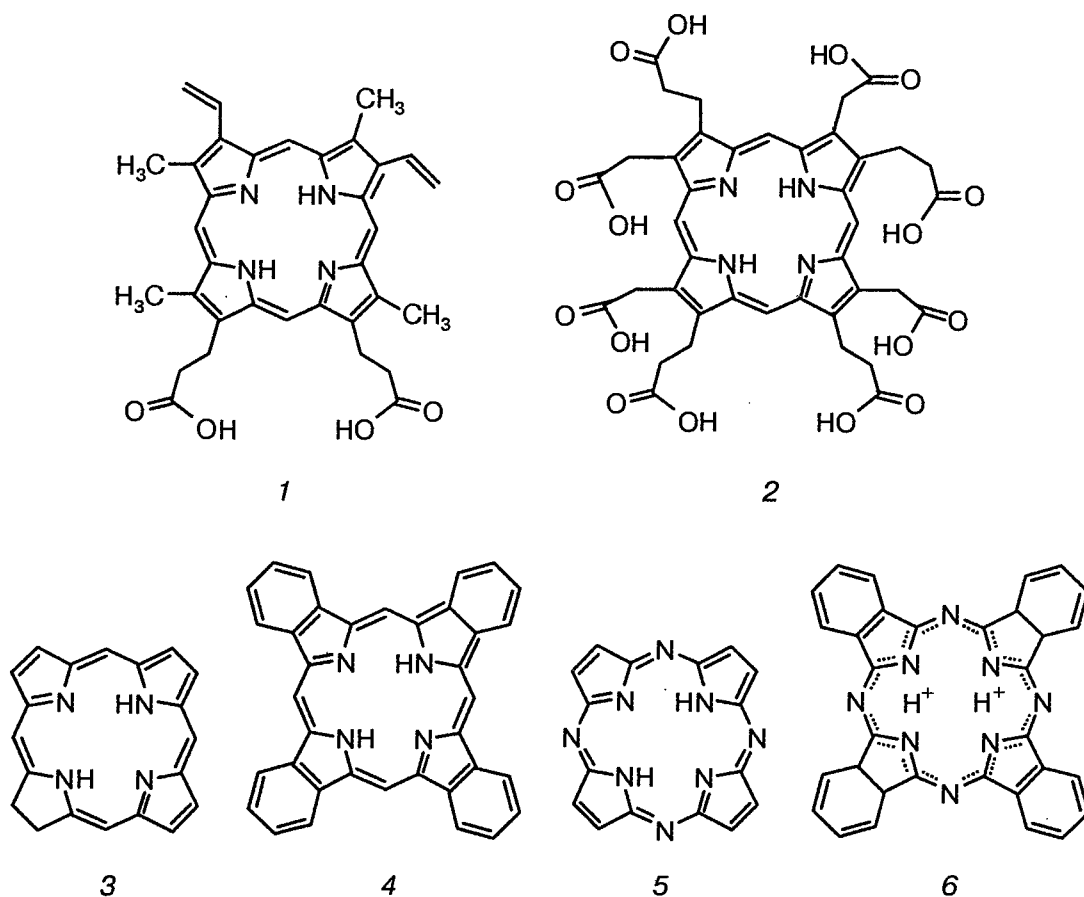


Рис. 2.42. Примеры производных порфина:

1 — протопорфин; 2 — уропорфин; 3 — хлорин синтетический; 4 — тетрабензопорфин; 5 — тетраазпорфин; 6 — фталоцианин

Порфирины — двухосновные кислоты (H_2P). Со щелочными металлами они образуют комплексы: $[MHP]$, $[M_2P]$. Катионы M^+ (Li, Na, K) располагаются над плоскостью, в которой находятся четыре донорных атома (N_4), образуя координационные соединения со структурой сэндвичевого типа. Катионы щелочноземельных и других двухвалентных металлов, замещая оба атома водорода, образуют соединения состава 1 : 1 $[MP]$, ($M(II)$ — Be, Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pt, Pd, Ag, Cd, Hg, Sn, Pb и др.). В зависимости от размеров ионов металлов группа MN_4 может быть плоской или неплоской. Неплоскую структуру имеет координационный узел с ионами Sr^{2+} и Ba^{2+} , и координационные соединения в твердой фазе имеют строение типа сэндвича. С переходными металлами образуются плоские координационные соединения с симметрией D_{4h} , способные реагировать с одним или двумя лигандами с образованием экстракомплексов. Это может сопровождаться выходом атома металла из плоскости N_4 .

Металлопротеины. Биохимические функции металлопротеинов весьма разнообразны: транспорт электронов, перенос кислорода, фиксация азота, катализ разных реакций.

Рассмотрим, например, строение координационных узлов в электрон-транспортных металлопротеинах. Металлопротеины с такими функциями содержат металлы, имеющие по крайней мере две сравнительно стабильные степени окисления, например: железо(II,III), медь(I,II), молибден(V,VI), кобальт(II,III). К этому классу металлопротеинов принадлежат железосодержащие гемопroteины, железосеропroteины (рубредоксин, $2\text{Fe}-2\text{S}$ и $4\text{Fe}-4\text{S}$ ферредоксины), цитохромы, медьсодержащие голубые протеины, молибденсодержащие ферменты, кобальтзависимые коферменты ряда витамина B_{12} и др. Функциональный узел цитохрома *c* — это железопорфириновый комплекс, связанный тиоэфирными группами с молекулами цистеина белковой матрицы (рис. 2.43).

Роль белковой матрицы (104 аминокислотных остатка) многофункциональна. Во-первых, молекула белка цитохрома, окружая гем с разных сторон, размещает его в специальной гидрофобной гемовой полости, что препятствует доступу молекул воды к координационному узлу. Во-вторых, доказано, что один из аминокислотных остатков (метионин-80) является экстралигандом. Наконец, белковая матрица «организует» каналы для переноса электронов.

Много исследований посвящено изучению строения кобальтсодержащих коферментов ряда витамина B_{12} (рис. 2.44).

Понятно, что приведенные низкомолекулярные модели не передают всех свойств координационных соединений с макромолекулярным лигандом. Такие модельные соединения проявляют лишь некоторые свойства нативных ферментов (коферментов).

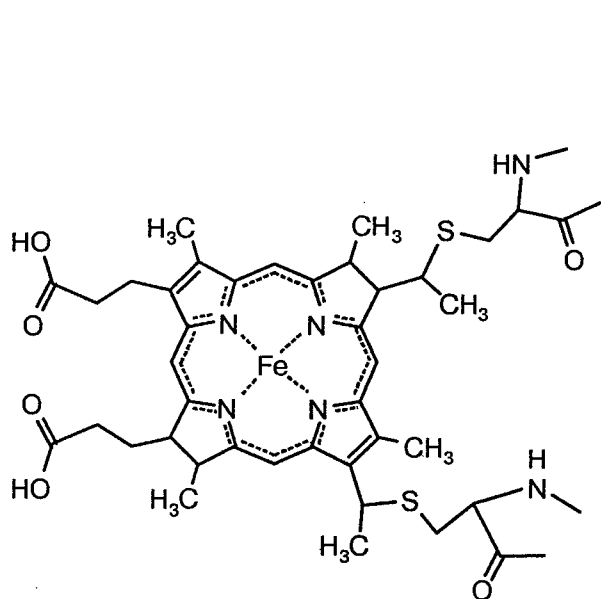


Рис. 2.43. Модель функционального узла цитохрома *c*

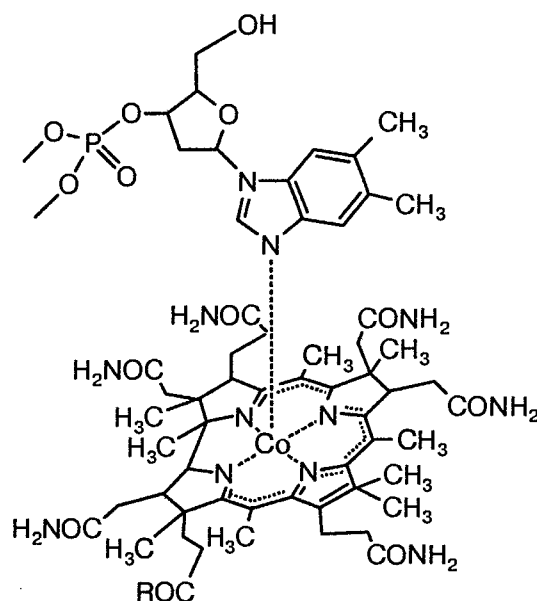


Рис. 2.44. Модели координационных узлов коферментов ряда витамина B_{12} :
1 — кобинамид ($\text{R} = \text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$);
2 — кобаламин ($\text{R} = \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

Координационные соединения с углеводами. Углеводы — самые распространенные органические соединения в биосфере. В состав молекул углеводов входят гидроксильные и карбоксильные группы, образующие координационные связи с разными металлами.

Известно несколько биохимических процессов с участием комплексов металлов с углеводами, например: транспорт молибдена в бактериях, поступление железа в растения и метаболизм никеля в почках человека.

Для понимания механизма поступления железа в растения и организмы животных необходимо изучение комплексообразования железа в тех формах, в каких оно находится в грунтах, природных водах и продуктах питания. Растения усваивают железо в форме Fe(II), а в грунтах оно находится преимущественно в форме Fe(III). Изучение системы Fe(III)—галактопиранозидуроновая кислота (L) показало, что наряду с $[\text{Fe(III)L}_3]$ образуются продукты окислительно-восстановительной реакции: Fe(II) и муравьиная кислота. Если в такую систему ввести Cu(II), то при соотношении компонентов Cu(II) : Fe(III) : L = 4 : 1 : 5 происходит полное восстановление железа. Можно предположить, что подобные механизмы используются растениями для усваивания соединений Fe(III).

Применение комплексов металлов с углеводами разнообразно. Во-первых, олиго- и полисахариды разных типов оказались способными связывать и извлекать металлы из живых организмов и объектов окружающей среды. Это уже применяется для извлечения ряда металлов из морской воды и других водных растворов. Во-вторых, углеводы способны модифицировать химические формы необходимых для растений металлов в грунтах, благоприятствуя их усваиванию. В-третьих, медицинские препараты на основе природных углеводов (пектины) эффективно применяются для выведения токсичных металлов из организма человека. Наконец, координационная химия углеводов является научной основой решения некоторых фундаментальных вопросов обмена веществ и питания в живых организмах.

2.4.5. π -Комплексы

Переходные металлы образуют устойчивые соединения с алкенами, алкинами и ароматическими лигандами. Примерами таких соединений являются известная, синтезированная в 1827 г., задолго до рождения А. Вернера, соль Цейзе $\text{K}[(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{PtCl}_3]$, синтезированный в 1951 г. бис(циклопентадиенил)железо (ферроцен) $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ и синтезированный в 1919 г., но осознанный как соединение нового типа лишь в 1952 г., дибензолхром $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$. Во второй половине XX в. были синтезированы десятки соединений такого типа, что создало новое научное направление в координационной химии — химию π -комплексов. Координационные соединения Pt(II), Pd(II), Cu(I), Ag(I) реагируют в водных растворах с алкенами или диенами по типу реакций замещения, образуя соответствующие π -комплексы:

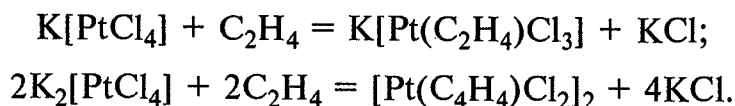
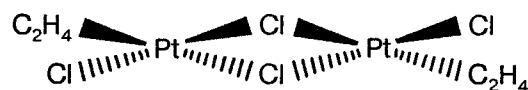


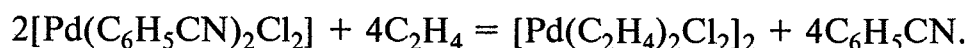
Рис. 2.45. Строение соединения бис[дихлоро-(этилен)платина(II)]



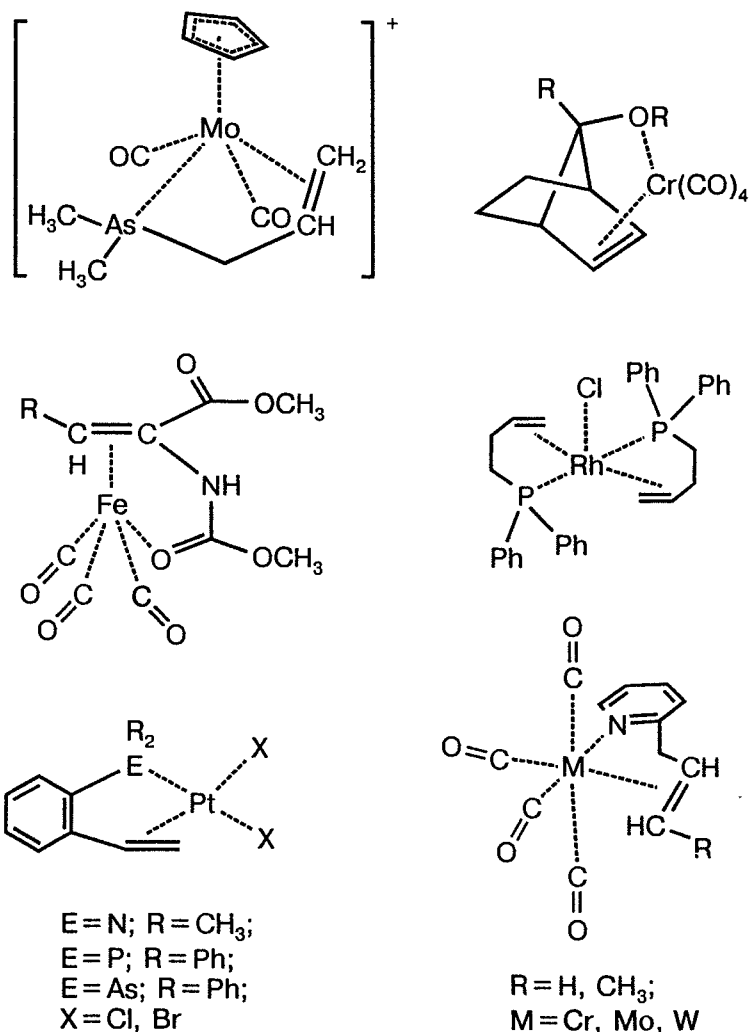
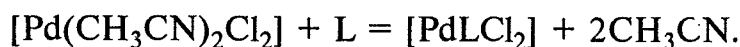
Бис[дихлоро(этилен)платина(II)] — димерное соединение с двумя мостиковыми атомами хлора (рис. 2.45).

Взаимодействие тетрахлоороплатината(II) калия с бутадиеном происходит еще легче. Образуются такие координационные соединения: $K_2[Pt_2(C_4H_6)Cl_6]$ и $[Pt(C_4H_6)Cl_2]$.

Координационное соединение Pd(II) с двумя молекулами алкена можно получить по реакции замещения бензонитрила этиленом в дихлородибензонитрилпалладии(II):



С использованием реакции такого же типа синтезировано много соединений с бидентатными диеновыми лигандами (L), например, с гексадиеном-1,5 и циклооктадиеном-1,5:

Рис. 2.46. Примеры π -комплексов металлов с бифункциональными лигандами

π -Комплексы с бидентатными лигандами имеют существенно ббльшие теплоту образования и константу устойчивости в сравнении с соединениями с монодентатными лигандами, что полностью соответствует свойствам вернеровских координационных соединений.

Синтезированы также π -комплексы с бифункциональными хелатообразующими лигандами, одним концом координирующиеся как алкены, а другим — с помощью атома с неподеленной электронной парой (рис. 2.46).

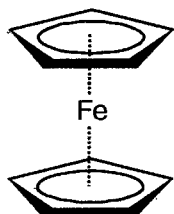


Рис. 2.47. Пространственное строение молекулы ферроцена

Металлоцены. Первое, синтезированное в 1951 г. британскими химиками Т.Дж. Килеем и П.Л. Посоном соединение $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, оказалось очень устойчивым: оно выдерживает нагревание до 400°C , не разлагается при действии кислот и щелочей и при перегонке с водяным паром. Р.Б. Вудвард и Дж. Уилкинсон определили необычную для того времени сэндвичевую структуру этого соединения рентгенографически и предложили название *ферроцен* (рис. 2.47).

Эти исследования стали началом химии металлоценов.

Большинство переходных металлов образуют сэндвичевые металлоцены с соотношением металл : циклопентадиенил (cp) = 1 : 2. Лишь лантаноиды и уран образуют координационные соединения с соотношением $\text{M} : \text{cp} = 1 : 3$. Синтезированы также галогенциклопентадиенильные соединения металлов, например: $\text{Ti}(\text{cp})_2\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{cp})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{cp})\text{Cl}_3$.

Металлоарены. Первое соединение этого типа — дибензолхром ($[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$) синтезировал Ф. Хайн в 1919 г. взаимодействием реактива Гриньяра ($\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$) и CrCl_3 . Позже изобрели более простой способ (Э. Фишер): нагревание суспензии галогенида металла в бензоле вместе с хлоридом алюминия и алюминиевой пылью. Сейчас синтезированы моноарены разного состава и бис-арены многих переходных металлов (табл. 2.2).

Таблица 2.2. Состав и свойства некоторых металлоаренов

Формула соединения	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Магнитный момент, μB	Цвет
$[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$	277	1,73	Красно-коричневый
$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$	—	1,73	Желтый
$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$	282	0	Темно-коричневый
$[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$	115 (разложение)	0	Зеленый
$[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{2+}$	—	0	Желтый
$[\text{Mn}(\text{C}_6(\text{CH}_3)_6)_2]^+$	—	0	Розовый
$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]$	161	—	Желтый
$[\text{Cr}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CO})_3]$	150 (разложение)	—	Желтый

2.4.6. Координационные соединения, в которых лигандами являются молекулы O_2 , N_2 , H_2

Координационные соединения с молекулярным кислородом были открыты при изучении процессов поступления и превращений кислорода воздуха в живых организмах. Сначала молекула кислорода связывается с гемоглобином — белком, содержащим гем, являющимся координационным соединением, в котором атом железа(II) координирован четырьмя донорными атомами азота порфиринового цикла и азотом аминокислотного остатка белка. Молекула кислорода координируется одним атомом, угол $M-O-O$ изменяется в пределах $115...135^\circ$, дополняя координационную сферу железа(II) до координационного числа 6. Присоединение кислорода к гемоглобину — это обратимый процесс. Образующийся оксигемоглобин переносится по сосудам и отдает свой кислород тканям организма.

Обратимое присоединение молекулярного кислорода сначала считалось уникальным свойством гемсодержащих белков. Однако интенсивные поиски синтетических координационных соединений, обратимо присоединяющих кислород и выдерживающих достаточно много циклов присоединения—отщепления кислорода при определенных условиях, увенчались успехом. Синтезировано много соединений, селективно образующих достаточно стабильные комплексы с молекулами O_2 ; селективность взаимодействия обуславливается пространственными затруднениями в координационной сфере.

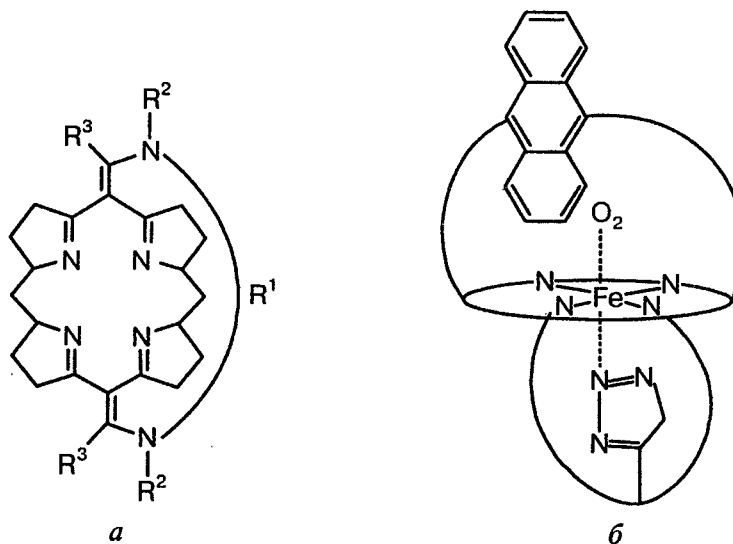
Синтезированы также координационные соединения других переходных металлов: меди, кобальта, никеля, способные обратимо связывать кислород и частично моделировать определенные аспекты работы гемопротеинов.

Одно из направлений синтеза координационных соединений, способных селективно связывать кислород, состоит в создании пространственных затруднений для аксиальных лигандов, например, путем синтеза «шапок» с обеих сторон плоского макроциклического лиганда (рис. 2.48).

При таких условиях к центральному атому, связанному в экваториальной плоскости макроциклическим лигандом, могут присоединиться аксиальные лиганды, занимающие лишь небольшой объем, например, молекула кислорода.

Рис. 2.48. Примеры тетраазамакроциклических лигандов с пространственными затруднениями для аксиальных лигандов:

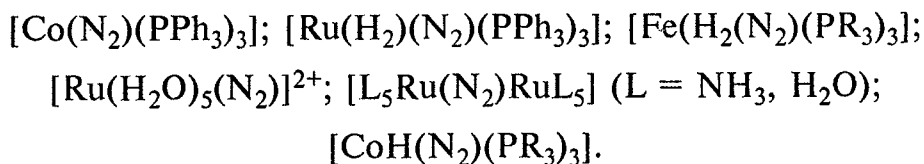
a — «одношапочный» порфирин L (R^1 — ксиллил; R^2 — метил, бензил; R^3 — метил, фенил), образует комплексы типа $[Fe(L)B \cdot O_2]$ (B — 1-метил-имидазол или ион хлора); *б* — «двухшапочный» порфирин L ; образует комплексы типа $[Fe(L) \cdot O_2]$



Следующий шаг был сделан, когда удалось закрепить синтетические модельные гемы на твердой поверхности. Такие материалы оказались перспективными катализаторами реакций окисления разного типа.

В 1964 г. появилась первая публикация российских химиков М.Е. Вольпина и В.Б. Шура, в которой сообщалось о способности растворов некоторых комплексов переходных металлов фиксировать молекулярный азот. Речь шла о реакциях восстановления N_2 в условиях комнатной температуры в неводных растворах $CrCl_3$, $MoCl_5$, $FeCl_3$, $TiCl_4$ при их взаимодействии с сильными восстановителями: $LiAlH_4$, $EtMgBr$, $i-Bu_3Al$. В 1965 г. А. Аллен и К. Зеноф выделили первое координационное соединение с молекулой азота $[RuN_2(NH_3)_5]X_2$ ($X = Cl^-$, Br^- , I^- , BF_4^-) при взаимодействии $RuCl_3$ с гидразином в водном растворе. Аналогичное кристаллическое соединение осмия $[OsN_2(NH_3)_5]X_2$ разлагается лишь при температуре выше $200^\circ C$. Удалось выделить также тетрааминное соединение с двумя молекулами азота: $[Ru(N_2)_2(NH_3)_4]X_2$.

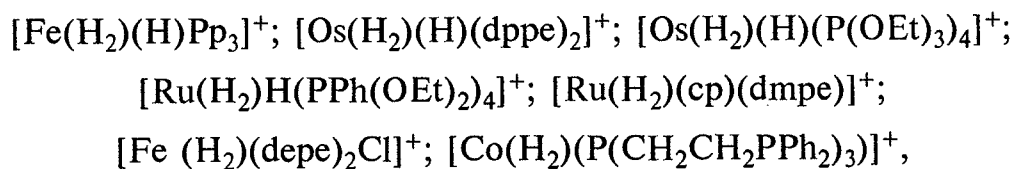
Приведем состав других синтезированных координационных соединений с молекулярным азотом:



В одноядерных соединениях молекула азота присоединяется к металлу одним атомом азота. Угол $M-N-N$ изменяется в пределах $172...180^\circ$. В биядерных соединениях часто образуется линейная группа $MN \cdots NM$ с мостиковой молекулой азота.

Синтезирована также группа диазотных соединений металлов, отличающаяся от предыдущей значительно меньшей стабильностью, однако проявляющая большую активность в реакциях восстановления молекулярного азота. Именно такие соединения могли бы стать основой технологий фиксации атмосферного азота в мягких условиях. Такими соединениями являются, например, биядерные циклопентадиеновые комплексы титана: $[(Ti(cp)_2N_2)_2]$, $[(TiPh(cp))_2N_2]$, $[(Ti(cp)_2)_2N_2MgCl]$. В последнем соединении молекула азота является трицентровым мостиковым лигандом.

В 1984 г. группа авторов из США опубликовала статью, в которой сообщалось о координационных соединениях металлов с молекулой водорода как лигандом (диводородные соединения). Это стимулировало бурное развитие исследований в этом направлении. Уже в начале 90-х годов прошлого века было опубликовано более 300 статей, синтезировано около 100 структурных типов таких соединений, 60 из которых стабильны при комнатной температуре. Вот состав некоторых стабильных комплексов:



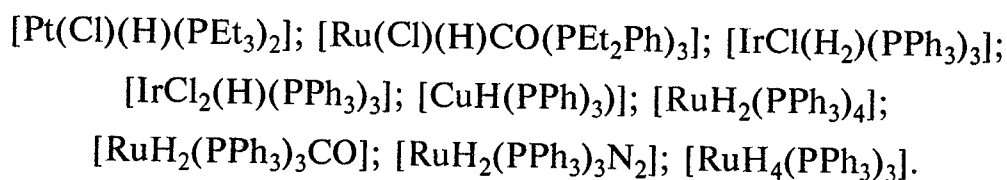
где Pp_3 — $P(CH_2CH_2PPh_2)_3$; $dppe$ — 1,2-бис(дифенилфосфин)этан; $dmpe$ — 1,2-бис(диметилфосфин)этан; $depe$ — 1,2-бис(диэтилфосфин)этан.

Проведено нейтронографическое исследование монокристаллов некоторых соединений, поэтому известны многие особенности пространственного строения диводородных координационных соединений.

Строение комплекса железа $[\text{Fe}(\text{H}_2)\text{H}(\text{depe})_2]^+$ схематически показано на рис. 2.49.

Четыре места в вершинах квадрата заняты фосфором двух молекул бидентатного лиганда. Один аксиальный лиганд — это атом водорода, и в *транс*-положении к нему координирована молекула водорода. Причем оба атома молекулы H_2 находятся на одинаковом расстоянии от центрального атома — железа. Длина связи $\text{H}-\text{H}$ (0,07 нм в свободной H_2) при координации увеличивается до 0,08...0,10 нм.

Координационные соединения металлов с атомами водорода как лигандами изучаются на протяжении многих десятилетий в связи с их каталитической активностью в разнообразных реакциях присоединения, отрыва или переноса атомов водорода в органических соединениях. Синтезировано большое количество разнолигандных координационных соединений, в которых наряду с атомами водорода содержатся координированные алкил- и арилфосфины, циклопентадиенил, арены, карбонильная группа, галогениды и др. Приведем примеры таких соединений:



В лаборатории Дж. Чатта синтезированы координационные соединения платины со связью $\text{Pt}-\text{H}$. Восстановлением *цис*- и *транс*-изомеров $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ удалось выделить с хорошим выходом устойчивое бесцветное соединение $[\text{PtCl}(\text{H})(\text{PEt}_3)_2]$, имеющее температуру плавления 82 °С; оно растворяется в разных органических растворителях и перегоняется без разложения. Хлоридный лиганд в этом соединении можно заместить другими ионами: Br^- , I^- , SCN^- .

Изменение прочности связи $\text{Pt}-\text{H}$ с изменением *транс*-лиганда X ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , SCN^-) соответствует правилу трансвлияния Черняева.

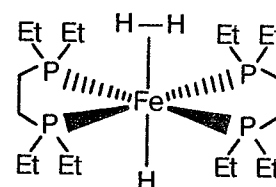


Рис. 2.49. Строение комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2)\text{H}(\text{depe})_2]^+$

2.4.7. Соединения с нулевой и отрицательной степенью окисления центрального атома

Среди соединений с нулевой степенью окисления центрального атома наиболее интересные и многочисленные — это карбонилы металлов. Из них тетракарбонил никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ синтезированы более 100 лет тому назад, а через 35...40 лет после них были синтезированы $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$.

Однако только в 50-х годах прошлого века химия этих соединений начала быстро развиваться, что обусловлено чрезвычайно важными и разнообразными сферами их применения. Сегодня известны карбонильные координационные соединения всех переходных металлов. Примеры карбонильных соединений разных типов и их краткая характеристика приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3. Типы и свойства карбонильных соединений

Соединение	Пространственное строение	Свойства
Ni(CO)_4	Тетраэдр	Бесцветная жидкость, $t_{\text{кип.}} = 43^\circ\text{C}$; на воздухе загорается
M(CO)_5 (M = Fe, Ru, Os)	Тригональная бипирамида	Жидкость, $t_{\text{пл.}} < -20^\circ\text{C}$
M(CO)_6 (M = Cr, Mo, W, V)	Октаэдр	Устойчив на воздухе; разлагается при $t > 150^\circ\text{C}$
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	к. ч. (Fe) = 6; 3 группы CO мостиковые, 6 — концевые	Плавится с разложением при $t \geq 100^\circ\text{C}$
$\text{Co}_2(\text{CO})_{10}$	Два сосуществующих изомера	—
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	к. ч. (Mn) = 6; содержит связь Mn—Mn	Возгоняется при $t \approx 50^\circ\text{C}$
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	Атомы Fe стереохимически неравноценны	Плавится с разложением при $t \geq 140^\circ\text{C}$
HMn(CO)_5	Искаженный октаэдр	Слабая кислота, разлагается при $t \geq 25^\circ\text{C}$
HCo(CO)_4	Искаженная тригональная бипирамида	Сильная кислота, разлагается при $t > -20^\circ\text{C}$
$\text{Co(CO)}_3\text{NO}$	—	Разлагается с выделением NO при $t > 58^\circ\text{C}$
$\text{Fe(CO)}_4\text{I}_2$	—	Разлагается при $t > 75^\circ\text{C}$
$\text{Fe(CN)}_2(\text{CO})_2\text{py}$	—	Разлагается при $t > 100^\circ\text{C}$
$\text{Na[Mn(CO)}_5]$	—	Большинство ионных карбонилатов легко окисляется на воздухе
$[\text{Mn(CO)}_6]^+[\text{AlCl}_4]^-$	—	—
$(\text{CO})_5\text{MnRe(CO)}_5$	—	—
VHgTa(CO)_6	—	—

Наиболее общим методом синтеза карбониллов металлов (например, Fe(CO)_5 , Ni(CO)_4 , Mo(CO)_6 и др.) является действие под давлением оксида углерода на высокодисперсные порошки металлов.

Во всех соединениях состава M(CO)_n связь CO-групп с металлом осуществляется через атом углерода. Полиядерные поликарбонилметаллы имеют кластерную природу, а CO-группы могут быть мостиковыми.

При действии цианида калия на тетракарбонил никеля можно синтезировать разнолигандные координационные соединения: $\text{K[Ni(CO)}_3\text{CN}]$, $\text{K}_2[\text{Ni(CO)}_2(\text{CN})_2]$, $\text{K}_3[\text{Ni(CO)(CN)}_3]$, в которых центральный атом сохраняет нулевую степень окисления.

Существуют и другие разнолигандные координационные соединения, образующиеся при частичном замещении карбонил-лигандов другими группами — аминами, фосфинами, нитрилами и др.

Наиболее изучены трифторфосфинкарбонильные соединения, например, $\text{Ni}(\text{CO})_n(\text{PF}_3)_{4-n}$, где n принимает значения от 1 до 4. Вот примеры других разнолигандных координационных соединений: $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{L})\text{py}$, $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{py})_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{LPPH}_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{bpy}, \text{phen}$).

Синтезированы соединения состава ML_n (L — моно- или бидентатные амины, трифторфосфин и др.), в которых металл также имеет нулевую степень окисления. Например, аммиакаты $\text{Os}(\text{NH}_3)_6$ (коричневый, устойчивый ниже 25°C), $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4$ (бледно-желтый, устойчивый ниже 0°C), $\text{Ir}(\text{NH}_3)_3$ (бледно-желтый, устойчивый ниже 90°C) синтезируют действием металлического калия на раствор соответствующих солей в жидком аммиаке. Примеры синтезированных комплексов с трифторфосфином: $\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$, $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$, $\text{HRh}(\text{PF}_3)_4$. Как видим, состав трифторфосфинатов металлов аналогичен составу карбониллов этих металлов и согласуется с правилом «18 электронов». В последнем соединении родий имеет степень окисления -1 .

Среди координационных соединений с нулевой степенью окисления центрального атома назовем комплексы металлов с бипиридином, многие из которых синтезированы С. Герцогом в 60-х годах прошлого века. Синтез соединений проводился восстановлением комплексов металлов(III) металлическим литием в тетрагидрофурановом растворе в отсутствие кислорода воздуха. Так были синтезированы комплексы $[\text{M}(\text{bpy})_3]$, $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{La}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ti}$.

Известны изонитрильные соединения многих металлов с нулевой степенью окисления, в которых, как и в карбонилах, донорным атомом является углерод. Например, синтезированы изонитрильные и разнолигандные комплексы никеля: $\text{Ni}(\text{NCR})_4$ и $\text{Ni}(\text{CNR})_{4-n}\text{L}_n$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3, \text{P}(\text{OR})_3$ и др.). Аналогичные соединения известны и для нескольких других металлов VIII группы.

Отметим, что все эти соединения очень легко окисляются, часто вспыхивают на воздухе.

Несколько цианидных комплексов, например, $(\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4], \text{K}_6[\text{Mn}(\text{CN})_6])$ с нулевой степенью окисления центрального атома синтезированы восстановлением щелочными металлами растворов цианидов с обычными степенями окисления центрального атома в жидком аммиаке.

Если восстанавливать упомянутые выше комплексы с 2,2'-бипиридином избытком лития, можно получить $\text{Li}[\text{Ti}(\text{bpy})_3]$, $\text{Li}[\text{Y}(\text{bpy})_4]$, $\text{Li}[\text{Zr}(\text{bpy})_3]$ и др. Центральный атом в этих соединениях имеет отрицательную степень окисления. Отрицательная степень окисления реализуется и в некоторых карбонильных соединениях, например, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ и др.

2.4.8. Соединения с анионом как центром координации

Более ста лет тому назад было замечено, что галогениды серебра, AgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) хорошо растворяются в концентрированных растворах AgNO_3 . Из таких растворов были выделены белые, достаточно устойчивые на воздухе (в отсутствие влаги) соединения $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgX}$ и $2\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgI}$. При растворении AgI в растворах AgClO_4 было выделено соединение $\text{AgClO}_4 \cdot \text{AgI}$.

Исследования этих соединений показало, что центральным атомом в них является анион. Например, кристаллы $2\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgI}$ построены из тетраэдров, образованных ионами серебра, в центре которых находятся анионы иода. Эти тетраэдры объединены общей вершиной с мостиковым атомом серебра.

Синтезированы также соединения, имеющие подобную координационную сферу с другими анионами $[\text{Ag}_2\text{I}]\text{F}$, $[\text{Ag}_2\text{SCN}]\text{NO}_3$, $[\text{Ag}_3\text{SeCN}](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ag}_3\text{SeCN}](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Ag}_2\text{SeCN}]\text{ClO}_4$, $[\text{Ag}_6\text{Y}](\text{NO}_3)_3$ ($\text{Y} = \text{P}, \text{Sb}, \text{As}$) и др.

В водных растворах образуются прочные комплексы серебра Ag_3I^{2+} ($K = 8 \cdot 10^{-15}$), Ag_2Br^+ ($K = 2 \cdot 10^{-10}$), Ag_2Cl^+ ($K = 2 \cdot 10^{-7}$), $\text{Ag}_3\text{SeCN}^{2+}$ ($K = 5,6 \cdot 10^{-13}$) и ртути Hg_2I^{3+} ($K = 2,4 \cdot 10^{-14}$).

В координационном соединении $\text{TiSb}_4\text{F}_{13}$ структурными единицами кристалла являются катионы Ti^+ и тетрамерные анионы $\text{Sb}_4\text{F}_{13}^-$, образованные четырьмя молекулами SbF_3 и ионом F^- . Атомы сурьмы (молекулы SbF_3) расположены в вершинах тетраэдра, в центре которого находится ион фтора. Таким образом, в этом координационном соединении центром координации является анион, а лигандами — группы SbF_3 .

Интересной разновидностью макроциклических лигандов являются соединения, в которых донорные атомы O, N, S, придающие соединениям свойства льюисовых оснований, заменены атомами металлов, что придает соединениям свойства льюисовых кислот. Если макроциклические лиганды, например, краун-эфиры, связывают преимущественно ионы металлов (льюисовы кислоты), то макроциклы, в которых центрами координации являются металлы, связывают преимущественно анионы (льюисовы основания), потому эти соединения были названы *антикраунами*.

Синтезирован ряд антикраунов с разными металлами, например, ртутью и золотом. Примеры ртутьсодержащих макроциклических соединений — полимеркурамакроциклов — приведены на рис. 2.50. Разнообразные исследования методов синтеза антикраунов и их свойств выполнены коллективом ученых под руководством профессора В.Б. Шура (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН). Тримерный макроцикл *о*-фениленртуть ($(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Hg})_3$) (рис. 2.50, а) практически не растворим в хлористом метиле. Однако если к его суспензии в этом растворителе добавить какой-либо галогенид четвертичного аммония или фосфония, например, триэтилбензиламмоний хлорид или тетрафенилфосфоний бромид, то оно мгновенно растворяется. Это свидетельствует об образовании комплекса галогенид-аниона с антикрауном. Перфторированный аналог рассмотренного соединения (рис. 2.50, б) образует с анионами SCN^- и $\{[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3\text{I}]_n\}^{n-}$ полипалубные сэндвичи с координационной сферой $[\text{Hal}(\text{Hg}_6)_2]$, которая показана схематически на рис. 2.50, г. Центром координации являются галоген-анион I^- или псевдогалогенид-анион SCN^- .

Схематическое строение галогенидного комплекса тетрафенил[12]меркуракарборанда-4 (X — галоген-анион) приведено на рис. 2.50, д.

Синтезированы и структурно охарактеризованы первые комплексы макроцикла $(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3$ с нейтральными кислородными основаниями Льюиса: диметилформамидом, N,N-диметилацетамидом, гексаметилфосфортриамидом, этилацетатом и диметилсульфоксидом. Связывание основания Льюиса с атомами ртути макроцикла в полученных комплексах осуществляется через атом кислорода.

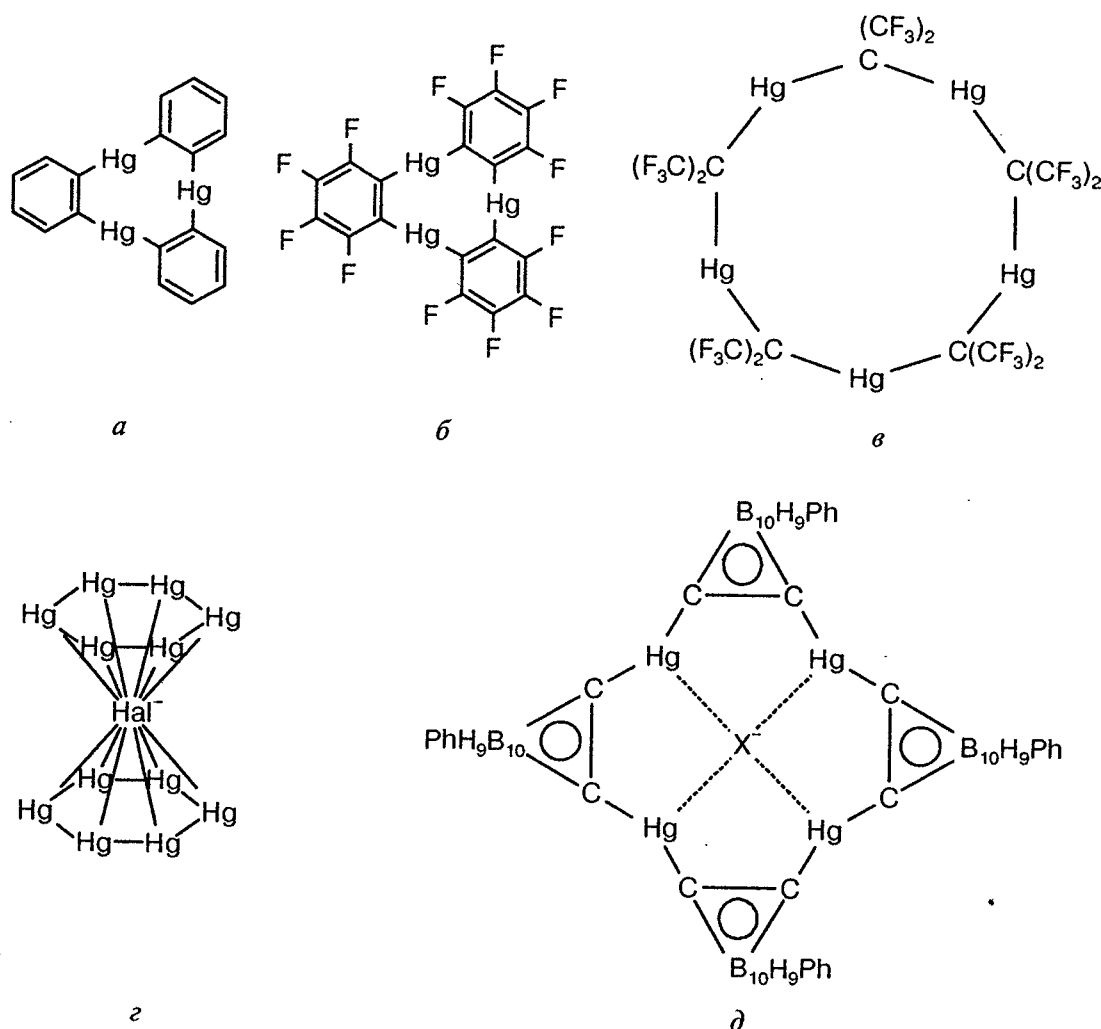
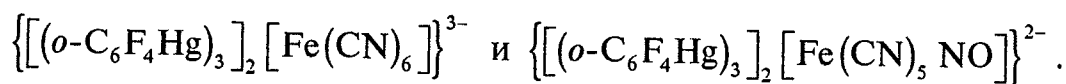


Рис. 2.50. Примеры полимеркурамакроциклов, содержащих разное количество атомов ртути:

a, б — три; *в* — пять; *г* — (6 + 6); *д* — четыре

Найдено, что макроцикл $(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3$ способен реагировать с гексацианоферрат(III)- и нитропруссид-анионами с образованием сэндвичевых комплексов



Показано, что анионная частица в этих сэндвичах располагается между плоскостями двух молекул макроцикла и координирована с каждой из них.

Обнаружена замечательная способность макроцикла $(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3$ связывать ферроцен с образованием комплекса $\{[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3]_2(\text{ср}_2\text{Fe})\}$, имеющего уникальное строение двухпалубного сэндвичевого комплекса. Ферроценовый «гость» в этом необычном сэндвиче находится между взаимно параллельными плоскостями двух ртутьсодержащих макроциклических соединений. Синтезированное соединение является первым примером двухпалубного сэндвичевого комплекса, в котором молекулой-гостем является также молекула типа сэндвича.

Установлено, что макроцикл $(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3$ проявляет высокую каталитическую активность в межфазном нитровании различных ароматических субстра-

тов (2-метилнафталин, 1,3- и 2,6-диметилнафталины, аценафтен, антрацен и пирен) разбавленной азотной кислотой в присутствии нитрита натрия как инициатора и NaCl как промотора. Реакции протекают при комнатной температуре с хорошими, либо близкими к количественным выходами. В отсутствие макроцикла скорость процесса резко снижается.

Примеры синтезированных полиаурамакроциклов приведены на рис. 2.51.

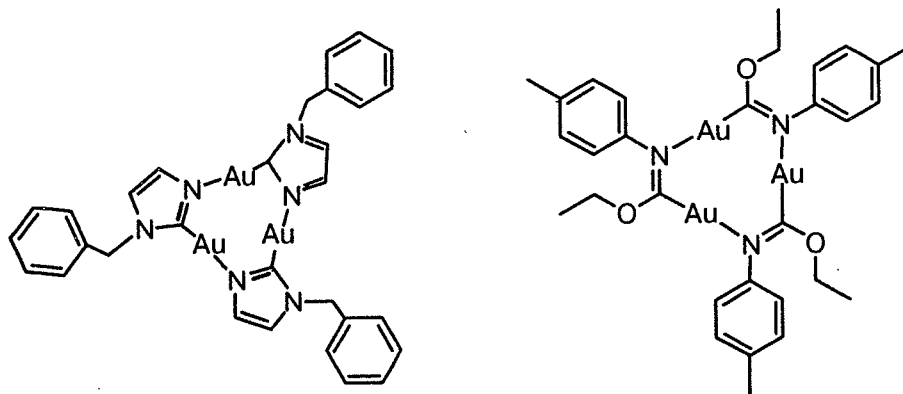


Рис. 2.51. Полиаурамакроциклы

Полиметаллические макроциклы проявляют, как правило, высокую каталитическую активность в реакциях, ускоряемых кислотами Льюиса. Практически показана также их высокая активность в межфазном катализе в реакциях азосочетания.

Таким образом, наличие атомов металла на поверхности полости металломакроцикла способствует образованию соединений включения с анионами или нейтральными молекулами с подходящими донорными атомами. Наличие на поверхности полости атомов с неподеленными электронными парами (кислород, сера, азот и др.) благоприятствует образованию соединений с гостевыми катионами или нейтральными электроноакцепторными молекулами.

2.5. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Синтез супрамолекулярных разномасштабных по размерам соединений имеет ряд особенностей. Возрастание количества компонентов в супермолекулах приводит к относительному увеличению влияния кинетических факторов на их состав. Проведение реакций в условиях, ослабляющих влияние кинетических факторов, например, в условиях достаточно сильного и длительного нагревания смеси реагентов, позволило синтезировать принципиально новые соединения.

Сольвотермальный синтез — синтез при температурах, превышающих температуры кипения растворителя, проводящийся в автоклавах обычно несколько десятков часов, дает координационные полимеры, не получающиеся в обычных условиях. Наиболее распространен пока **гидротермальный** вариант, в котором в качестве растворителя применяется вода. С помощью такого метода синтезированы, например, координационные полимеры, в которых мостиковыми ли-

гандами являются комплексоны (ЭДТА) или щавелевая кислота. Напомним, что в обычных условиях ЭДТА быстро при любых соотношениях металл : лиганд образует очень устойчивые комплексы с металлами состава 1 : 1. Щавелевая кислота в обычных условиях (в зависимости от соотношения металл : лиганд) образует либо нейтральные трудно растворимые комплексы, состав которых определяется зарядом иона металла, либо ацидокомплексы.

В *реакциях самосборки и самоорганизации* осуществляется не только синтез супермолекул, но разномасштабное структурирование материала. В этом отличие названных процессов как от реакций синтеза, так и от процессов кристаллизации. В реакциях самосборки оба процесса (синтез и межмолекулярное упорядочивание) объединены. Эти реакции очень упрощают синтез многих материалов в мезо- и макромасштабах.

Методы синтеза соединений типа *хозяин—гость* очень разнообразны.

Реакции распознавания, в которых реагентами являются супермолекула-хозяин и молекула-гость, определены Ж.-М. Леном как специальный раздел химии — *рецепторная химия*. В супермолекуле-хозяине, называемой *рецептором*, есть полость, имеющая топологическое и функциональное соответствие с молекулой рецептора—*субстратом*. Топологическое соответствие, называемое также соответствием типа ключ-замок, предполагает соответствие размеров и формы полости рецептора и молекулы субстрата. Функциональное соответствие означает наличие функциональных групп на поверхностях полости рецептора и молекулы субстрата, обеспечивающих связывание субстрата с рецептором во многих точках. Многоточечное связывание — необходимое условие эффективности распознавания.

Особый прием рецепторной химии, называемый *импринтингом*, заключается в синтезе пористых материалов на основе соединений хозяин—гость, в которых молекулы гостя удалены, а полости хозяина сохраняют топологическое и функциональное соответствие с молекулами гостя. Такие материалы, применяемые обычно в виде тонких пленок на твердой подложке, с успехом применяются как сенсорные элементы.

Одной из важнейших задач супрамолекулярной координационной химии является создание *бистабильных* веществ, т. е. веществ, которые могут сосуществовать в двух химических формах. Переход между формами может контролироваться внешними воздействиями: электрическим или магнитным полем, электромагнитным излучением с определенной длиной волны, нагреванием/охлаждением и др.

Например, химические формы бистабильных соединений могут отличаться степенью окисления центральных атомов в биядерных координационных соединениях. Переход между формами осуществляется в реакциях переноса заряда (рис. 2.52).

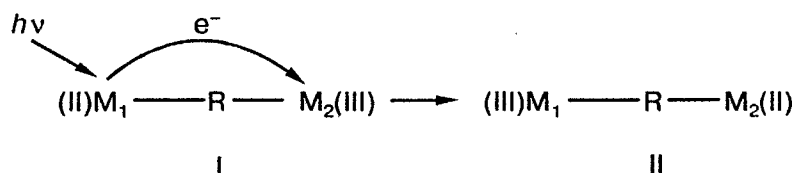


Рис. 2.52. Схема переноса заряда при оптическом возбуждении соединения:

M_1 , M_2 — металлы; R — мостиковые лиганды

Металлы M_1 , M_2 должны образовывать достаточно устойчивые комплексы, как в степени окисления II, так и III. Состав мостиковых лигандов R играет ключевую роль в скорости переноса электрона и относительной устойчивости форм. Действие кванта света переводит форму I в форму II. Эти координационные соединения могут сосуществовать в обычных условиях достаточно долго, переходя постепенно в одну, наиболее устойчивую при данных условиях форму.

Синтез бистабильных соединений, являющихся основой современных материалов для хранения и переработки информации (элементами молекулярной электроники) интенсивно разрабатывается.

Обобщая сказанное, отметим, что свойства материала существенно зависят не только от его состава, но и от взаимного пространственного расположения структурных элементов. Например, существование ферромагнетизма в магнитных материалах обусловлено взаимодействием неспаренных электронов, локализованных на разных центрах. Это взаимодействие зависит как от расстояний между центрами локализации неспаренных электронов, так и от химического состава «мостиков», соединяющих эти центры, и от состава материала в целом. Перенос энергии возбуждения между определенными структурными элементами материала, фотопроводимость, электропроводность и др. также определяются пространственными факторами и составом материала.

Поэтому основная задача дизайна (инженерии) материалов — это конструирование такого состава структурных элементов, которое бы обеспечило их связывание с фиксацией необходимого пространственного расположения и взаимодействия между ними. Поставленная задача достигается применением специальных мостиковых и структурообразующих лигандов с учетом координирующих свойств и строения координационной сферы центральных атомов.

Специальными характеристиками лигандов, применяемых для дизайна супрамолекулярных координационных соединений, являются:

- *топичность* — число координационных сфер, связываемых лигандом. Лиганд может быть дитопным, связывающим две координационные сферы и образующим биядерное соединение, тритопным, тетратопным и т. д.;

- *пространственная гибкость (жесткость)*, определяющая взаимное расположение координационных сфер в полиядерных соединениях. Применение пространственно жестких лигандов с учетом координирующих свойств центральных атомов обеспечивает, например, линейное расположение координационных сфер или их расположение в вершинах треугольника, квадрата и т. д.

Синтезировано большое количество высокомолекулярных лигандов, образующих с небольшими молекулами соединения типа хозяин—гость и обеспечивающих требуемое расположение молекул-гостей. Это достигается путем помещения их в полости молекул-хозяев, образующих требуемую структуру. Среди таких молекул-хозяев назовем, например, полимакроциклические соединения, циклофаны, металлоциклофаны.

Методы супрамолекулярной координационной химии позволяют также образовывать структурированные массивы наночастиц. Для этого на поверхности наночастиц прививают специальные лиганды или комплексы. Межмолекулярные взаимодействия приводят к связыванию наночастиц в структурированные массивы.

Рассмотрим основные группы супрамолекулярных координационных соединений.

2.5.1. Координационные олигомеры

Взаимодействие политопных лигандов с ионами металлов или комплексами в растворах приводит к образованию координационных олигомеров или полимеров. Например, жестко линейный дитопный лиганд (L), содержащий 2 фрагмента 2,2'-бипиридина, взаимодействует с лабильными соединениями Cu(I) в растворе дихлорметана с образованием смеси трех полиядерных координационных соединений (рис. 2.53). Эти соединения находятся в равновесии.

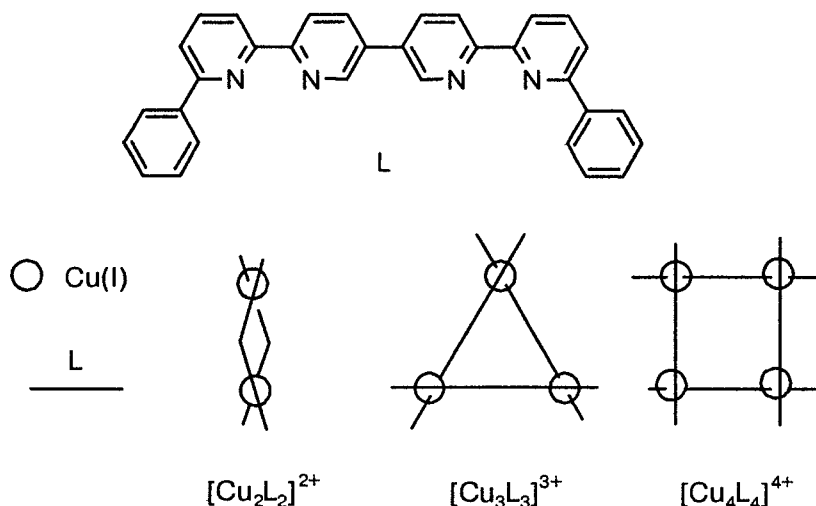


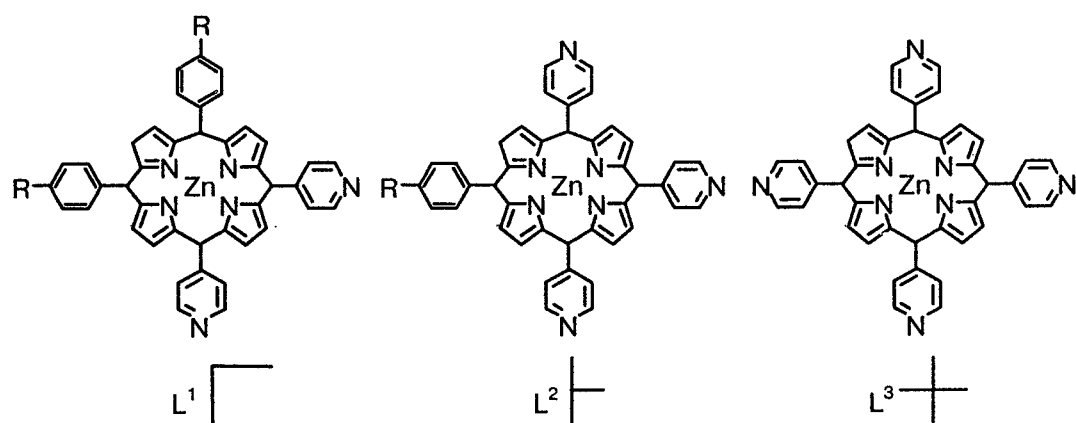
Рис. 2.53. Строение полиядерных комплексов меди(I)

Биядерное координационное соединение $[Cu_2(L)_2]^{2+}$ является геликатом, имеющим строение двухтяжевой спирали. Трехъядерный олигомер $[Cu_3(L)_3]^{3+}$ имеет форму треугольника. Наконец, четырехъядерное соединение $[Cu_4(L)_4]^{4+}$ образует квадрат. При кристаллизации этой смеси из растворов малополярных растворителей образуется только кристаллический геликат.

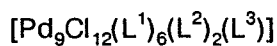
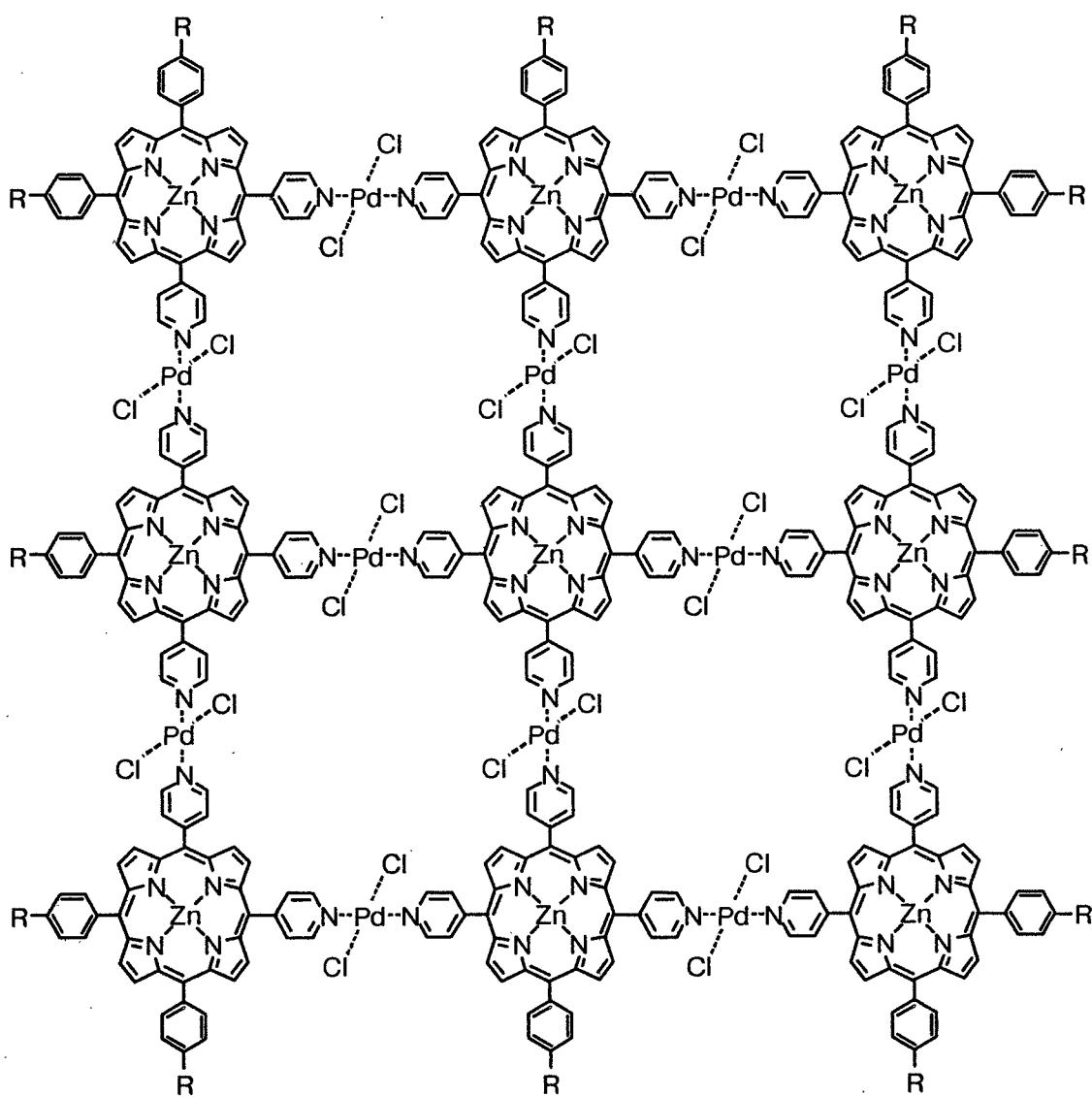
Таким образом, имеем пример разной относительной устойчивости координационных соединений в растворах и кристаллическом состоянии. Подчеркнем, что координационная сфера Cu(I) в этих соединениях имеет разное строение. В квадратном соединении окружение меди соответствует почти тетраэдрическому расположению донорных атомов. В геликате это окружение ближе к искаженному квадрату. Образование трех равновесных форм этого соединения в растворе, вероятно, обусловлено тем, что Cu(I) не имеет четко выраженных предпочтений образования координационной сферы той или иной формы.

Таким образом, форма олигомера, образуемого политопными лигандами с комплексами металлов, определяется как строением и пространственной жесткостью лигандов, так и предпочтениями выбора строения координационной сферы, образуемой центральным атомом.

С другой стороны, реакция образования значительно более сложного двенадцатиядерного соединения с четырьмя дитопными, четырьмя тритопными и одним четырехтопным лигандом приводит к образованию только одного продукта $[Pd_9Cl_{12}(L^1)_6(L^2)_2(L^3)]$ (рис. 2.54). Это соединение образуется при взаимодействии *транс*-дихлороди(бензонитрил)палладия с пиридиновыми заместителями порфиринов, замещающими бензонитрил в комплексе палладия. Про-



a



б

Рис. 2.54. Структура 9-ядерного комплекса $[Pd_9Cl_{12}(L^1)_6(L^2)_2(L^3)]$:

а — лиганды; б — координационное соединение

пространственное строение этого олигомера обусловлено тем, что лиганд L^1 с двумя, расположенными под прямым углом пиридиновыми фрагментами, образует биядерное соединение с расположением координационных сфер $Pd-Zn-Pd$ в виде прямого угла. Лиганд L^2 с тремя, расположенными взаимно перпендикулярно пиридиновыми фрагментами, образует трехъядерное соединение Т-образной формы. Наконец, лиганд L^3 с четырьмя, расположенными взаимно перпендикулярно пиридиновыми фрагментами, образует четырехъядерное соединение.

Все рассмотренные лиганды являются пространственно жесткими. Координационная сфера комплексов $Pd(II)$ предпочтительно имеет плоско-квадратное строение. Оба названных фактора обуславливают образование лишь одного продукта — девятиядерного олигомера в форме плоской квадратной четырехъячеечной 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.

Разумеется, для получения такого продукта необходимо соблюсти соотношения концентраций при проведении реакции синтеза. Это координационное соединение образуется в растворе в *одну стадию* после смешивания компонентов с общей концентрацией 10 мкмол/л за 30 минут с выходом 90 %.

Таким образом, в один прием с помощью реакции *самосборки* девять лигандов разного состава координируются с девятью центральными атомами комплексов металла *транс*- $[PdCl_2(NCPh)_2]$, образуя координационное соединение $[Pd_9Cl_{12}(L^1)_6(L^2)_2(L^3)]$.

Планируя синтез олигомерных координационных соединений заданного строения, нужно выполнить два требования:

- 1) выбрать политопный лиганд (лиганды) с требуемым пространственным расположением координационных центров;
- 2) выбрать металлы, образующие координационные полиэдры требуемой формы.

Такой метод дизайна, обобщенный Р. Стенгом и Б. Оленюком, основан на использовании *молекулярной библиотеки*. Комбинирование лигандов с разным взаимным расположением донорных центров и металлов, образующих координационные полиэдры нужной формы, позволяет конструировать олигомеры требуемого состава и пространственного строения. Использование молекулярной библиотеки для синтеза циклических олигомеров проиллюстрировано на рис. 2.55. В схемах реакций приведены примеры синтеза олигомеров, как имеющих форму плоского полигона, так и трехмерных соединений с полиэдрами разной формы.

Например, циклический олигомер, имеющий форму правильного треугольника, может иметь состав $M_6A_3L_3$, где M — металл, A — дитопный лиганд с угловым (60°) расположением комплексообразующих групп, L — линейный дитопный лиганд с расположенными на концах донорными атомами. Синтез плоско-квадратных координационных соединений можно осуществить несколькими способами. Можно использовать четыре линейных и четыре угловых (угол = 90°) дитопных лиганда или два угловых с углами 90° . Эти лиганды могут быть одинаковыми или разными.

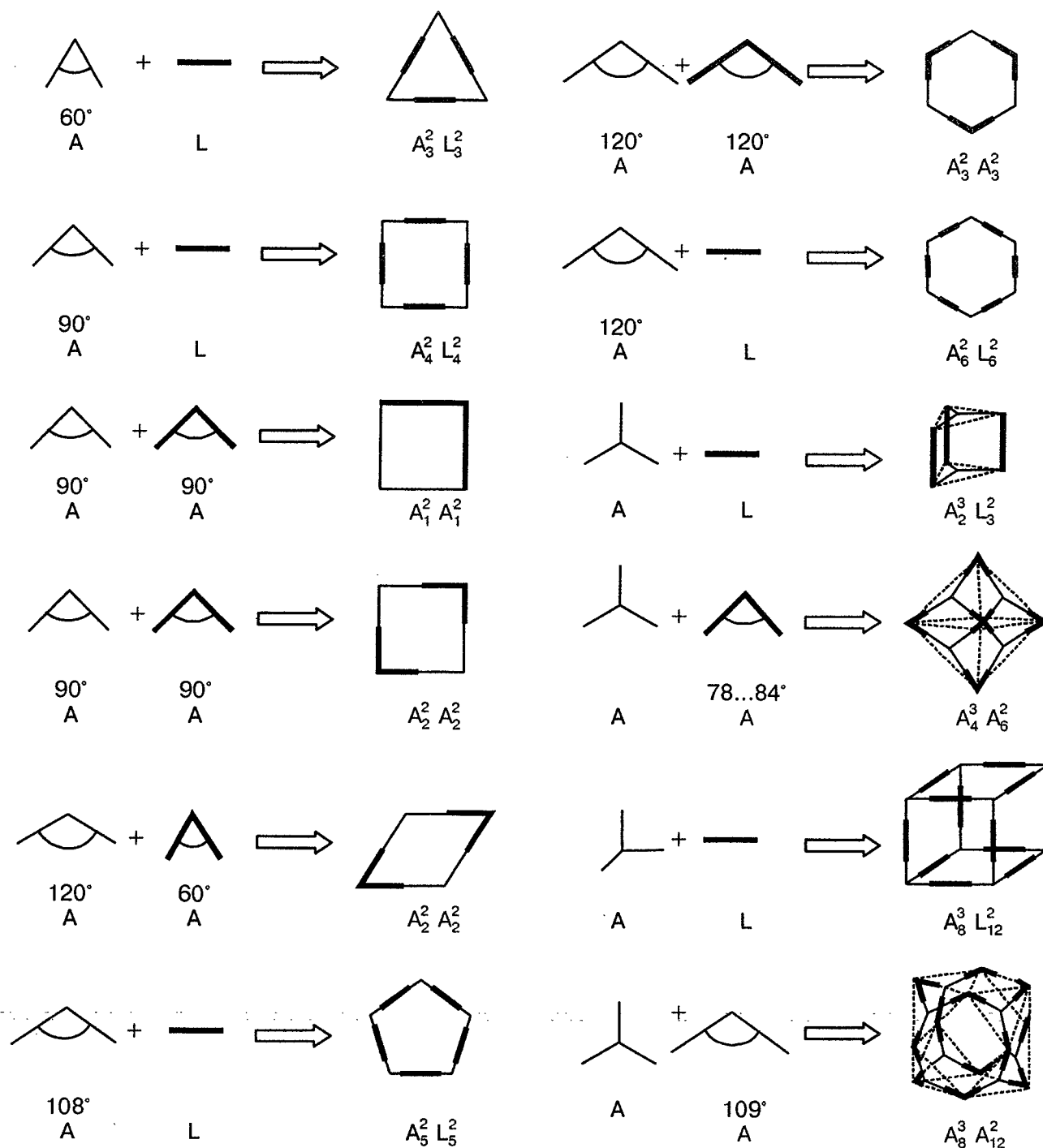


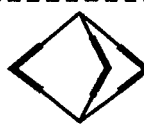
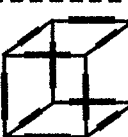
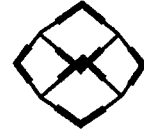
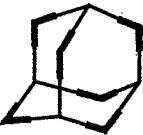
Рис. 2.55. Молекулярная библиотека для дизайна полиядерных соединений с заданным пространственным строением

Наконец, для синтеза квадратного координационного соединения можно использовать четыре угловых лиганда. Поскольку реакция самосборки со стереохимически жесткими лигандами проходит в условиях термодинамического контроля, большой выход строго детерминированных продуктов достигается исключительно за счет точного контроля соотношения реагентов и условий реакции.

В более полном виде молекулярная библиотека лигандов для дизайна супрамолекулярных координационных соединений приведена на рис. 2.56. Под-

Дитопные лиганды 	 60°	 90°	 109,5°	 120°	 180°
 60°					
 90°					
 109,5°					
 120°					
 180°					

a

Дитопные лиганды 	 80...90°	 109°	 180°
Тритопные лиганды 	 60°	 тригональная бипирамида	 тетраэдр
 90°	 тригональная бипирамида		 куб
 109,5°	 «двойной квадрат»	 адамантоид	 додекаэдр
 120°	 усеченный тетраэдр	 кубооктаэдр	

б

Рис. 2.56. Молекулярная библиотека: систематические комбинации дитопных лигандов с фиксированными углами для дизайна циклических молекулярных полигонов (а); трехмерные ансамбли из ди- и тритопных лигандов (б)

ход к дизайну, базирующийся на использовании молекулярной библиотеки, имеет возможности комбинаторного подхода.

Для синтеза (сборки) полигонов и полиэдров можно использовать разные комбинации одних и тех же лигандов. Как видно из данных рис. 2.55, 2.56, угловые лиганды с углом 120° можно использовать как для синтеза циклических тетра- и гексагонов, так и для полиэдров — кубооктаэдра и усеченного тетраэдра.

Для синтеза координационных соединений треугольной формы необходимо использовать угловые лиганды с углом близким к 60° (A^{60}), линейные лиганды (L) (см. рис. 2.56) и лабильный комплекс металла, способный реагировать с выбранными лигандами в мольном соотношении $M : A^{60} : L = 6 : 3 : 3$.

Координационные соединения треугольной формы могут также образовываться при взаимодействии трех угловых лигандов с тремя металлами.

Пример схемы синтеза супрамолекулярного трехъядерного координационного соединения треугольной формы из трех угловых лигандов и трех молекул сульфата железа(II) приведен на рис. 2.57. Реакция самосборки проходит быстро при смешивании растворов железного купороса и углового лиганда (A) с образованием раствора темно-фиолетового цвета. Исследования показали, что в растворе вместе с тримером, показанным на рисунке, находится также тетрамер.

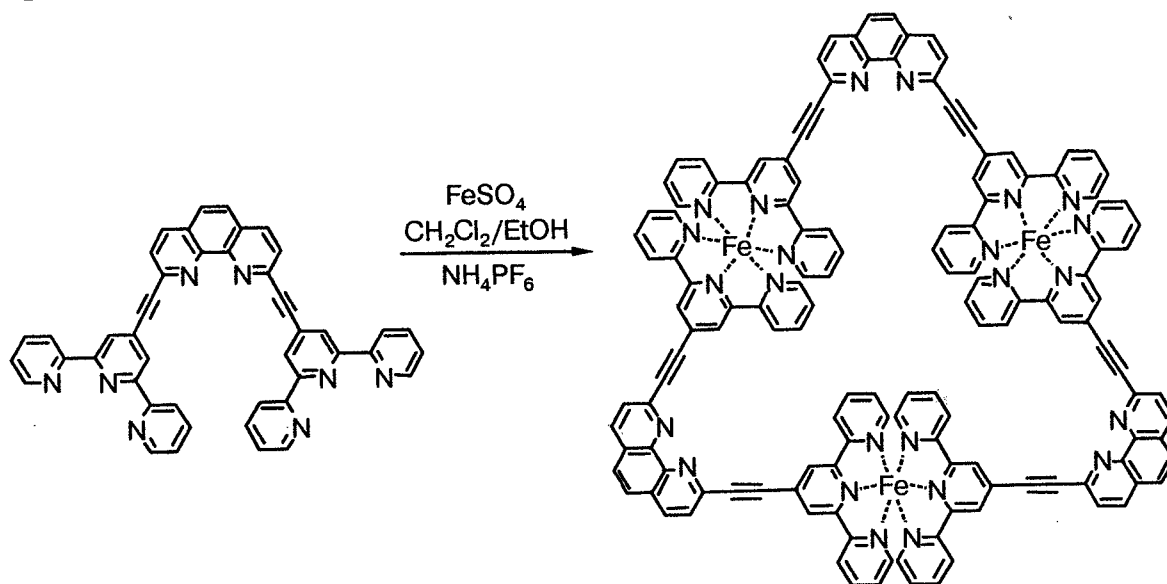


Рис. 2.57. Схема синтеза координационных соединений треугольной формы

Много координационных соединений квадратной формы синтезировано с применением 4,4'-бипиридина. Схема синтеза одного такого супрамолекулярного соединения, исследованного в лаборатории профессора Фуджиты, приведена на рис. 2.58.

Динитратоэтилендиаминные комплексы Pt(II) или Pd(II) количественно реагируют в водных растворах с 4,4'-бипиридином, образуя квадратное координационное соединение. Расстояние между сторонами квадрата в соответствии с рентгеноструктурными исследованиями кристаллов равно 0,8 нм. Это кристаллическое соединение обладает уникальной способностью распознавать мо-

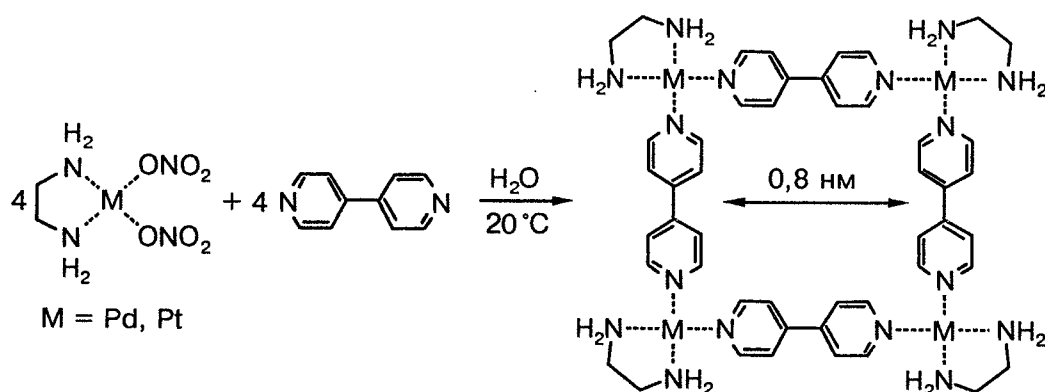


Рис. 2.58. Схема синтеза соединения квадратной формы

лекулы некоторых ароматических молекул (бензол, нафталин), образуя с ними соединения типа хозяин—гость.

Состав аналогичного квадратного соединения, в котором этилендиамин в исходном комплексе платины заменен 1,3-пропил-бис(дифенилфосфин)ом приведен на рис. 2.59.

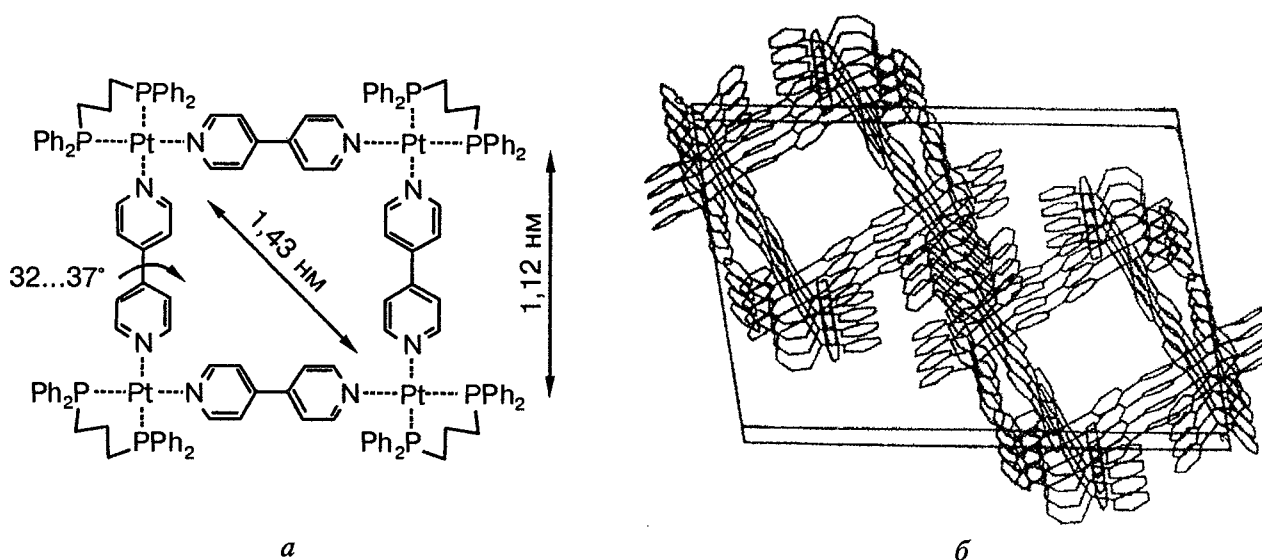


Рис. 2.59. Квадратное координационное соединение, образованное 1,3-пропилдифенилфосфинплатиной(II) и 4,4'-бипиридином: параметры пространственного строения (а); вид кристаллической решетки вдоль оси *b* (б)

Увеличивая размер боковых лигандов в приведенном соединении, можно увеличить размер полости, влияя тем самым на селективность взаимодействия координационного соединения-хозяина с молекулами-гостями. В частности, синтезированы лиганды состава $\text{NC}_6\text{H}_5\text{—X—C}_6\text{H}_5\text{N}$, в которых пиридиновые циклы 4,4'-бипиридина разделены мостиками X разного состава и размера: $\text{X} = \text{—C}\equiv\text{C—}$, $\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—}$, $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$ и др.

Квадратные координационные соединения обычно образуют кристаллические вещества с микропористой структурой. Каналоподобные полости-поры хорошо видны на рис. 2.59, б.

Схема реакции самосборки циклического шестиядерного координационного соединения приведена на рис. 2.60.

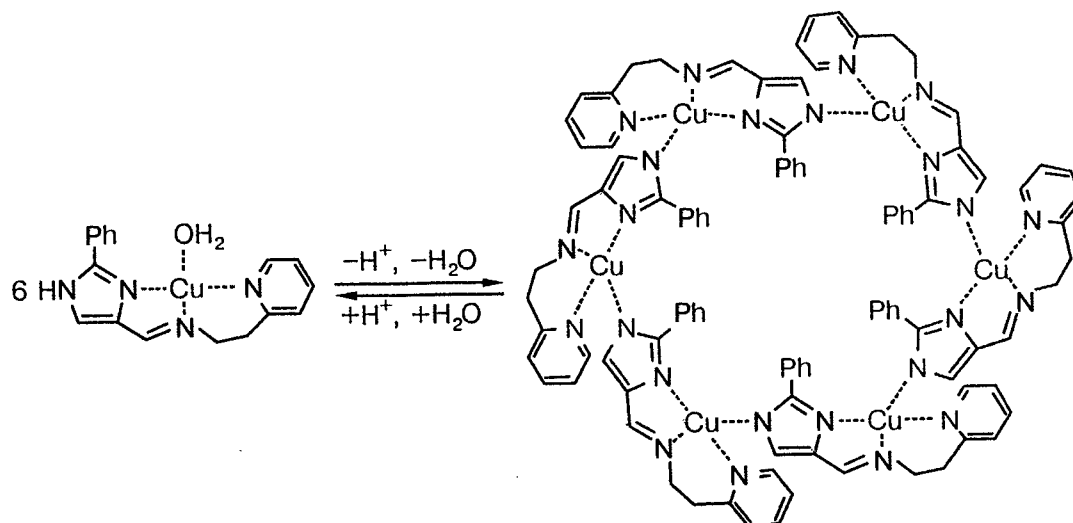


Рис. 2.60. Схема синтеза шестиядерного циклического соединения Cu(II)

Положение равновесия между мономером и гексамером зависит от pH раствора. Депротонирование NH-группы имидазольного фрагмента молекулы лиганда дает возможность лиганду образовать четвертую координационную связь. С ростом pH лиганд становится дитопным и поэтому может образоваться олигомер из шести комплексов. Отметим, что при наличии метильного заместителя вместо фенильного в имидазольном фрагменте молекулы лиганда аналогичная реакция приводит к образованию тетрамера.

Для синтеза координационных соединений с тетраэдрическим расположением атомов металла в соответствии с «молекулярной библиотекой» (см. рис. 2.56) необходимо ввести в реакцию четыре угловых тритопных и шесть линейных дитопных лигандов. Исходя из симметрии синтезируемого соединения, можно применить другой путь синтеза тетраэдрического тетрамера. Для этого нужно синтезировать соединение состава M_4L_6 , в котором дитопные лиганды имеют угол близкий к $70,6^\circ$, а четыре металла образуют октаэдрические комплексы. Именно такой подход был реализован в лаборатории профессора Р. Саалфранка. Схема темплатного синтеза тетрамерного координационного соединения с тетраэдрическим расположением атомов металла показана на рис. 2.61. Реакция самосборки проходит одновременно с синтезом лигандов, ионы металлов при этом являются темплатами.

Это соединение синтезировано и исследовано в лаборатории американского профессора Мак-Клеверти. Исследование кристаллического строения этого соединения показало, что один из восьми анионов расположен в середине тетраэдрической полости, и атомы фтора этого аниона направлены к серединам граней тетраэдра.

Схема синтеза октамерного координационного соединения приведена на рис. 2.62. Восемь атомов кобальта(III), расположенных в вершинах куба, соединены мостиковыми цианидными лигандами. Синтез, разработанный в лаборатории профессора Дж. Лонга, состоит в кипячении водного раствора смеси состава 1 : 1 триаква- и трицианокомплексов Co(III) с макроциклическим лигандом 1,4,7-триазациклононаном (tacn) и последующей кристаллизации из

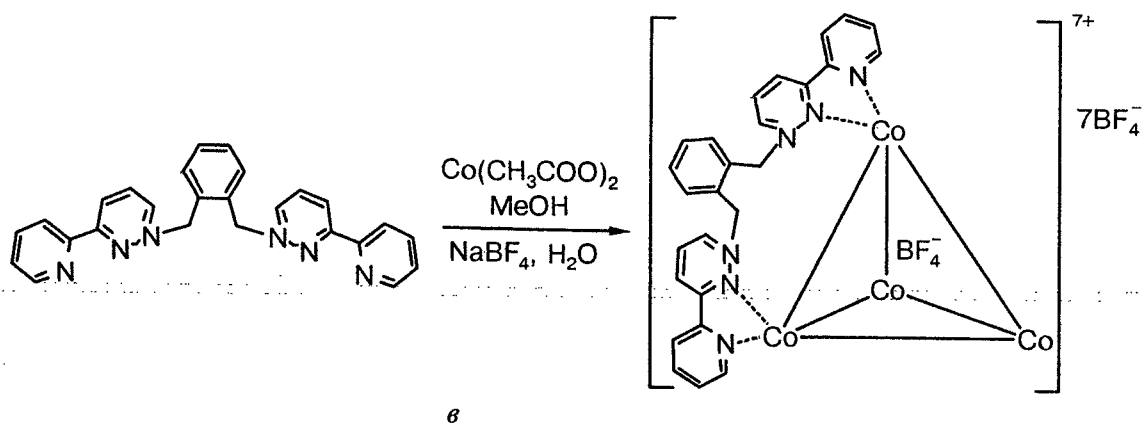
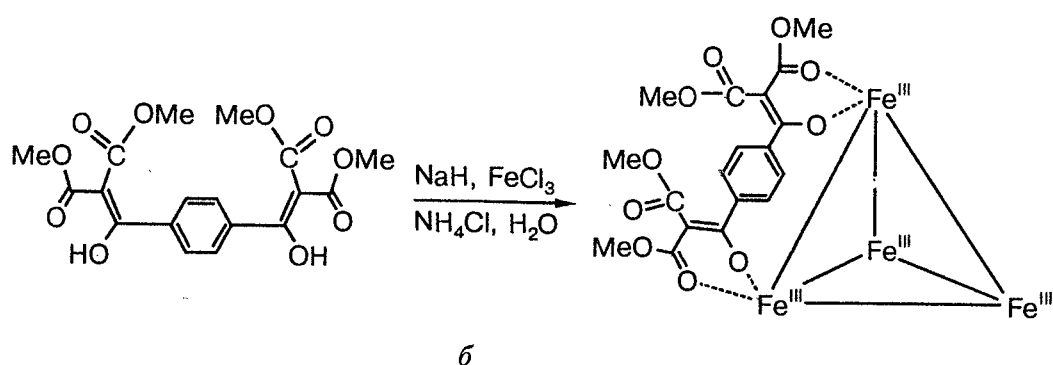
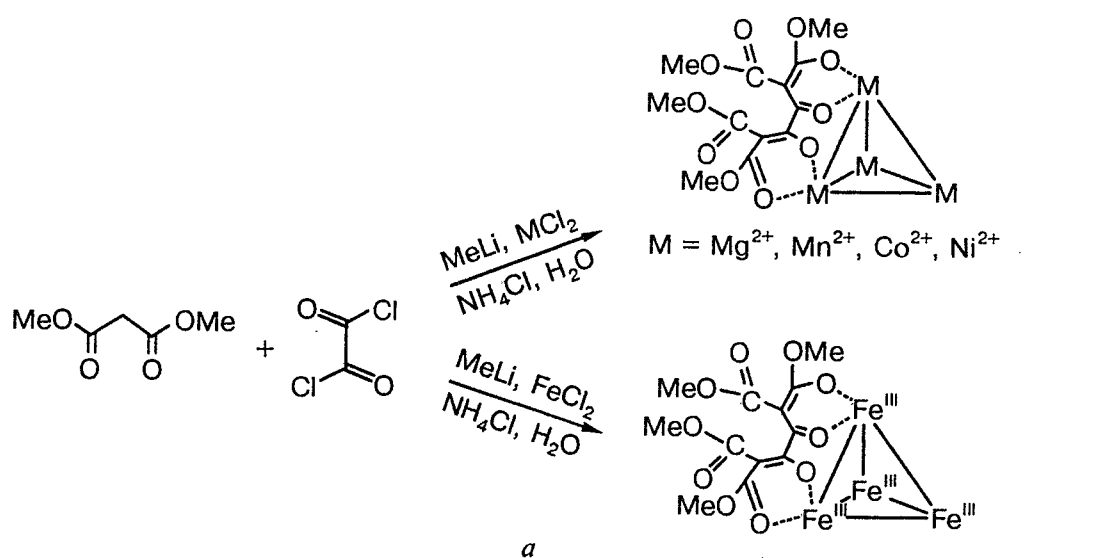


Рис. 2.61. Схемы синтеза тетрамерных координационных соединений с тетраэдрическим расположением атомов металла без (*а*, *б*) и с включением (*в*) в тетраэдрическую полость, образованную атомами металла, аниона BF_4^-

метанола. Выход составил 86 %. Строение соединения установлено рентгено-структурным методом.

Рассмотрим классификацию супрамолекулярных координационных соединений с точки зрения строения структурных мотивов образуемых ими кристаллов. Примеры координационных олигомеров, образующих структурные мотивы разного типа: *вешалка*, *лестница*, *сетка*, приведены на рис. 2.63. Общей характеристикой этих массивов является образование взаимно параллельных координационных связей. Образование мотива *сетка* достигается взаимодей-

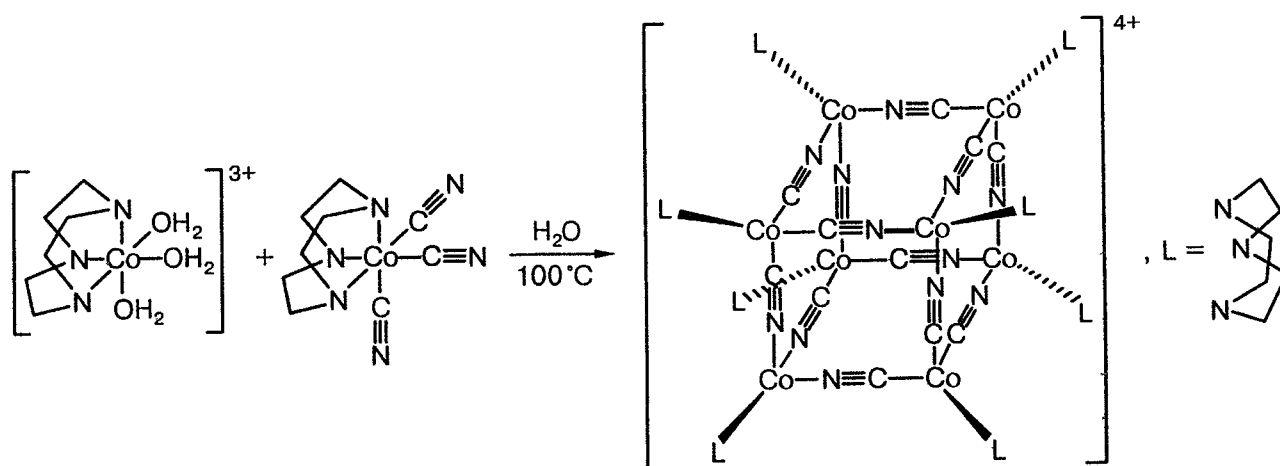


Рис. 2.62. Схема синтеза октамерного координационного соединения с расположением металла в вершинах куба

ствием металла с тетраэдрической или октаэдрической координацией с поли-топным жестко линейным лигандом, в котором координационные центры расположены вдоль лиганда. Эти два фактора являются необходимым условием образования жестких ортогональных структурных элементов при синтезе супрамолекулярных соединений с применением реакции самосборки. Синтез соединений со структурными мотивами *вешалка* и *лестница* требует использования дополнительных лигандов.

Интенсивно исследуется группа координационных олигомеров, называемых *металломакроциклами*. При дизайне этих соединений предусматривают, что на поверхности внутренней полости макроцикла должны располагаться, подобно макроциклическим лигандам, донорные атомы, способные координировать ионы металлов или соответствующие размерам полости какие-либо низкомолекулярные соединения.

Таким образом, металломакроцикл, будучи сам координационным соединением, связывает как макроциклический лиганд ионы металлов, небольшие катионы или анионы разного состава или нейтральные молекулы. Эти соединения стали изучать потому, что часто их значительно легче синтезировать, чем органические макроциклы.

Регулирование размеров и формы полости, а также варьирование состава, расположенных на поверхности полости функциональных групп позволяет синтезировать молекулу-хозяина с очень высокой эффективностью распознавания требуемых молекул (ионов)-гостей.

Комплексы меди(II) с аминокислотами образуют циклические олигомеры — металломакроциклы, свойства которых аналогичны краун-эфирам, так как они имеют полость с атомами кислорода на ее поверхности (рис. 2.64).

Лиганды L^1 , L^2 образуют с $Cu(I)$ металломакроциклические соединения состава $[Cu_4L_4^1]$ и $[Cu_5L_5^2]$ соответственно. Две молекулы пятиядерного металломакроцикла $[Cu_5L_5^2]$ (рис. 2.64, в) образуют соединение-сэндвич с ионом $Gd(III)$.

В лаборатории профессора К. Северина осуществлен дизайн и синтез металломакроциклического ионофора для связывания иона Li^+ . Схема синтеза и

строение макроциклического ионофора приведены на рис. 2.65. Это соединение кристаллизуется с двумя молекулами воды, одна из которых находится в полости макроцикла.

Оно хорошо растворяется в хлороформе, метаноле, бензоле и других растворителях и устойчиво в растворе в течение многих часов. Проверка селективности экстракции ионов лития хлороформными растворами ионофора показала, что в условиях 20-кратного избытка хлоридов натрия, калия, цезия, кальция и магния экстрагируется только хлорид лития. Полнота экстракции в этих условиях составляла 95 %.

Выделяют также группу полимакроциклических супрамолекулярных соединений, называемых *циклофанами* и *металлоциклофанами*.

Циклофаны определяются как макроциклические (полимакроциклические) молекулы-рецепторы, в которых, по меньшей мере, один мостиковый ароматический фрагмент (Ar) связан алифатическим мостиком $-(CH_2)_n-$ (рис. 2.66, а).

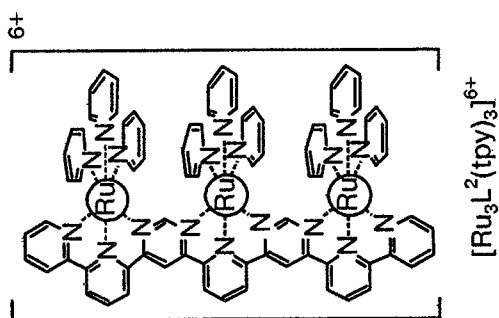
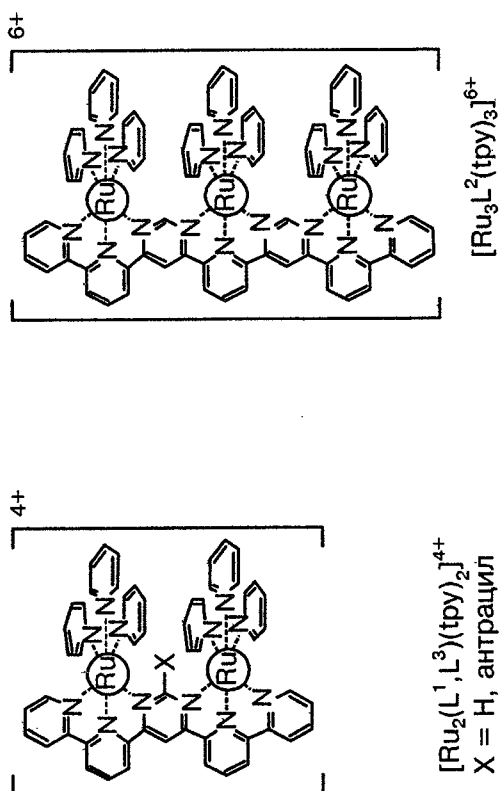
Таким образом, циклофаны — это подгруппа макроциклических (полимакроциклических) соединений, которые благодаря наличию внутренней полости образуют с небольшими молекулами соединения типа хозяин—гость. Особенностью состава соединений этой подгруппы является наличие звеньев из ароматических молекул.

Если образование макроциклов в циклофанах происходит с участием координационных соединений металлов, то такие соединения называют *металлоциклофанами*. Как видим (рис. 2.66, б), металлоциклофан образован двумя одинаковыми дитопными лигандами, содержащими β -дикетонатные комплексообразующие группы, соединенные ароматическими (нафталиновыми) и метиленовыми мостиками. В полости металлоциклофана размещается молекула диаза[2,2]бициклооктана, закрепляющаяся координационными связями с центральными атомами макроцикла.

Особенность дизайна соединений хозяин—гость с участием металломакроциклов состоит в том, что молекула гостя может быть темплатом при синтезе (сборке) супрамолекулярного соединения. Такой прием позволяет достичь максимальной селективности при образовании подобных соединений.

Металлоциклофан, содержащий в качестве звеньев порфирилаты цинка, связанные ацетиленовыми мостиками, сконструирован так, чтобы размеры полости и расположение комплексообразующих центров были комплементарными молекуле-гостю — *s*-трис(4-пиридил)триазину (рис. 2.67, а). Образующееся соединение очень устойчиво, константа образования больше 10^9 . Молекула—хозяин аналогичного состава, но с увеличенным размером полости за счет замены дифенилацетиленового фрагмента комплексом платины (рис. 2.67, б) связывает значительно большую молекулу гостя — комплекс алюминия с 3-(4-пиридил)-2,4-пентандионом.

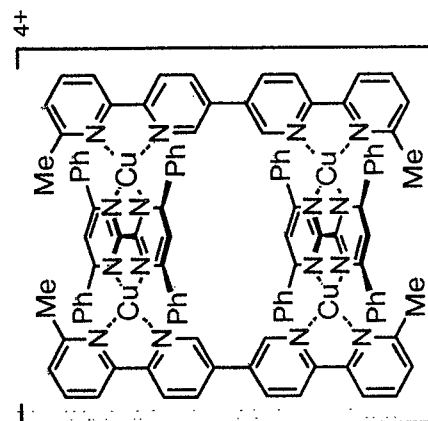
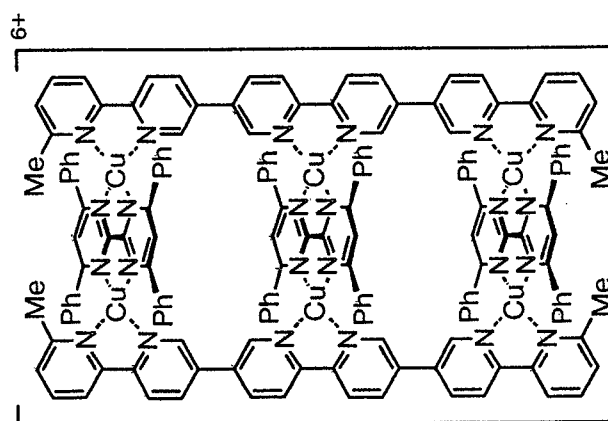
Таким образом, темплатный синтез, проводимый с помощью реакции самосборки, позволяет конструировать соединения типа хозяин—гость с очень селективным распознаванием и связыванием молекулы гостя. Применение методов супрамолекулярной координационной химии позволяет осуществить дизайн и синтез соединений включения часто значительно проще по сравнению с методами, использующими только органические соединения.



$L^1: R^1 = R^2 = H; n = 1$
 $L^2: R^1 = R^2 = H; n = 1$
 $L^3: R^1 = \text{антрацил}; R^2 = H; n = 1$

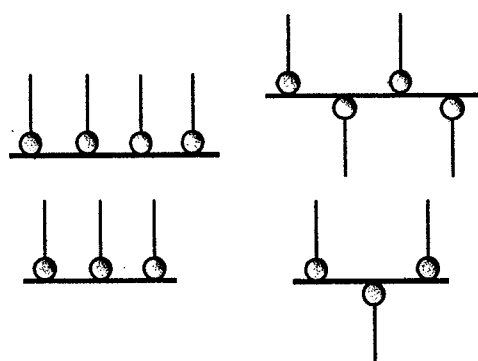
б

б

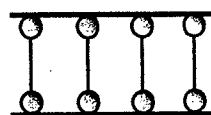


в

2



а



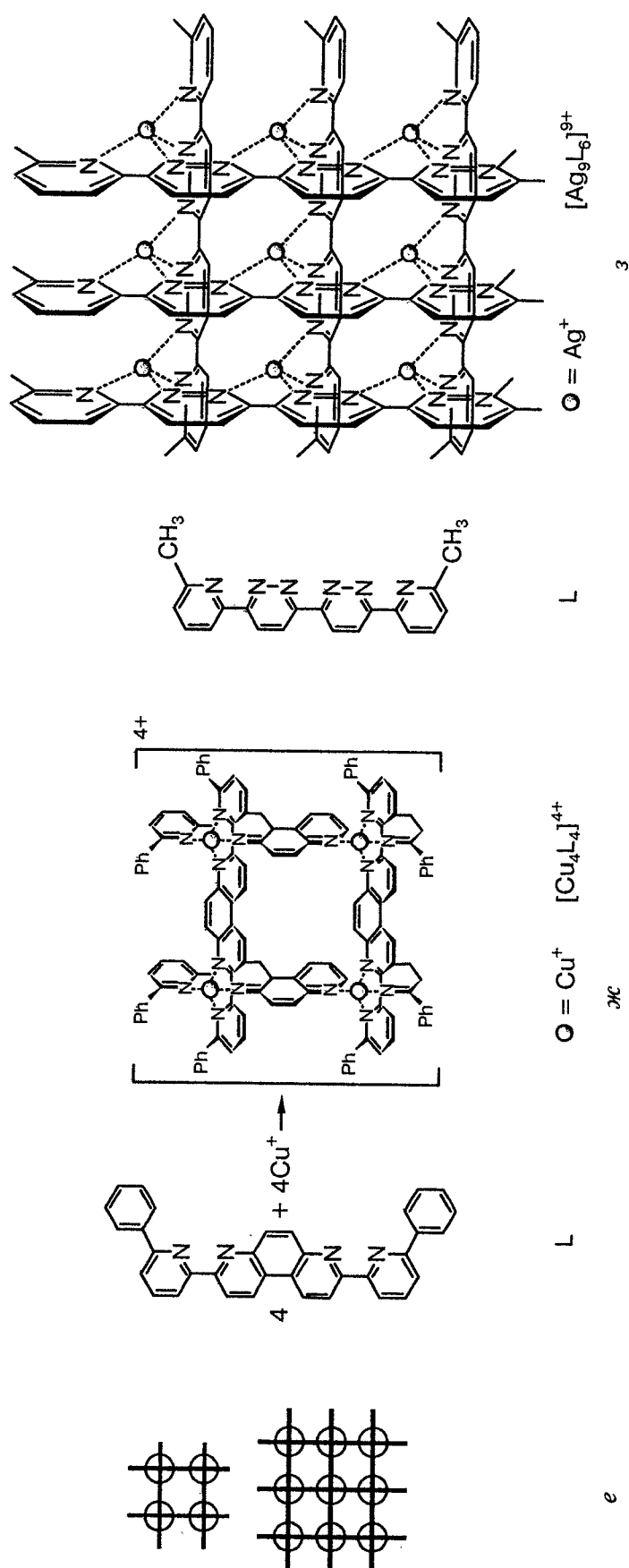


Рис. 2.63. Примеры структурных мотивов, образуемых олигомерными координационными соединениями: структурный мотив *вешалка* (а), примеры лигандов (б) и соответствующих соединений (в); структурный мотив *лестница* (г), примеры соответствующих соединений (д); структурный мотив *сетка* (е), примеры соответствующих лигандов и соединений (ж), (з)

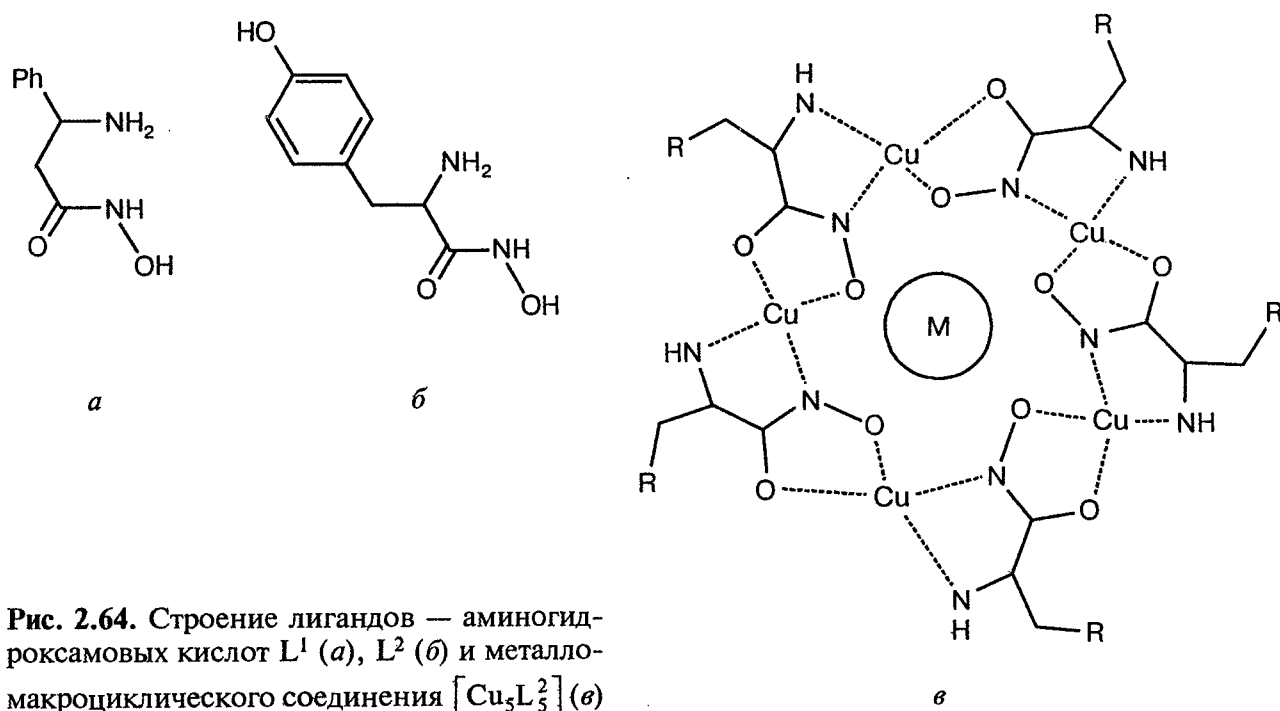


Рис. 2.64. Структура лигандов — аминоксид-роксимовых кислот L^1 (а), L^2 (б) и металломакроциклического соединения $[\text{Cu}_5\text{L}_5^2]$ (в)

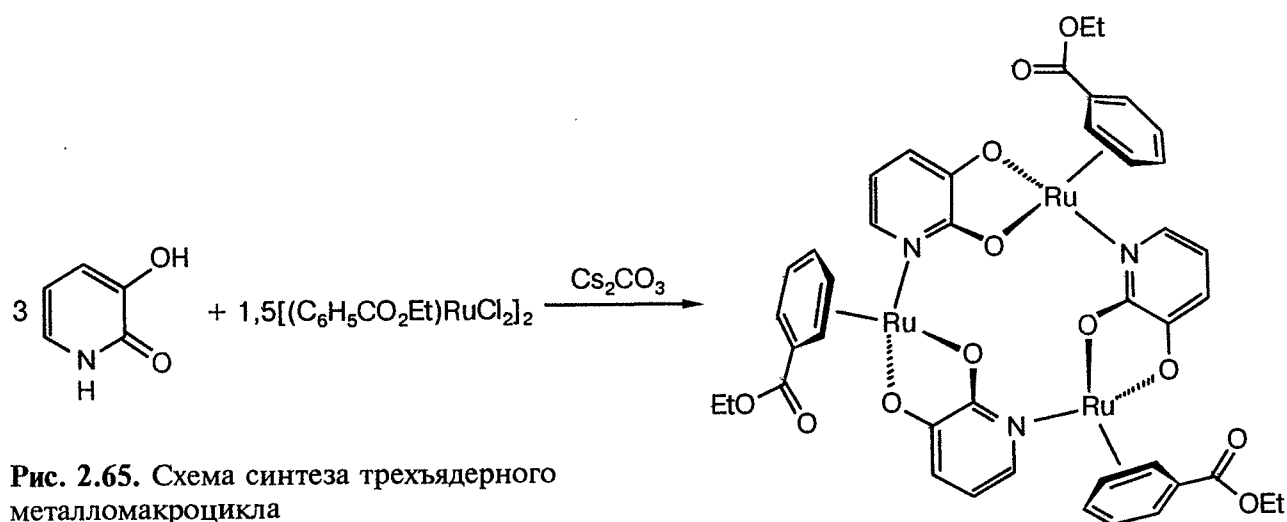


Рис. 2.65. Схема синтеза трехъядерного металломакроцикла

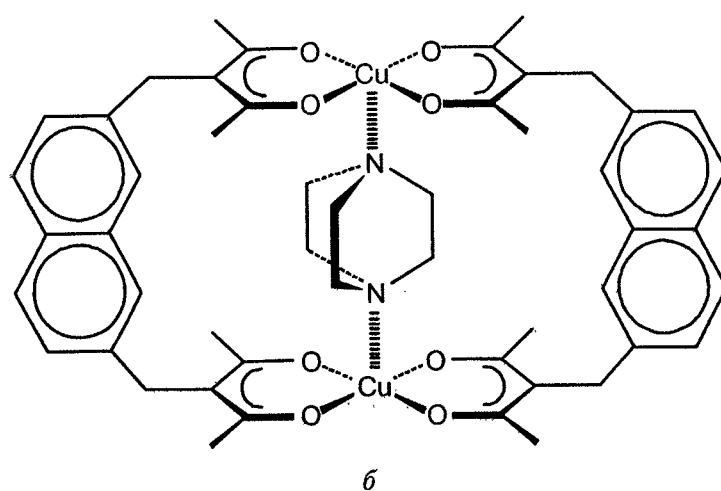
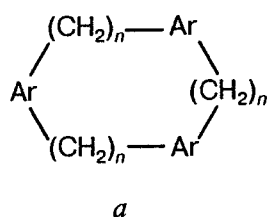


Рис. 2.66. Структура циклофана (а) и металлоциклофана, образующего соединение хозяин—гость (б)

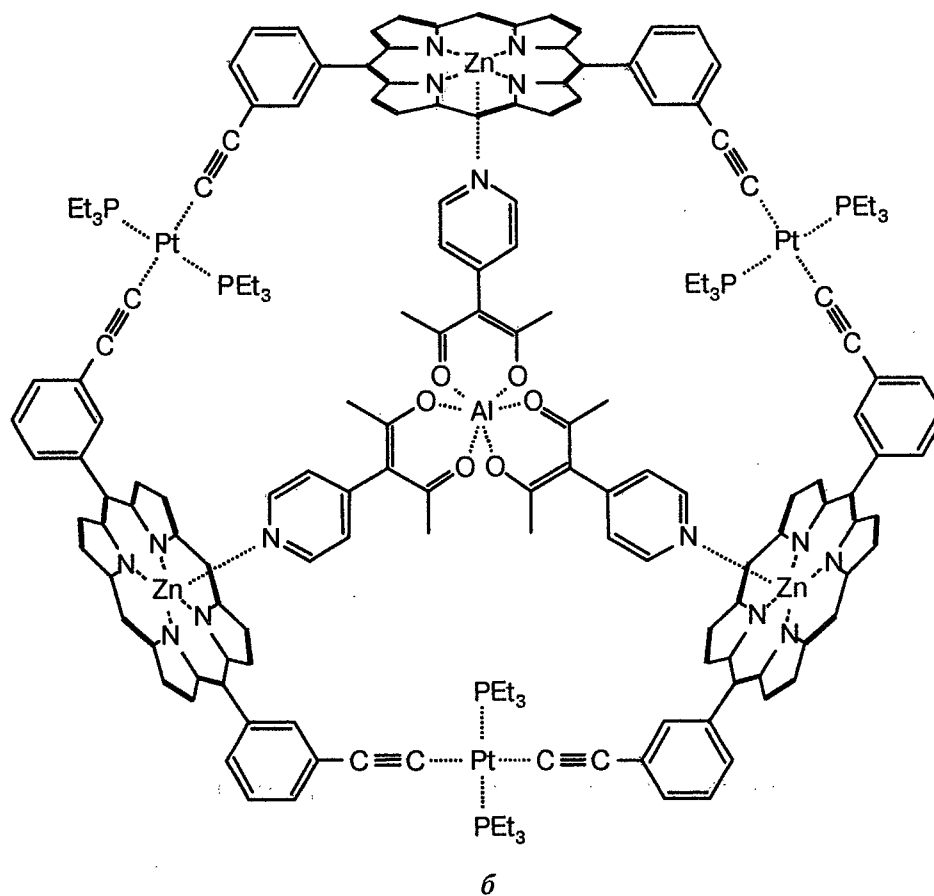
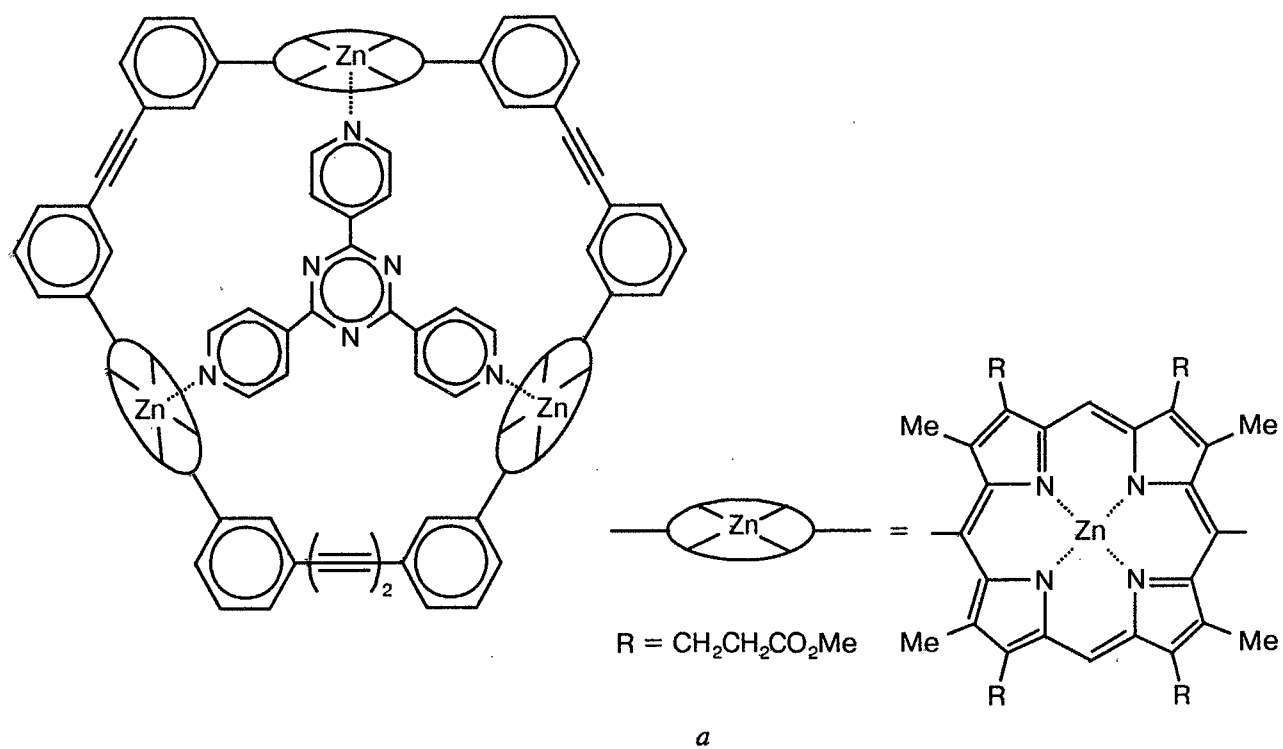


Рис. 2.67. Структура соединений хозяин—гость с меньшим (*a*) и большим (*b*) размером полости

2.5.2. Геликаты

Синтезировано большое количество энантиомерных супрамолекулярных соединений — геликатов. Их применение в стереоспецифическом катализе и в реакциях распознавания обусловили интенсивные исследования в этом направлении. Разные варианты строения моно- и биядерных линейных геликатов приведены на рис. 2.68.

Бидентатные лиганды образуют моноядерные геликаты с металлами, предпочитающими тетраэдрическую или октаэдрическую координацию. Тридентатные лиганды с металлами, предпочитающими тетраэдрическую координацию, образуют геликаты с двухтяжевой спиралью. Эти же лиганды с металлами, предпочитающими октаэдрическую координацию, образуют геликаты с трехтяжевой спиралью (рис. 2.68, а). Дитопные лиганды образуют биядерные двух- и трехтяжевые геликаты (рис. 2.68, б).

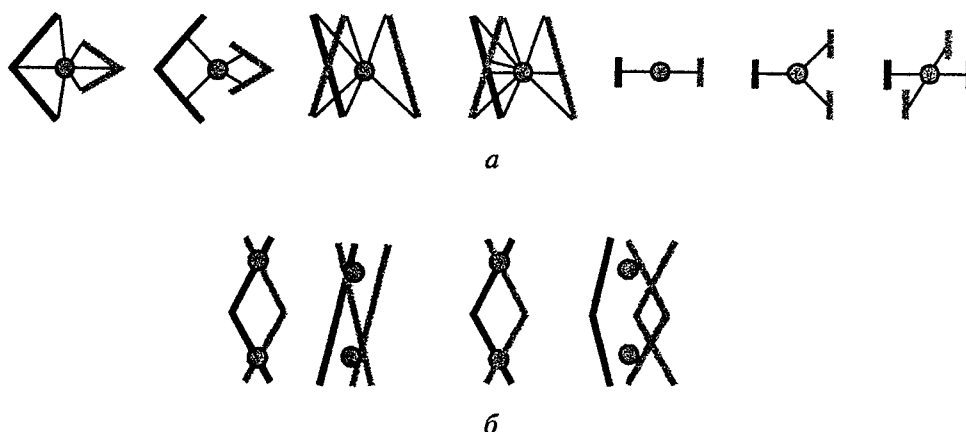


Рис. 2.68. Схематическое изображение моно- (а) и биядерных (б) геликатов

Для синтеза геликатов широко применяются олигомерные лиганды на основе 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина. Примеры тритопных лигандов и соответствующих трехъядерных супрамолекулярных координационных соединений — двухтяжевых геликатов — приведены на рис. 2.69.

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

При определенном пространственном строении лигандов могут образоваться циклические геликаты. Образованию этих структур благоприятствуют молекулы-темплаты, образующие соединения типа хозяин—гость. Примеры лигандов и состав соответствующих циклических геликатов приведены на рис. 2.70.

2.5.3. Топологически связанные соединения

Термин *катенан* происходит от латинского слова *catena* — цепь. Катенаны — соединения, состоящие из нескольких циклических молекул, соединенных между собой как звенья цепи. Катенаны принадлежат к классу топологически связанных соединений. Два кольца в катенане нельзя разделить без их разрушения, так как одно кольцо продето в другое. Другими типами топологически связан-

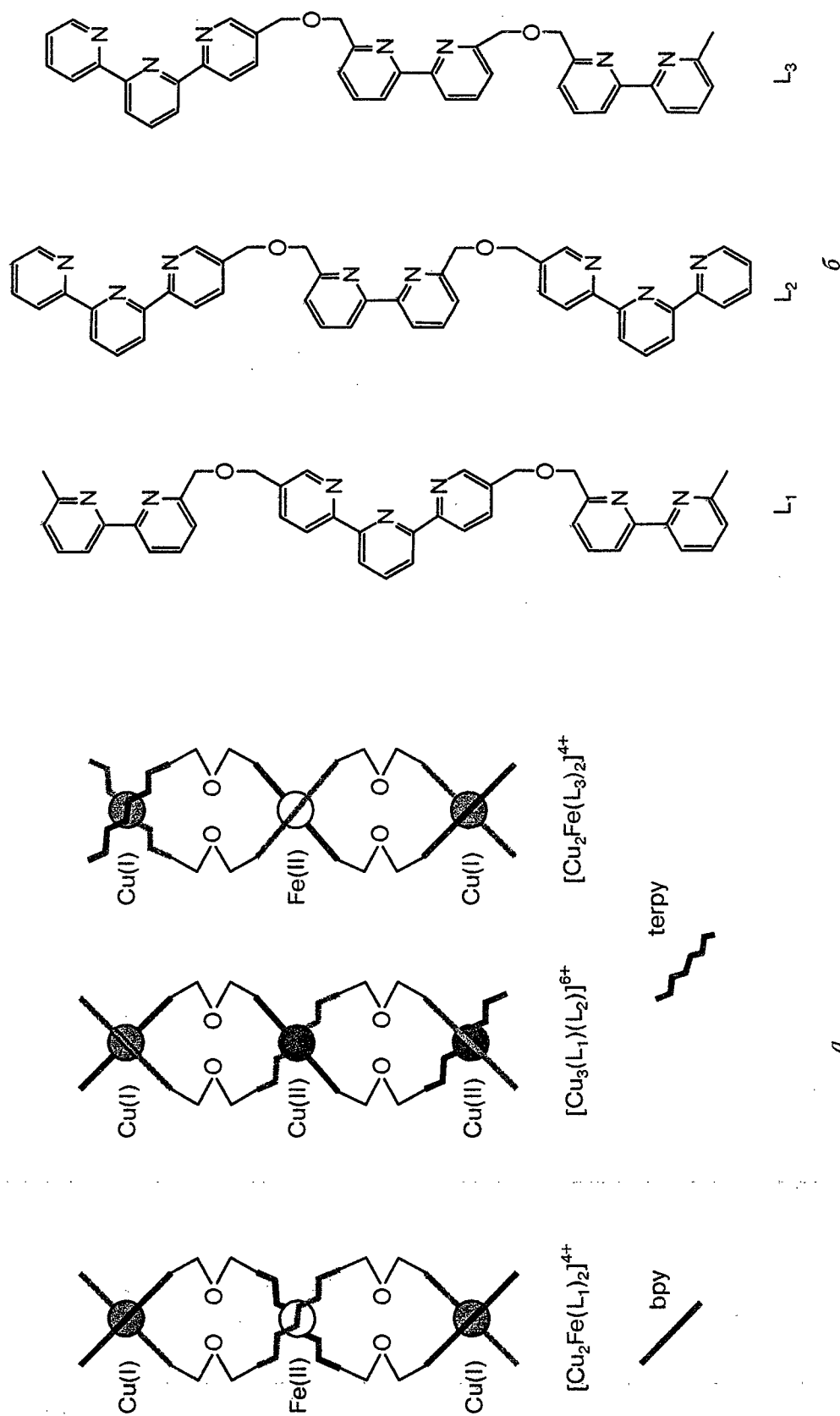


Рис. 2.69. Состав и схемы строения трехъядерных разнометалльных линейных геликатов (а) и их лигандов (б)

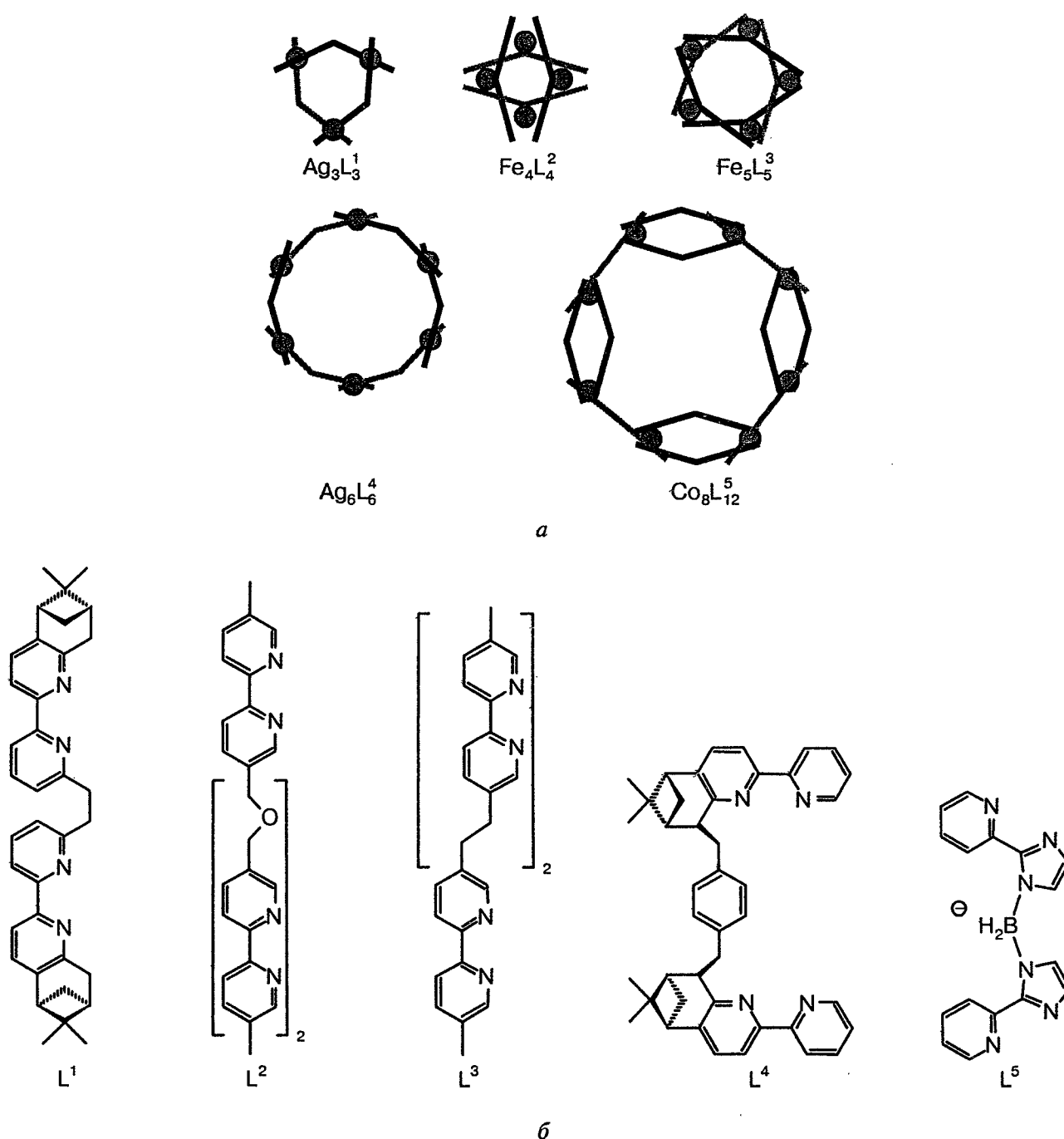


Рис. 2.70. Примеры циклических геликатов (а) и их лигандов (б)

ных соединений являются *ротаксаны* и *узлы*. Ротаксаны образуются циклическим соединением, сквозь кольцо которого продета линейная или угловая молекула другого соединения. Топологическая связь образуется за счет того, что к концам нециклического соединения присоединены объемные группы, которые не могут пройти через кольцо. Общий вид катенанов, ротаксанов и узлов показан на рис. 2.71.

Соединение типа катенана получено японскими химиками в лаборатории профессора Фуджита при взаимодействии 1,4-бис(4-пиридилметил)бензола с динитратоэтилендиаминплатиной и динитратоэтилендиаминпалладием. Схема реакции и состав продуктов показаны на рис. 2.72.

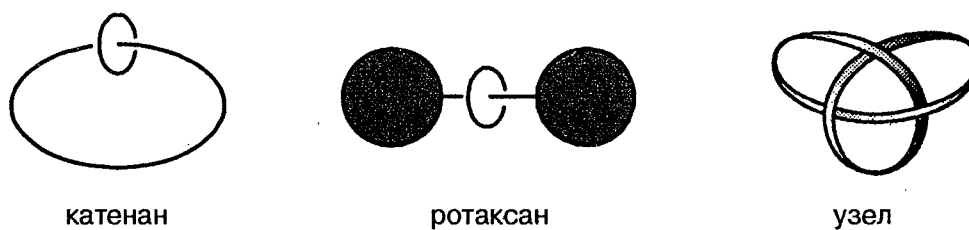


Рис. 2.71. Общий вид топологически связанных молекул

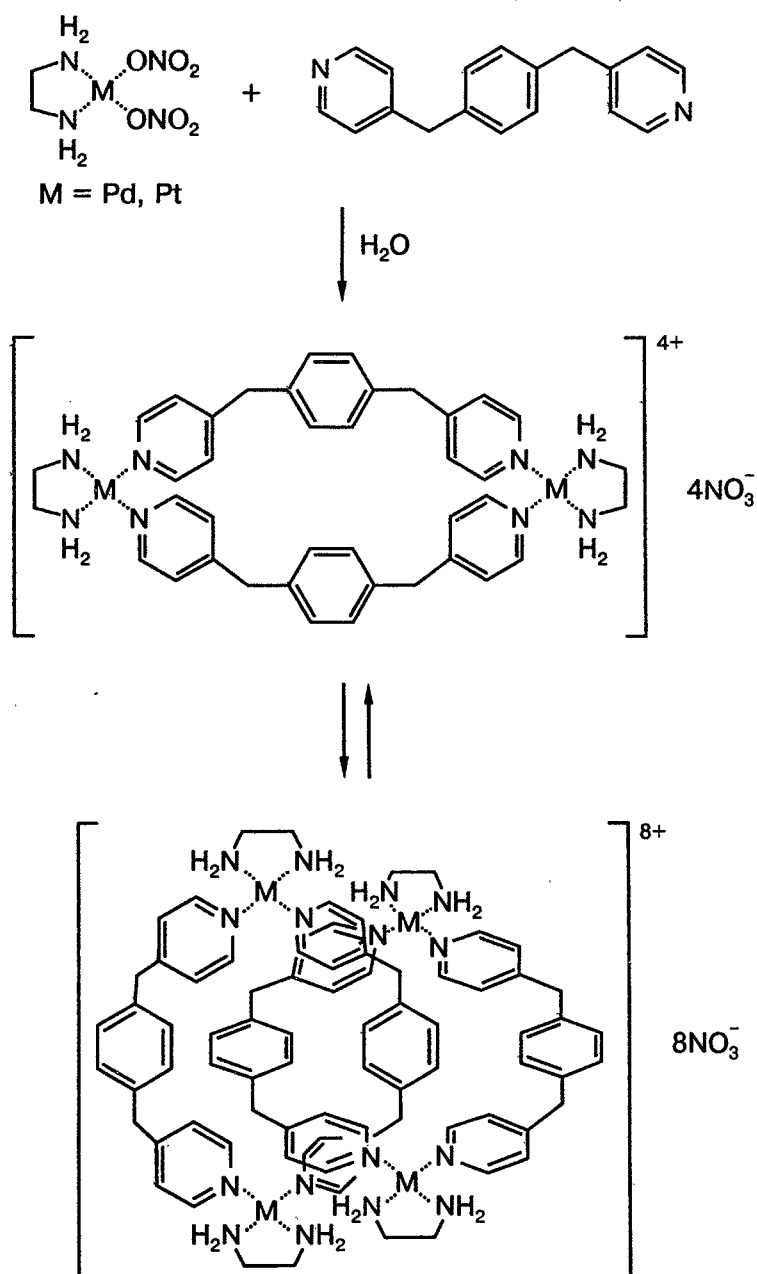
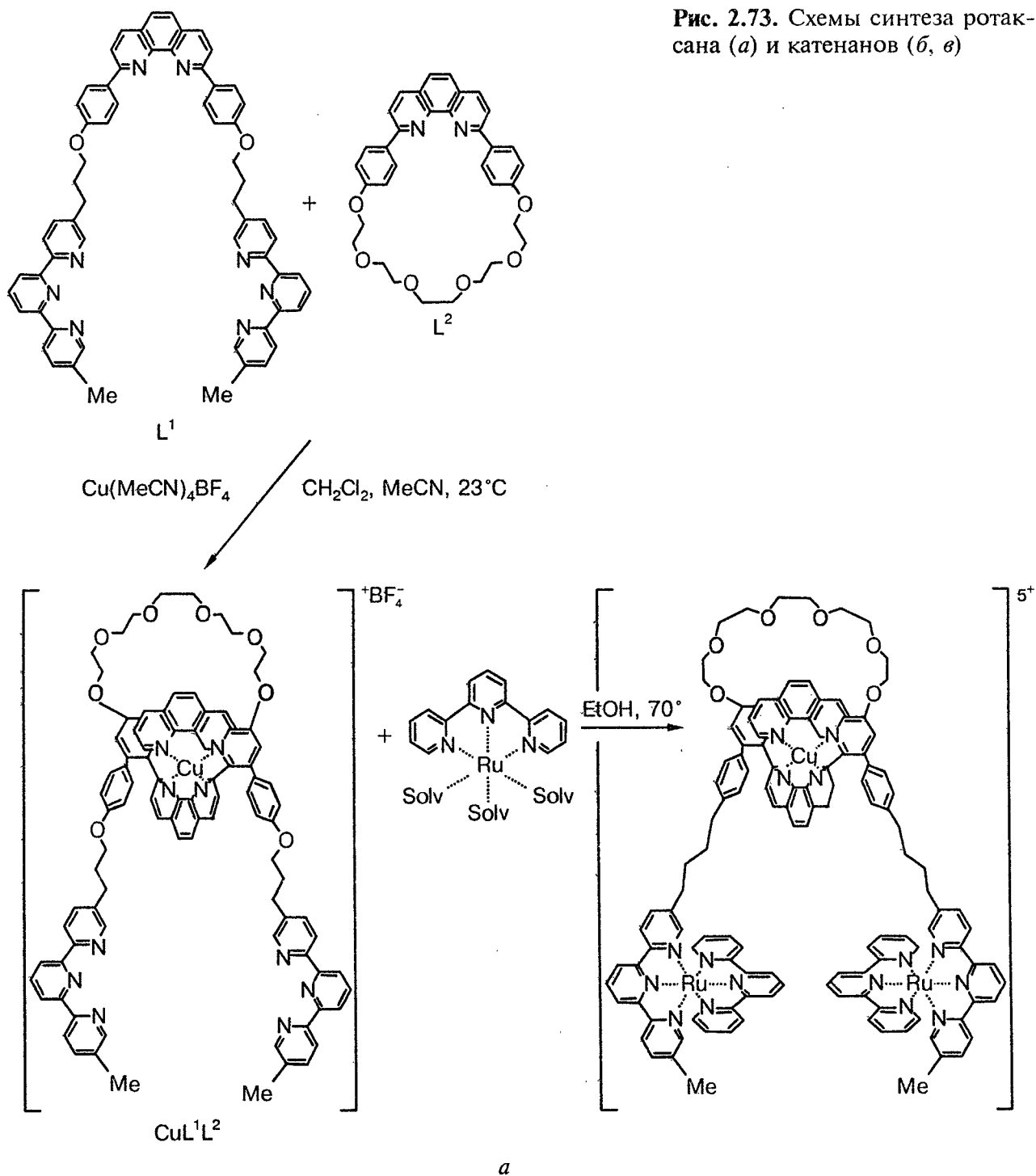
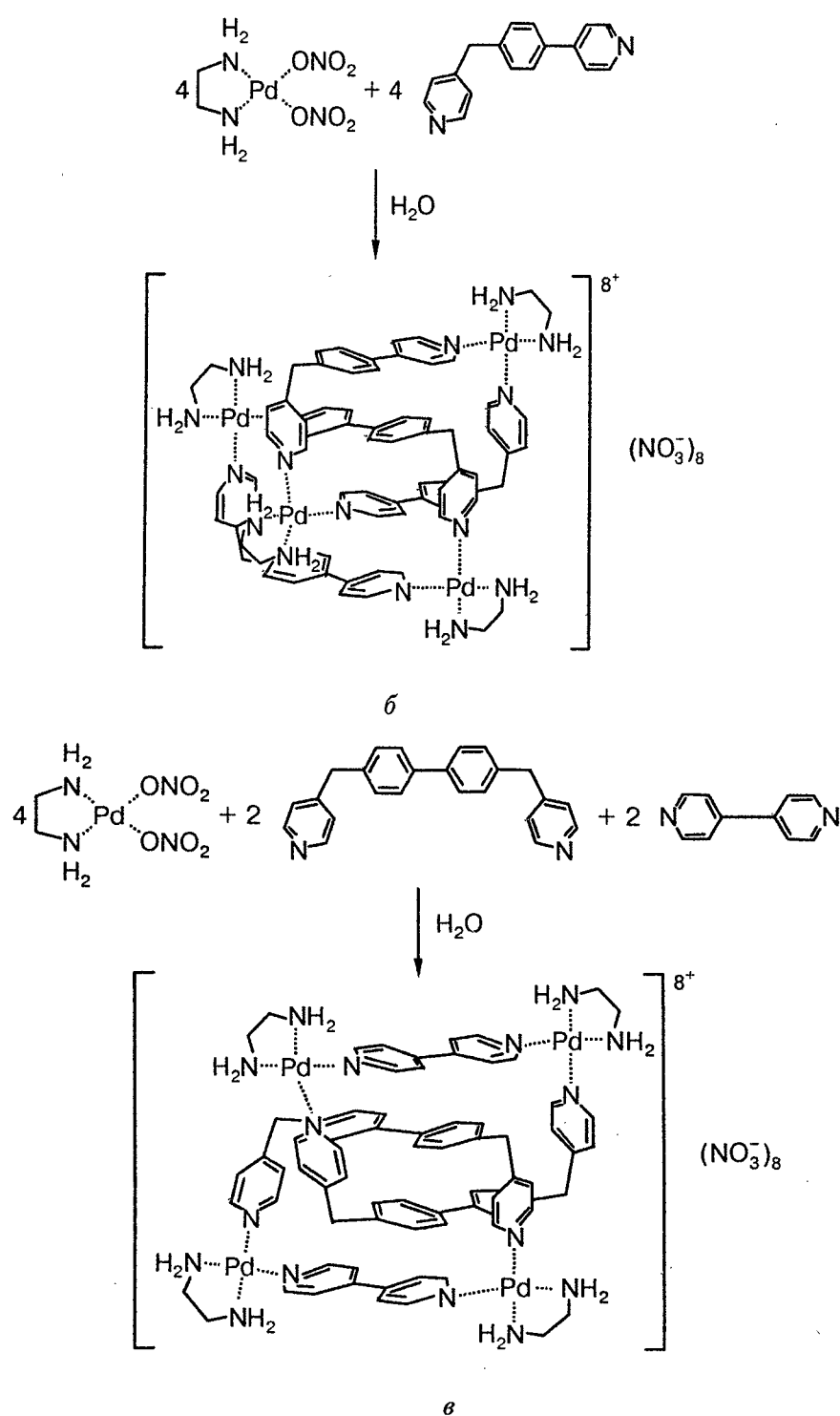


Рис. 2.72. Схема образования моноциклического координационного соединения и катенана



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

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



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

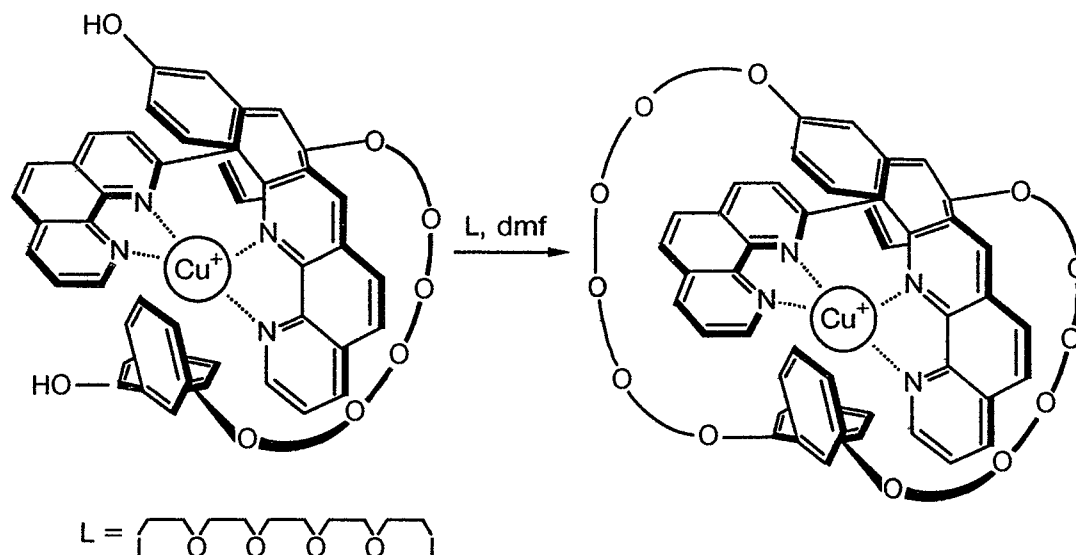


Рис. 2.74. Схема синтеза катенана

Взаимодействие металла, способного образовывать тетраэдрическую координационную сферу [например, медь(I)] с макроциклическим бидентатным лигандом (L_2) и линейным или угловым бидентатным лигандом (L_1) в мольном соотношении 1 : 1 : 1, может привести к образованию псевдоротаксана CuL_1L_2 (рис. 2.73, а), который, взаимодействуя далее с двумя молекулами комплекса $Ru(tpy)(Solv)_3^{2+}$ ($Solv$ — ацетон), образует ротаксан с выходом 33 %.

Схема синтеза катенанов с помощью реакций самосборки, разработанных в лаборатории профессора Фуджиты, показана на рис. 2.73, б, в. Благодаря фиксированной направленности прямоугольных циклов приведенные катенаны могут существовать в разных энантиомерных формах.

В другом примере (рис. 2.74) катенан был синтезирован с помощью реакции самосборки, а «псевдоротаксан» — проведением дополнительной реакции замыкания цикла. Супрамолекулярное координационное соединение образуется при взаимодействии $Cu(I)$ с макроциклическим лигандом, содержащим 1,10-фенантролиновый фрагмент, и нециклическим 2,9-бис(4-гидроксобензол)-1,10-фенантролином. Координационное соединение типа «псевдоротаксан» вступает в реакцию с диодзамещенным полиэфиром с замыканием цикла и образованием катенана.

2.5.4. Дендримеры

Дендримеры — макромолекулы, отличающиеся двумя принципиальными чертами. Во-первых — это сильно разветвленные полимеры. Для синтеза дендримеров используют мономеры состава AB_n , где B — полимеризующийся фрагмент; n , как правило, равно 2 или 3. Такие мономеры образуют сильно разветвленные полимеры в отличие от мономеров состава AB , образующих линейные полимеры. Во-вторых, синтез дендримеров проводится ступенчато, что достигается выбором концентраций реагентов. Каждая ступень синтеза называется генерацией. Благодаря специфике синтеза и строению дендримеры имеют древовидную форму, что и обусловило их название. Названные особенности

строения и синтеза дендримеров приводят к образованию монодисперсных полимеров. В процессе синтеза образуются молекулы дендримеров с одинаковой массой. Это принципиально отличается от технологий синтеза обычных полимеров, не позволяющих практически достичь монодисперсности.

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

Общая структура дендримеров показана на рис. 2.75. Часть дендримера, образованная одной веткой мономера, называется *дендроном*. Наличие полос в структуре дендримера приводит к возможности образования соединений типа хозяин—гость.

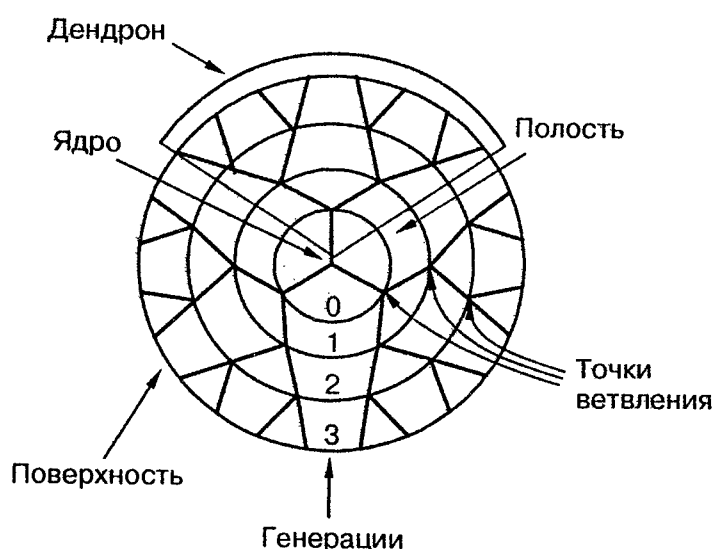


Рис. 2.75. Строение дендримеров

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

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

Размер дендримера (количество генераций) задается лишь относительными концентрациями соли металла и лигандов (рис. 2.76). Металл в этой схеме может быть в виде сольвата или других комплексов с лабильными лигандами, легко замещающимися лигандами, образующими дендример.

Дендримеры находят все более широкое применение. Поэтому химия дендримеров и, в частности, химия координационных дендримеров бурно развивается. Эти соединения перспективны в молекулярной электронике как молекулярные переключатели, светопреобразователи и фотопроводники. Дендримеры оказались также перспективными катализаторами.

Пространственное строение и свойства координационных дендримеров проектируются путем специального выбора металлов и лигандов.

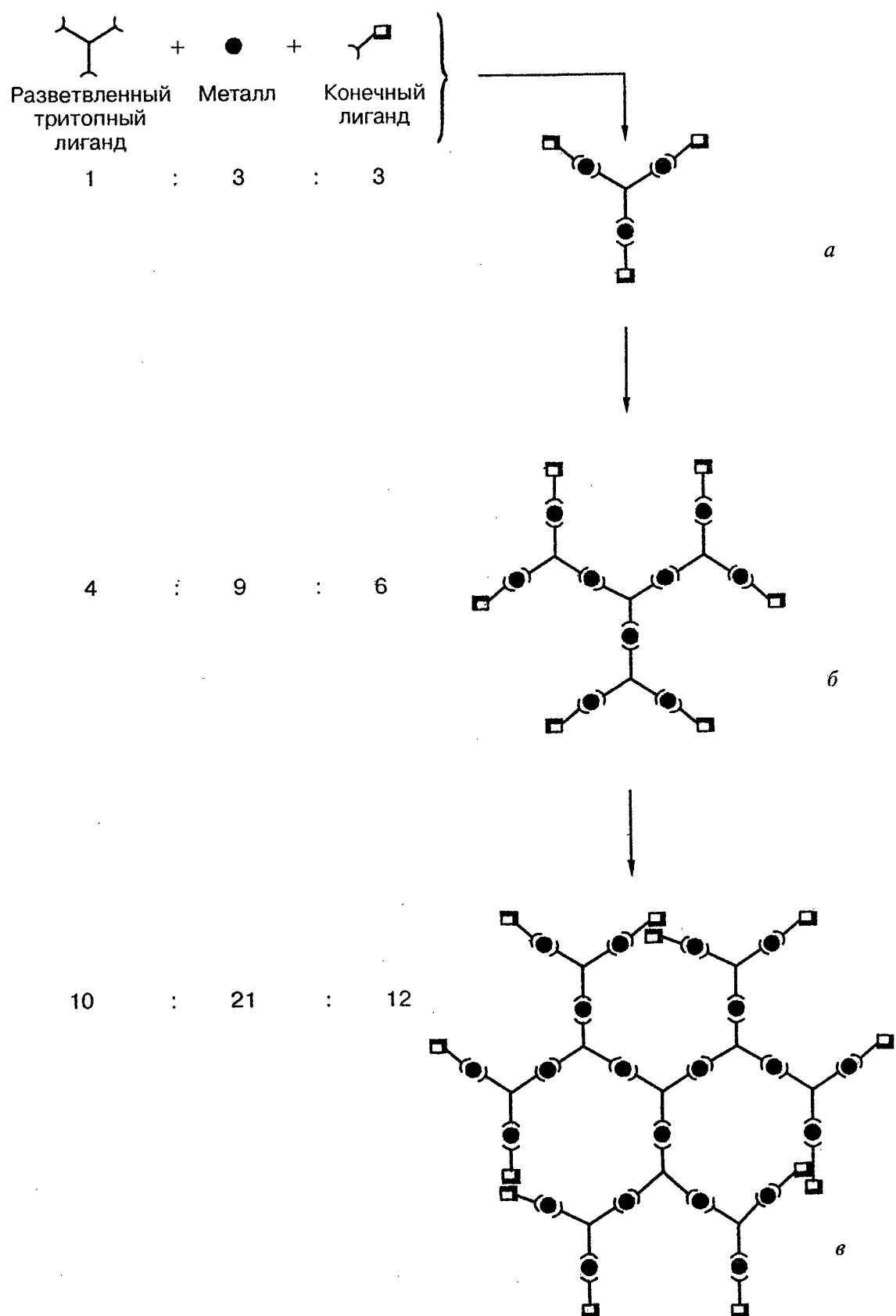


Рис. 2.76. Принципиальная схема синтеза координационного дендримера на основе реакции самосборки:

a — нулевая; *b* — первая; *в* — вторая генерации

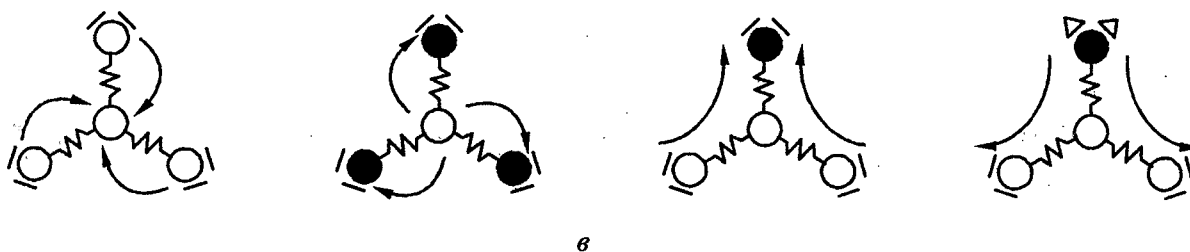
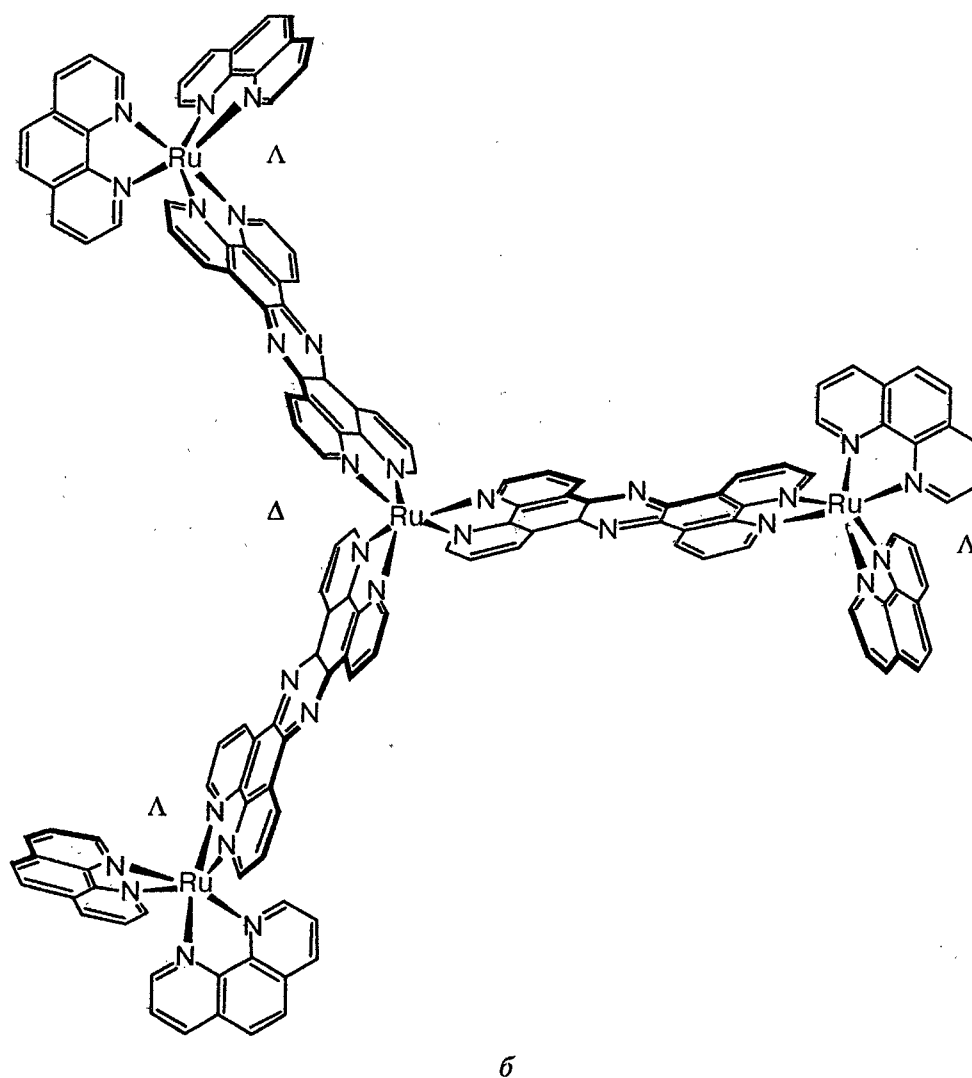
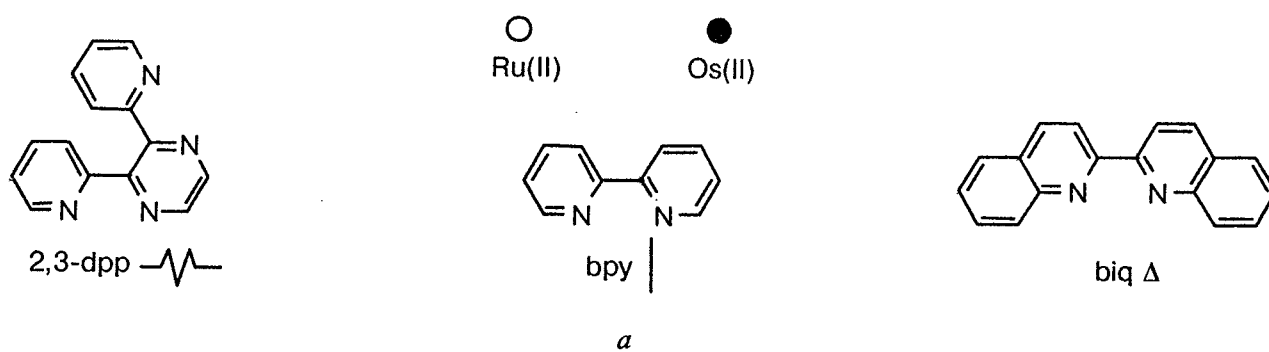


Рис. 2.77. Четырехъядерный координационный дендример:

a — обозначение атомов и лигандов; *b* — формула стереоизомера $\Delta\Delta_3$; *c* — схемы переноса энергии

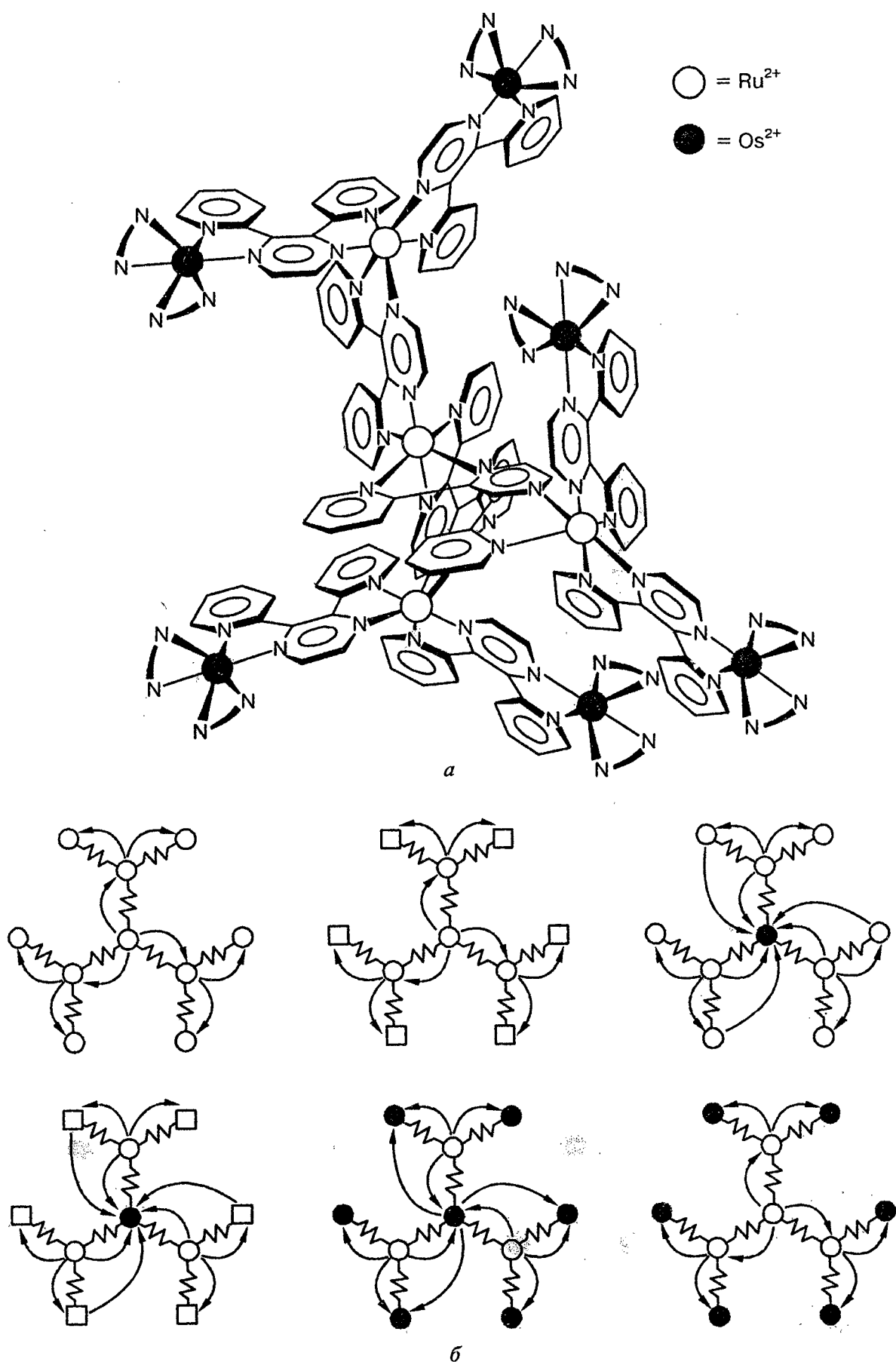


Рис. 2.78. Декаядерный дендример (а) и схемы переноса энергии в нем (б)

Рассмотрим несколько примеров. Состав нескольких лигандов (мостиков, соединяющих разные металлы, и концевых лигандов, блокирующих дальнейшую полимеризацию) приведен на рис. 2.77, а. Реакции самосборки позволяют синтезировать разнометалльные дендримеры с требуемым взаимным расположением центральных атомов (2.77, б). Причем в зависимости от состава координационных центров в четырехъядерном дендримере возможны разные варианты переноса энергии (рис. 2.77, в).

Схемы переноса энергии в декаядерных дендримерах разного состава, содержащих Os(II) и Ru(II), показаны на рис. 2.78. Дендримеры с лигандами, содержащими ароматические фрагменты, поглощают излучение в ультрафиолетовой части спектра. Комплексообразование приводит к поглощению также и в видимой части спектра, что обусловлено образованием уровней переноса заряда с металла на лиганд. Если образуется разнометалльный комплекс, возбужденные состояния координационных центров с разными металлами имеют разную энергию, и энергия возбуждения безызлучательно переносится с центра с более высокой энергией на центр с меньшей энергией. Отметим, что энергия координационного центра зависит как от металла, так и от лигандов.

Исследования полипорфириновых дендримеров также показали их высокую эффективность в процессах накопления и переноса световой энергии. В дендримере из пяти молекул порфирина, в котором центральный порфирин свободный, а четыре периферийных связаны с цинком (рис. 2.79), наблюдается

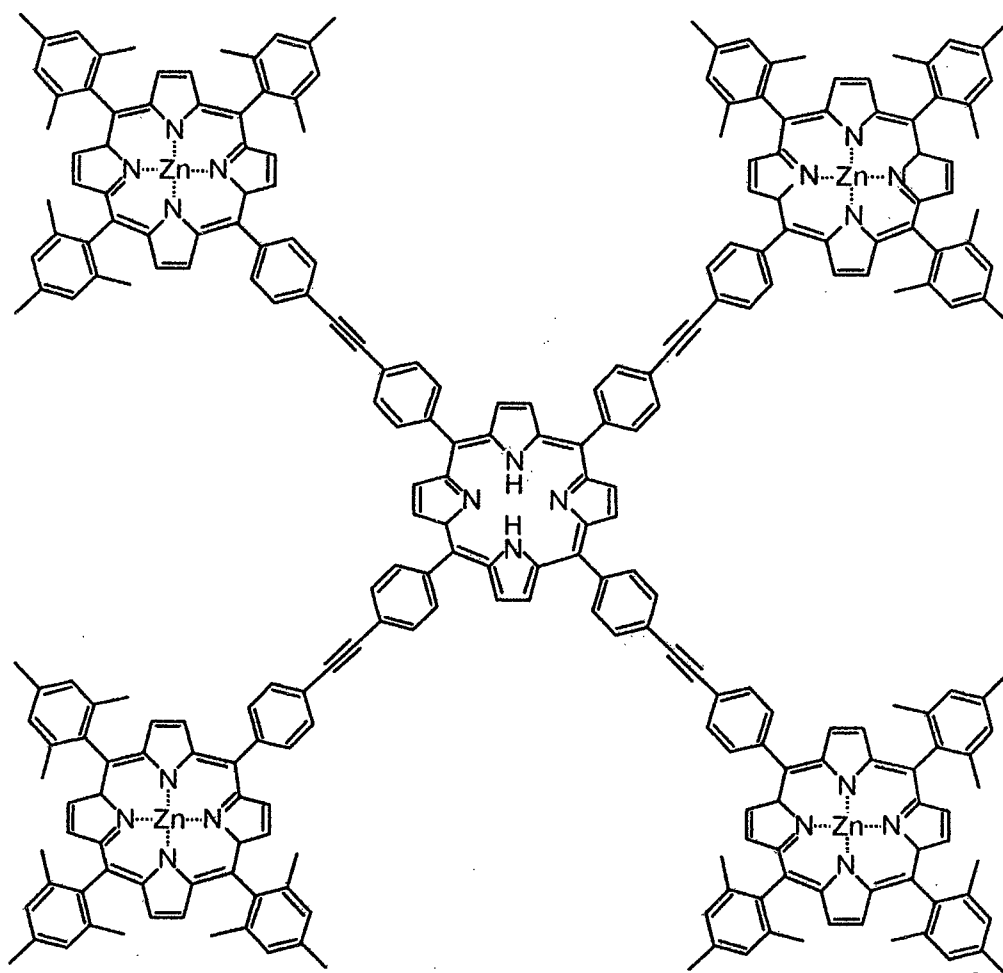


Рис. 2.79. Полипорфириновый дендример

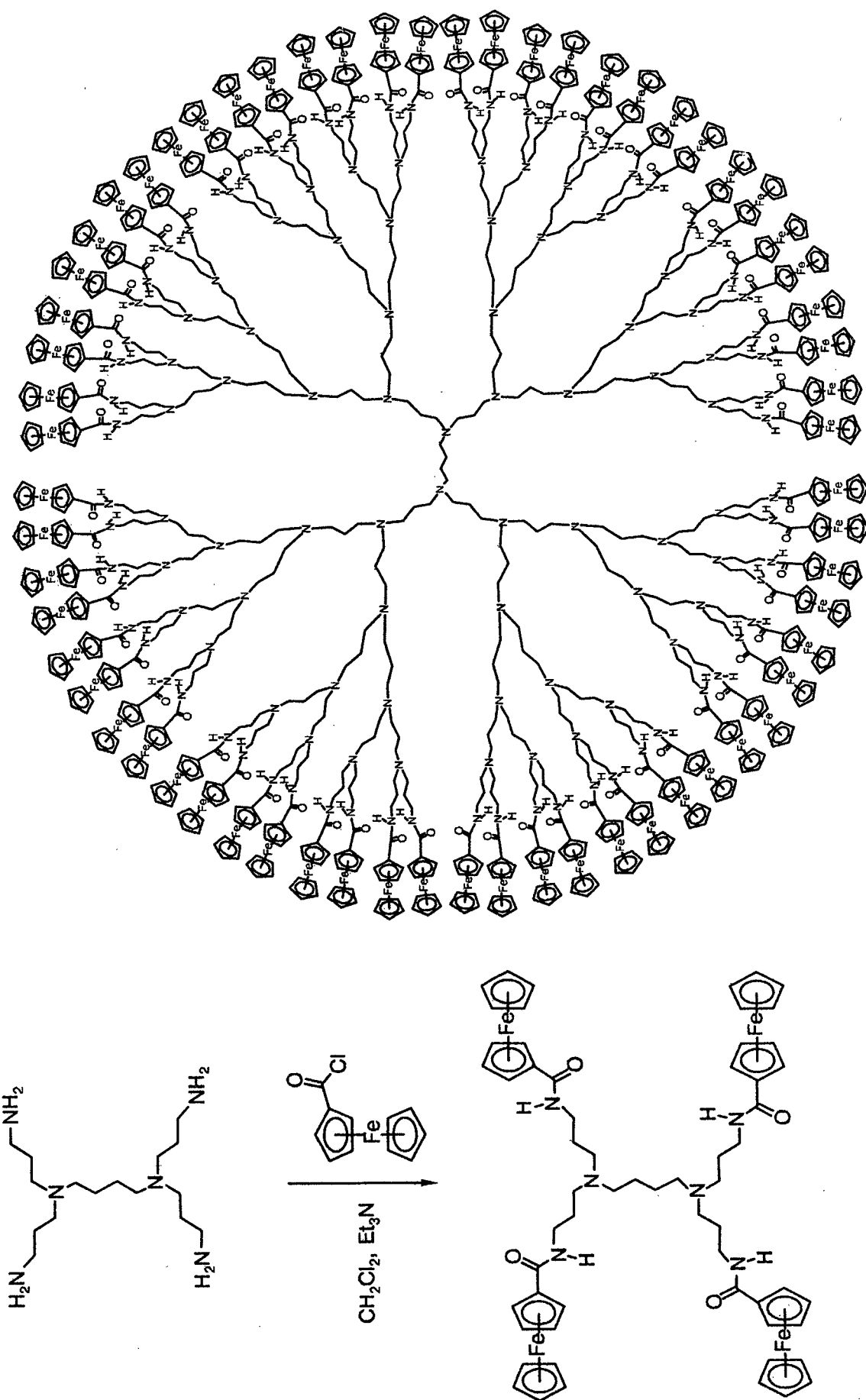


Рис. 2.80. Схема синтеза и строение дендримера с привитыми на поверхности группами ферроцена

почти 100 %-й перенос энергии от четырех возбужденных фрагментов порфирина цинка к центральной молекуле порфирина. Такие свойства определяют хорошие перспективы применения полипорфириновых дендримеров в молекулярной электронике.

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

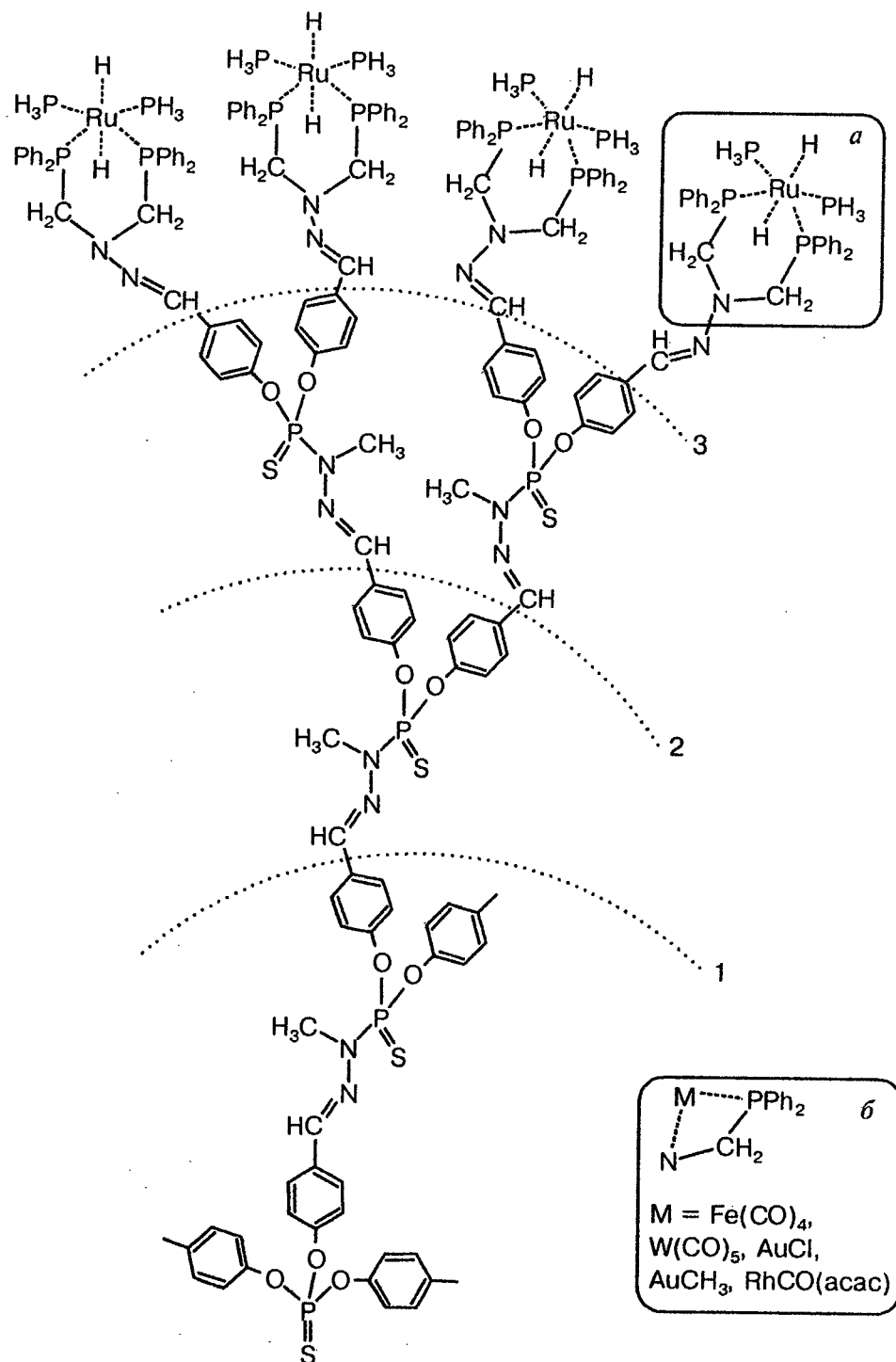


Рис. 2.81. Фрагмент структуры комплексообразующего дендримера:
прямоугольники а и б — возможные координационные узлы; 1...3 — генерации

Преимущество дендримеров состоит в том, что их синтез позволяет точно знать строение каталитического центра и соответственно изменять его. В частности, известно, что ферроцен и карбонильные комплексы металлов являются эффективными катализаторами в ряде реакций. Дендримеры с привитыми на поверхности ферроценом или карбонильными комплексами (рис. 2.80, 2.81) являются конкретной реализацией синтеза катализаторов с требуемыми каталитическими центрами. Материалы на основе этих дендримеров действительно проявили высокую каталитическую активность.

2.5.5. Координационные полимеры

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

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

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

Координационные полимеры образуются при взаимодействии мономерных комплексов с лигандами, способными выполнять функции мостика. Хорошо изучены полимеры, в которых мостиковые функции выполняют цианид-ионы: $(\text{CN})_5\text{M}-\text{CN}-\text{M}(\text{CN})_4-\text{CN}\dots$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ и др.). Органические лиганды также широко используют для синтеза координационных полимеров различного состава и строения. Например, 4,4'-бипиридин давно применяют как дитопный лиганд для синтеза координационных полимеров и олигомеров.

Такие полимерные соединения как полиметакриловая кислота $(\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH})_n$ и полиэтиленпиридин $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{py})_n$ могут образовывать комплексы с металлами за счет наличия в этих молекулах карбоксильной или пиридиновой функциональных групп. Координационные соединения с полимерными лигандами не следует называть координационными полимерами. Строение координационного соединения, в котором полимерным лигандом является полиэтиленпиридин, показано на рис. 2.82, а. Координационный полимер охарактеризован на рис. 2.82, б. Как видим, в этом случае металл сшивает полимерные молекулы, образуя координационный полимер.

Рассмотрим примеры синтеза координационных полимеров.

Полезные свойства координационных полимеров с *цианидными лигандами* способствовали росту исследований по их синтезу. Полимерные комплексы с цианидными мостиками образуются, например, при взаимодействии катионного комплекса металла, в котором лабильные лиганды могут быть замещены цианидом цианидного ацидокомплекса. Схема образования полимера из комплексов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ приведена на рис. 2.83.

Строение координационных полимеров, образующих разные структурные мотивы, приведено на рис. 2.84. При взаимодействии комплексов $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$

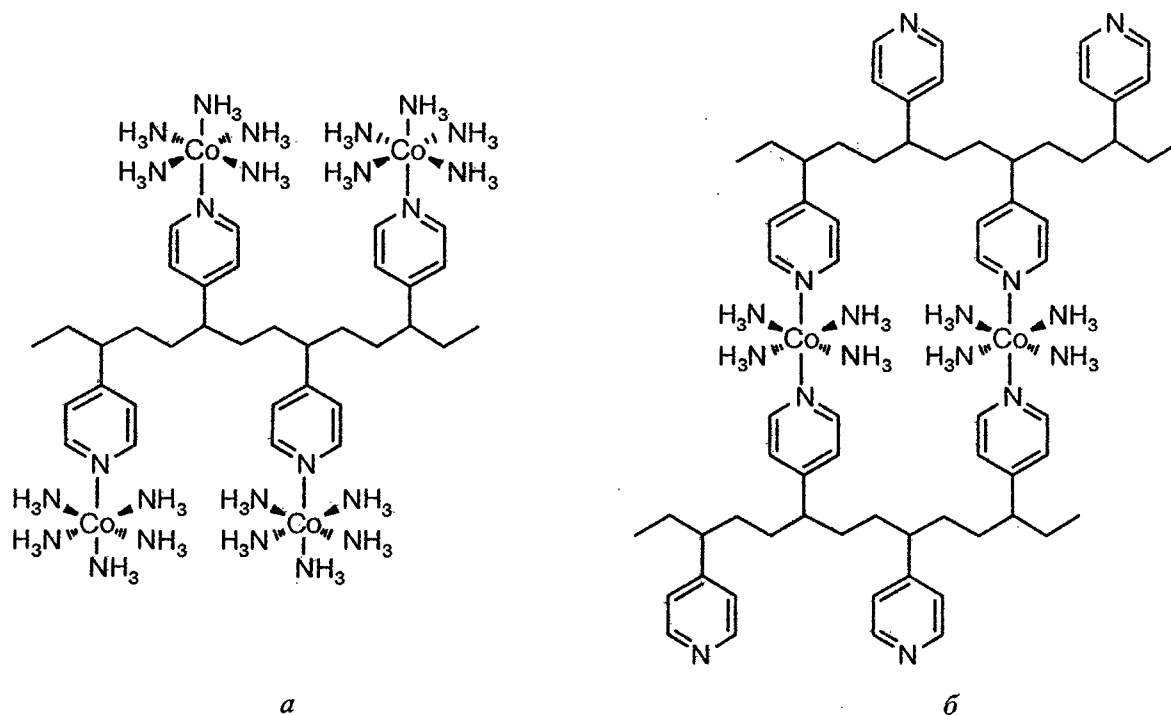


Рис. 2.82. Строение комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]$ с полимерным лигандом полиэтилен-пиридином (*a*) и координационных полимеров $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]$ с этим же лигандом (*b*)

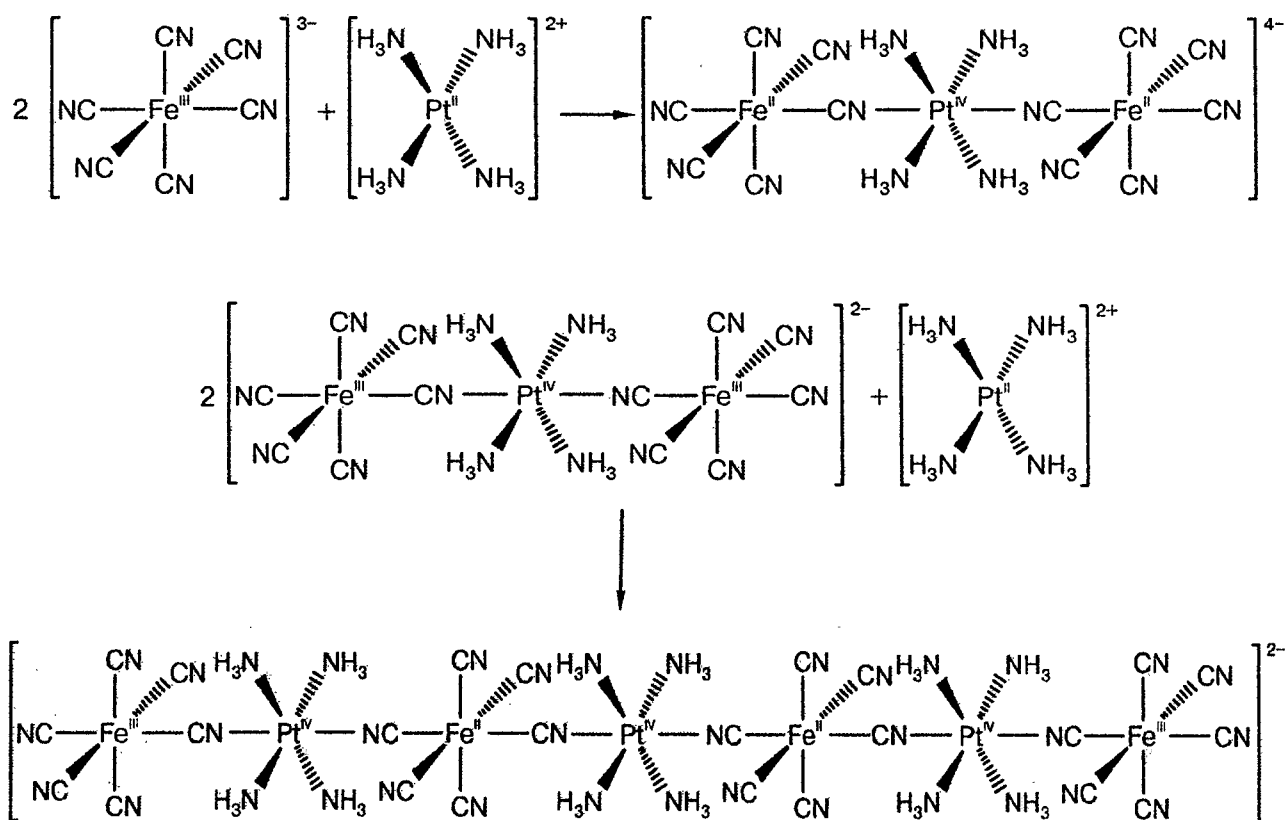


Рис. 2.83. Схема синтеза координационных полимеров с цианидными мостиками

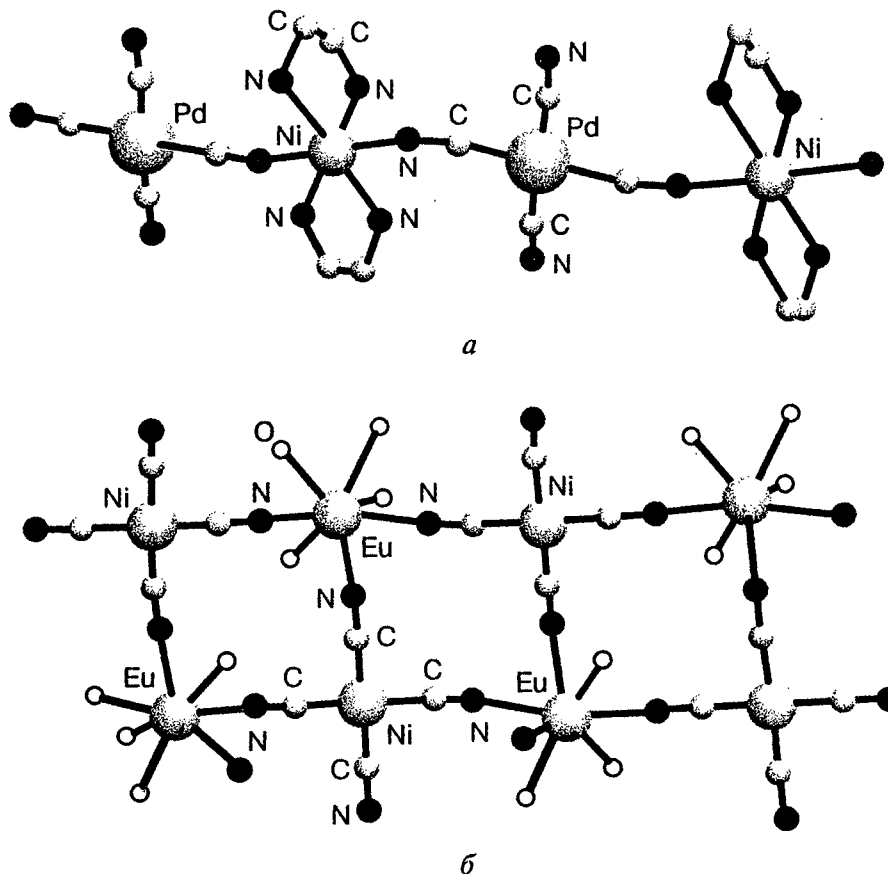


Рис. 2.84. Пространственное строение координационных полимеров:

a — $\{Ni(en)_2Pd(CN)_4\}_n$, тип *лестница*; *б* — $\{Eu(dmf)_4Ni(CN)_4\}_n$, тип *сетка*

и $[Pd(CN)_4]^{2-}$ образуется линейный полимер типа *лестница*. Полимер такого же типа образуется при замене $[Pd(CN)_4]^{2-}$ на $[Pt(CN)_4]^{2-}$. При взаимодействии комплексов $[Ni(en)_2Cl_2]$ и $[Eu(dmf)_4(CN)_2]$ образуется разветвленный полимер типа *сетка*.

Примеры строения координационных полимеров с цианидными мостиками, в которых комплексы металла с макроциклическими лигандами — фталоцианином (Рс) или тетрабенопорфирином (ТБР) — связываются цианид-ионами, приведены на рис. 2.85. Макроциклические лиганды расположены в плоскостях, перпендикулярных направлению цепи.

Комплексы подобного пространственного строения синтезированы также с применением органических мостиковых лигандов. Пространственное строение полимерной цепи $[PcRuL]_n$, где $L = 4,4'$ -бипиридин, пиазин, триазин, тетразин и др., приведено на рис. 2.86.

Новый прием дизайна соединений типа хозяин—гость с использованием координационных полимеров применен исследователями Токийского университета. Дизайн основан на структурировании линейных координационных полимеров за счет межмолекулярных взаимодействий. Для этого в координационную сферу мономеров — комплексов дитиоцианатов металлов, образующих линейные полимеры с тиоцианатными мостиками, вводили лиганды, связывающие полимерные цепи с образованием сетки. Связывание в сетку осуществлялось с помощью водородных связей между лигандами (рис. 2.87). В качестве сеткообразующих лигандов была выбрана изоникотиновая кислота. В качестве

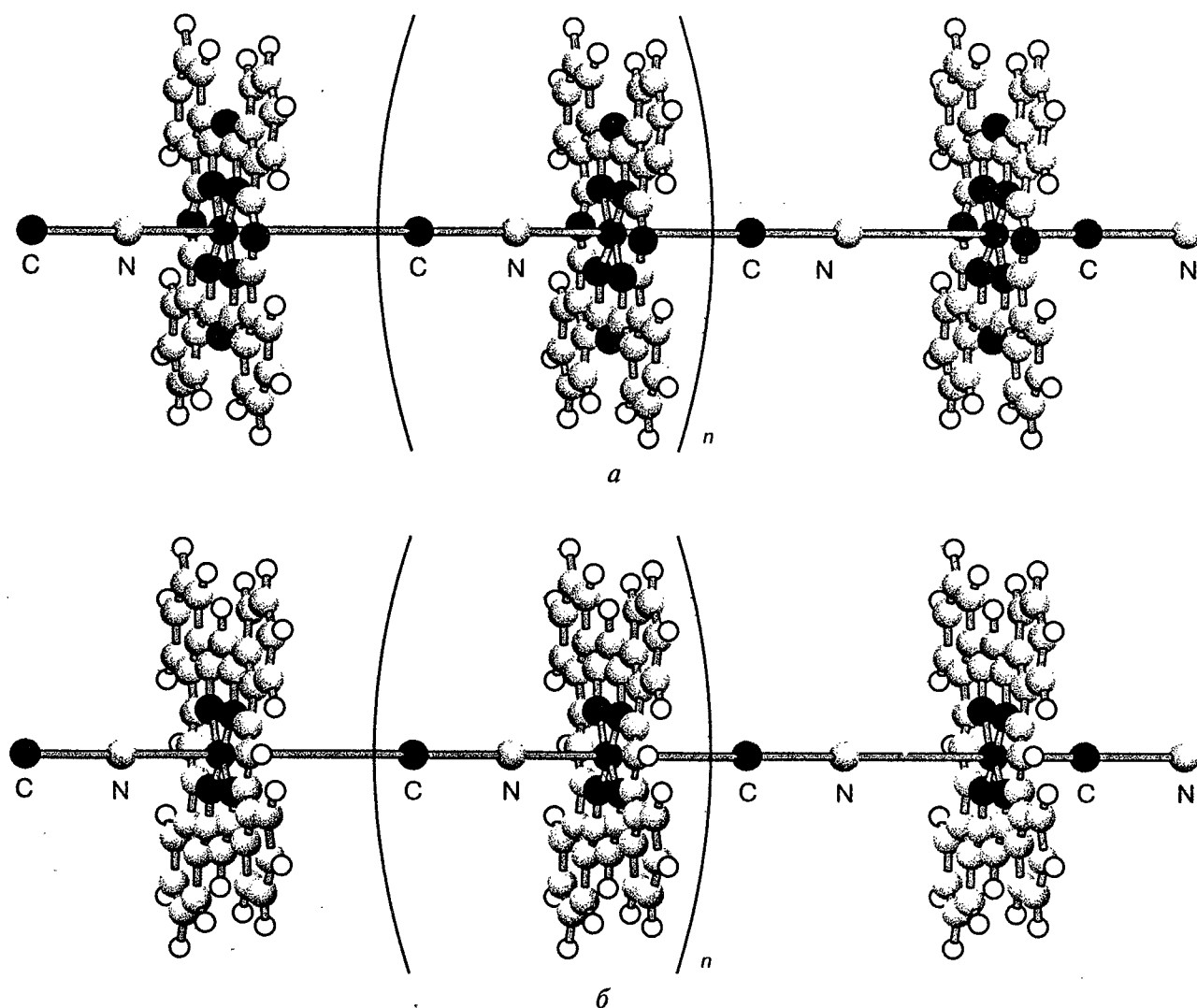


Рис. 2.85. Пространственное строение координационных полимеров:
 а — $\{PcM(CN)\}_n$; б — $\{[TBP]M(CN)\}_n$; M = Co, Rh

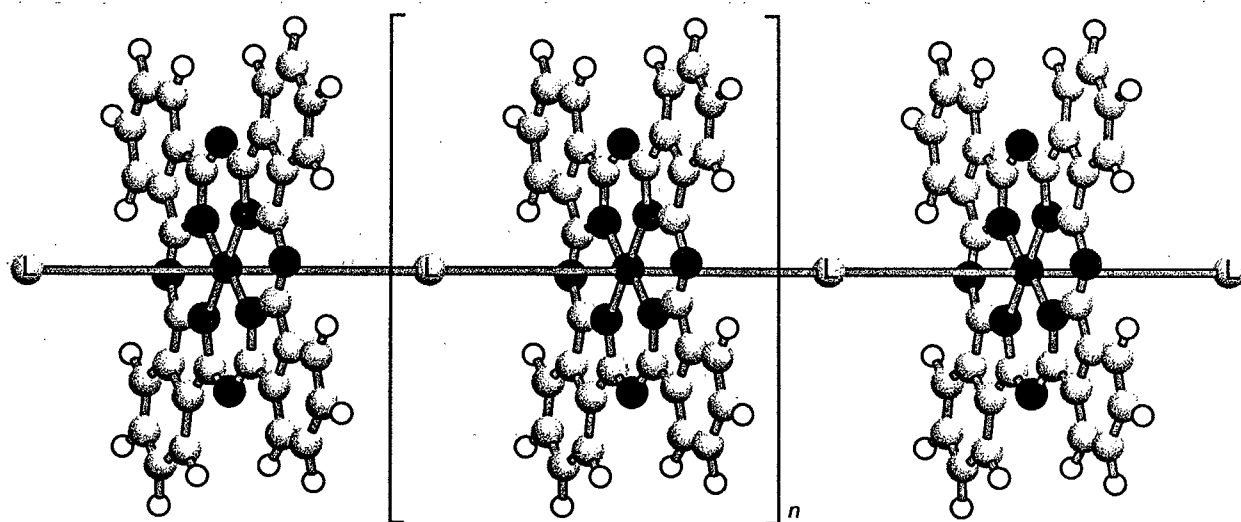
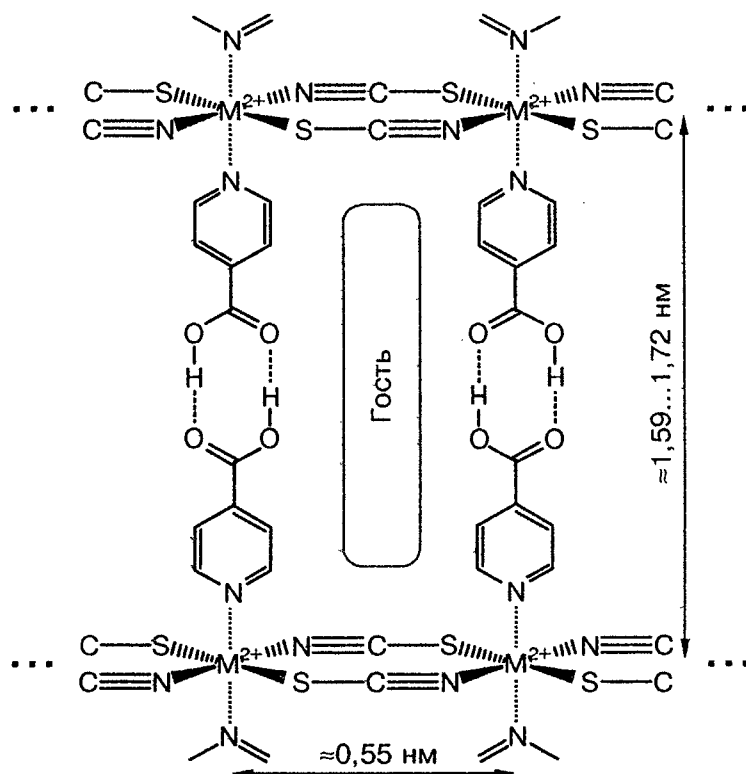


Рис. 2.86. Пространственное строение координационного полимера $[PcRuL]_n$

Рис. 2.87. Схема строения фрагмента сетки координационного полимера $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{isoH})_2] \cdot 1/2 \text{G}$: isoH — изоникотиновая кислота, G — молекула-гость



комплексов, образующих двухцепочечные линейные полимеры испытаны дитиоцианаты: $[\text{M}(\text{NCS})_2]$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Cd}$.

С учетом формы полости испытаны (как возможные гости) разные ароматические соединения: антрацен, нафталин, пирен, бифенил, стирол, азобензол.

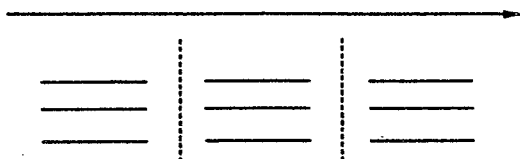
2.5.6. Жидкие кристаллы

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

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



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



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

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

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

Рассмотрим примеры металломезогенов разного состава и строения.

Британские исследователи синтезировали бифильные лиганды, полярная часть которых состояла из тиокраун-эфиров, а неполярная часть образовывалась алкильными радикалами гексилем или октилом эфирных групп *n*-гидроксibenзойной кислоты (рис. 2.88).

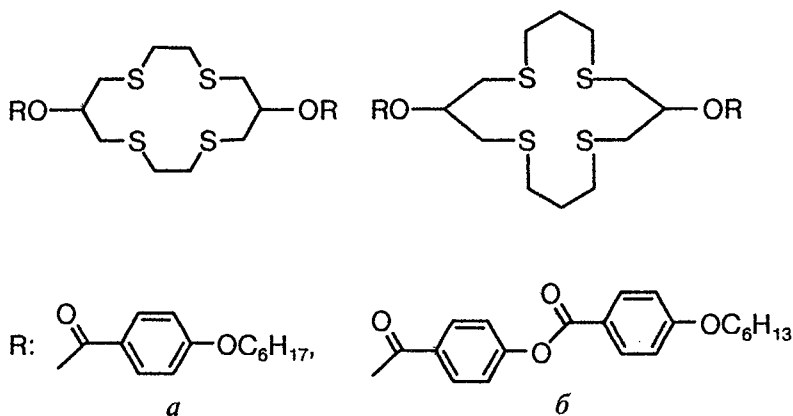


Рис. 2.88. Бифильные лиганды:

a — $(\text{RO})_2[14]\text{aneS}_4$; *б* — $(\text{RO})_2[16]\text{aneS}_4$

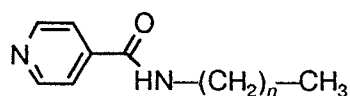
При взаимодействии комплекса $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$ в смешанном растворителе $\text{MeCN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ с эквимольными количествами этих лигандов и перекристаллизации из смеси $\text{MeCN}-\text{Et}_2\text{O}$ образуются желтые кристаллические вещества: $[\text{Pd}\{(\text{RO})_2[14]\text{aneS}_4\}](\text{BF}_4)_2$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

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

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

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

Идея дизайна термотропных жидкокристаллических веществ, исходя из одноцепочечных линейных координационных полимеров, была проверена американскими химиками. Соединение $[CuBr_2(py)_2]_n$ является полимером, в котором образование цепи обусловлено мостиковыми функциями брома (рис. 2.89). Для придания этому соединению свойств жидкокристаллических веществ авторы вместо пиридина использовали в качестве лиганда алкиламида изоникотиновой кислоты:



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

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

Используя разные производные изоникотиновой кислоты, авторы показали, что на образование и температурный диапазон существования мезофаз сильно влияет возможность образования межлигандных водородных связей (рис. 2.90). Кроме того оказалось, что межлигандные водородные связи оказывают суще-

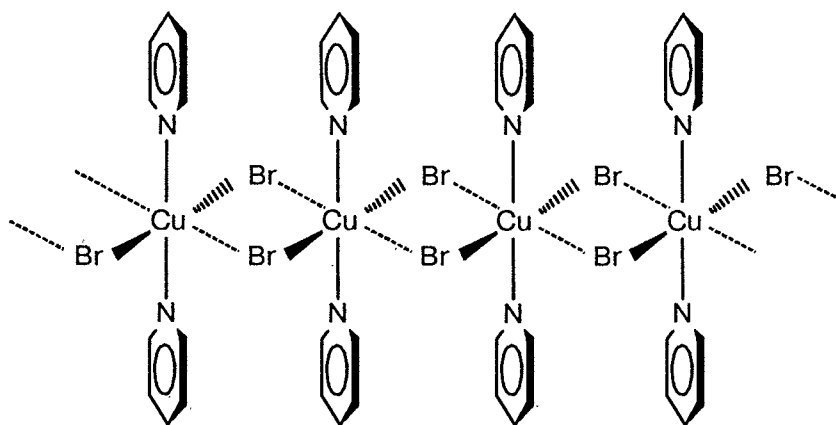


Рис. 2.89. Структура координационного полимера $[CuBr_2(py)_2]_n$

Рис. 2.90. Схематическое строение димерного звена координационного полимера $[\text{CuBr}_2(\text{Alk-iso-nicotinamide})_2]_n$ (iso-nicotinamide — *изо-никотинамид*)

ственное влияние и на свойства мостиковых связей $\text{Cu} \cdots \text{Br} \cdots \text{Cu}$, влияя, таким образом, непосредственно на свойства координационной сферы. В частности, от межлигандных взаимодействий и общего строения алкилизоникотиновых лигандов зависит, как показали исследования ЭПР и ИК-спектров, длина мостиковых связей и величина тетрагонального искажения координационного полиэдра меди.

Поэтому следует ожидать, что дизайн лигандов в подобных соединениях позволит направленно влиять на такие их свойства, как распределение спиновой плотности и магнетизм, оптические свойства, вероятность фотопереноса энергии возбуждения и др.

Японские химики исследовали жидкокристаллические свойства производных ферроцена (рис. 2.91). Эти соединения в зависимости от температуры и длины алкильной цепи образуют разные мезофазы. В частности, при разных температурах и $n = 5 \dots 12$ образуются либо нематическая, либо одна из смектических мезофаз (тип С). При $n = 11, 12$ образуется другая смектическая фаза (тип F).

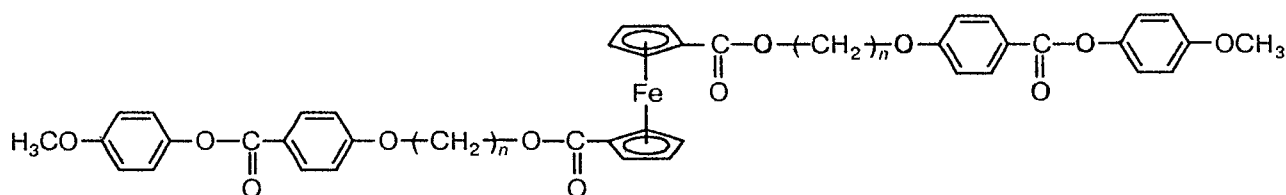
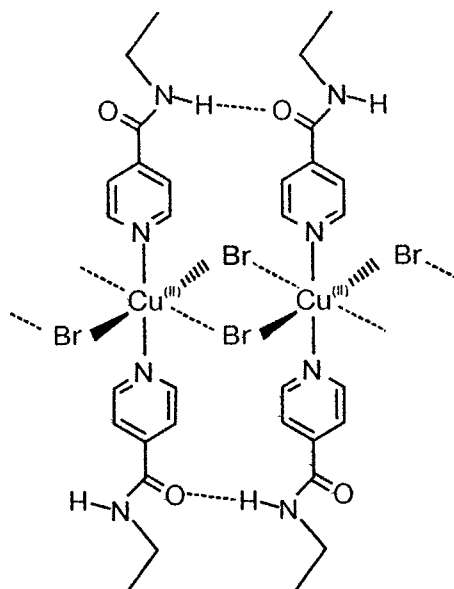


Рис. 2.91. Состав и строение производных ферроцена

Производные ферроцена отличаются от рассмотренных выше соединений тем, что неполярный фрагмент встроен в середину молекулы-мезогена. В кристаллическом состоянии это соединение имеет не S-форму, как показано на рис. 2.91, а U-образную форму, в которой боковые группы ферроцена вытянуты в одну сторону.

Металломезогены, образующие колончатые мезофазы, исследованы американскими химиками. Они синтезировали и изучили мезогенные свойства разнолигандных дикарбонил-β-дикетонатных комплексов родия и иридия (рис. 2.92).

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



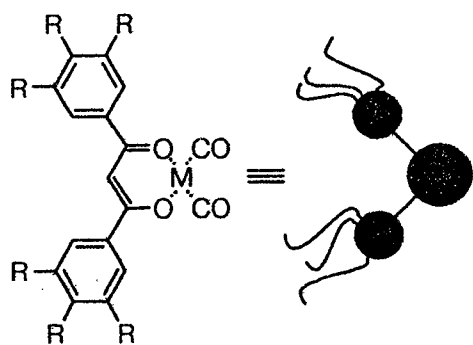
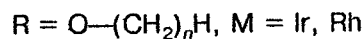
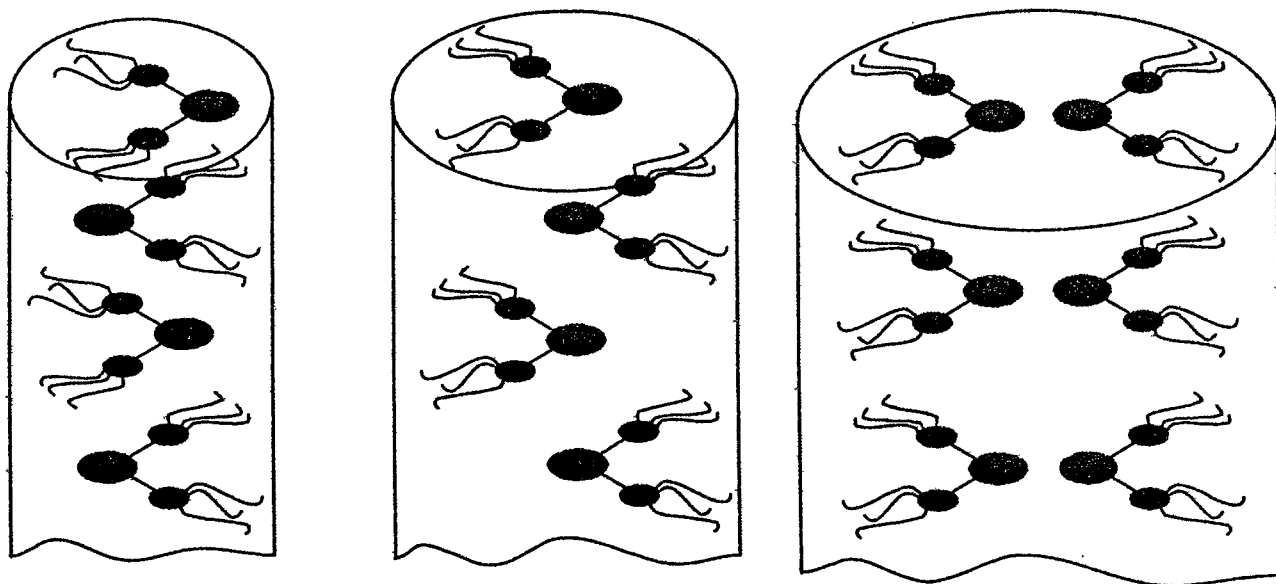


Рис. 2.92. Состав металломезогена (а) и схемы образования колончатой мезофазы при повышении температуры (б)



а



б

туры комплекса является дополнительным фактором дизайна жидкокристаллических веществ с заданными свойствами.

Обращают внимание низкие температуры образования и существования мезофаз: при $n = 6, 8, 10$ комплексы обоих металлов образуют мезофазы уже при температуре 0°C . При разных температурах упаковка молекул комплексов в мезофазе несколько изменяется. С повышением температуры плотность упаковки уменьшается (см. рис. 2.92, б).

Принципы дизайна координационных соединений, способных образовывать мезофазы, изучались французскими химиками на примере карбоксилатов дирутения — соединений с координирующим ядром, состоящим из двух связанных между собой атомов рутения с разными степенями окисления — Ru(II) и Ru(III) — рис. 2.93. Лигандами в соединении 1 являются четыре карбоксилатных аниона ($n = 6 \dots 18$) и анион додецилсульфата. Во втором соединении алкилацетатные лиганды заменены 3,4-диалкоксибензоатами ($n = 12, 15, 16$). В третьем соединении все лиганды — 3,4-диалкоксибензоаты ($n = 12, 15, 16$). Соединения 1 образуют колончатые мезофазы при температурах выше 150°C . Соединения 2 и 3 образуют такие же мезофазы при более низких температурах, а соединение 3 существует в жидкокристаллическом состоянии уже при комнатной температуре.

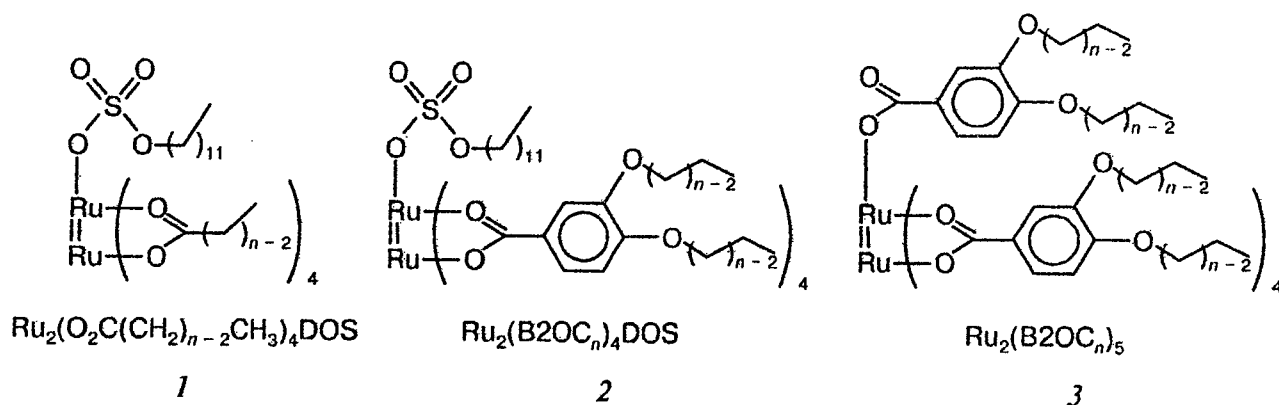


Рис. 2.93. Состав координационных соединений рутения:
 DOS — додецилсульфат-анион; B2OC_n — диалкоксибензоат

Согласно предложенной авторами модели, основным фактором, определяющим возможность образования и свойства гексагональной колончатой мезофазы, является плотность заполнения объема.

Образование простейшей колончатой структуры (рис. 2.94, *a*) происходит при наложении координационных сфер соединений. Стабилизация такой структуры осуществляется соединением двух столбцов (структура *б*). Важно, по мнению авторов, чтобы алкильные радикалы взаимно заполняли пустоты, существующие в структуре *a*. Дальнейшее объединение структур *a* и *б* в гексагональную структуру *в* происходит по такому же принципу. Структурные параметры l , h , D и соотношения между ними также приведены на рис. 2.94.

Таким образом, в классе изученных соединений авторам удалось сформулировать принципы дизайна металломезогенов с колончатыми мезофазами.

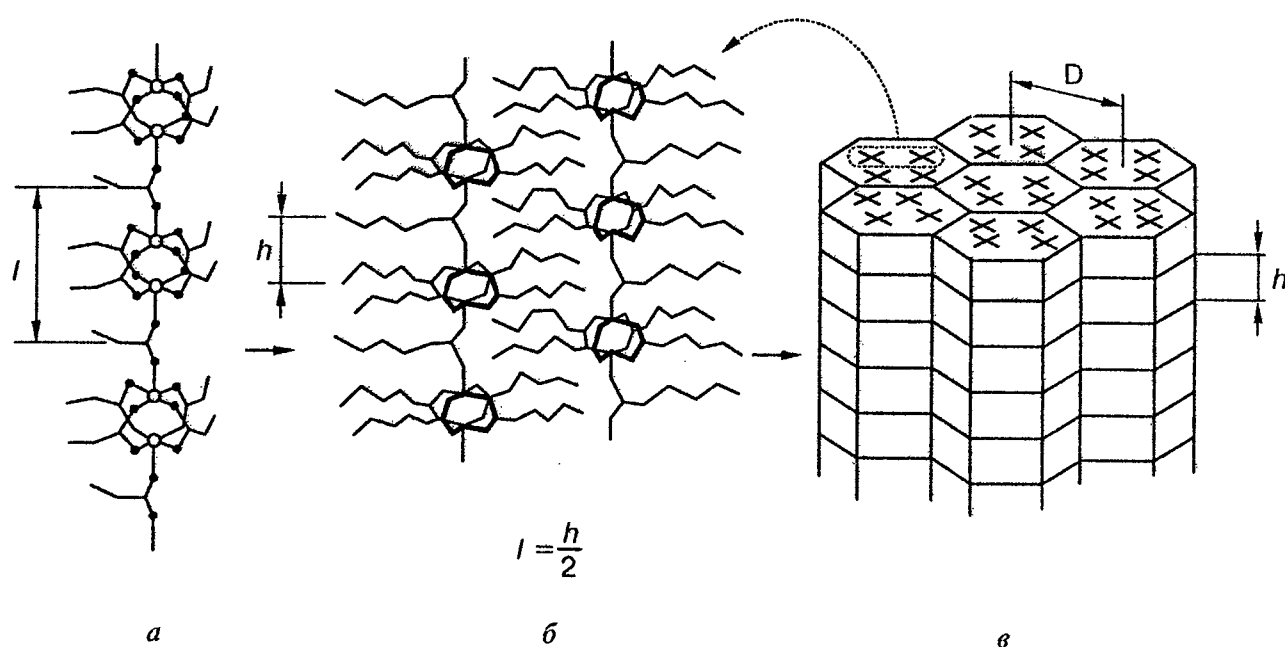


Рис. 2.94. Схема образования гексагональной колончатой мезофазы

2.5.7. Мономолекулярные и многослойные пленки

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

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

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

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

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

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

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

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

Реакции самосборки также успешно применяются для синтеза супрамолекулярных координационных соединений в виде мономолекулярных или многослойных пленок. Реакции самосборки проводят в этом случае на специально подобранных материалах—подкладках.

Один из методов синтеза многослойных пленок основан на постепенном нанесении на подложку одного молекулярного слоя за другим. При синтезе пленки, например, на алюминиевой подложке на первом этапе (рис. 2.95, а) можно использовать карбоновые кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ($n = 6 \dots 18$), додецил-сульфат, 3,4-диалкоксибензойные кислоты $\text{C}_6\text{H}_4((\text{CH}_2)_n\text{COOH})_2$ ($n = 12, 15, 16$) и др. Затем на нее наносится слой бифильного реагента (им могут быть те же карбоновые кислоты), который гидрофобной частью связывается с подложкой, оставляя гидрофильную комплексообразующую часть свободной (рис. 2.95, б). На третьей стадии гидрофильную пленку контактируют с раствором соли или комплекса металла. Последний, взаимодействуя с донорными группами закрепленных на подложке лигандов, переходит из раствора в пленку, образуя металлсодержащий слой (рис. 2.95, в). Затем пленку контактируют с раствором лиганда. При этом лиганд образует новый слой, присоединяясь к закреплен-

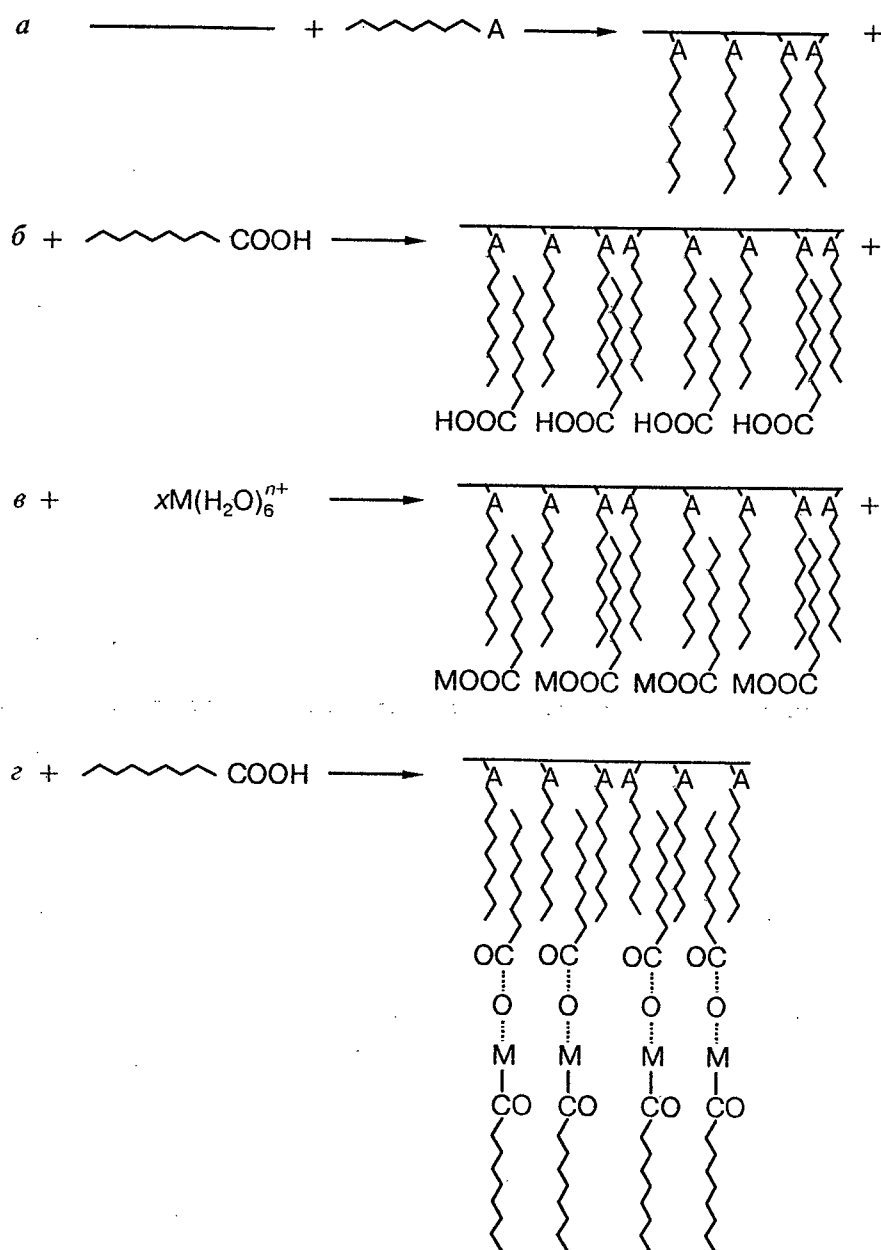


Рис. 2.95. Схема синтеза многослойной пленки координационного полимера

ным атомам металла (рис. 2.95, *г*) и т. д. В рассмотренном примере слои соединены координационной связью.

Для синтеза пленки на кремнеземе используют другие реакции.

Поскольку на поверхности кремнезема имеются гидроксильные группы, их используют для ковалентного связывания молекул наносимого слоя. Как и в предыдущем примере, синтез проводят в несколько стадий. Рассмотрим реакции образования цирконийалкилфосфатного слоя (рис. 2.96).

Сначала проводят реакцию присоединения молекул алкилфосфорной кислоты. Затем полученную пленку обрабатывают раствором соли циркония и после этого — раствором алкилдифосфоновой кислоты. Добавление алкилдифосфорной кислоты обеспечивает возможность наращивания толщины пленки за счет повторения реакций комплексообразования. Поверхность пленки в этом случае является гидрофильной и способной дальше связывать металлы или кислоты. Использование алкилфосфорной кислоты гидрофобизует поверхность и делает невозможным продолжение реакций комплексообразования.

Применение находят оба рассмотренных варианта.

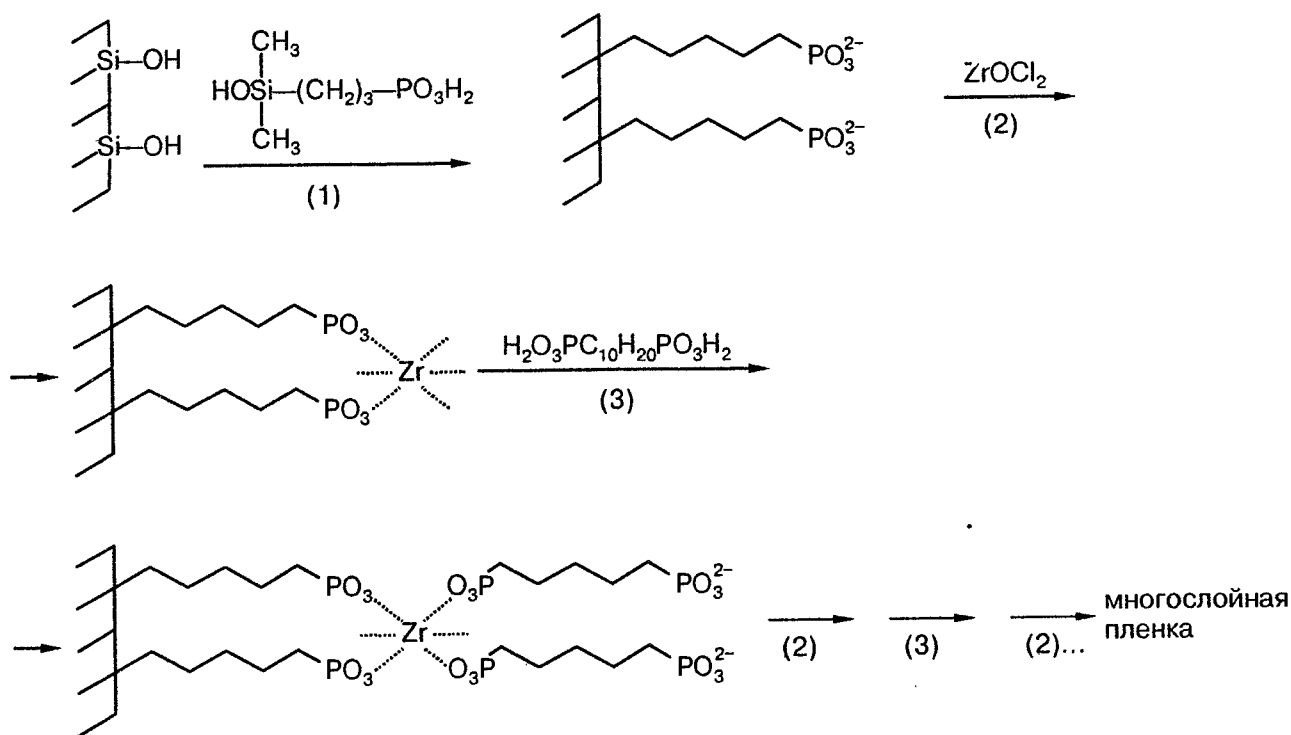


Рис. 2.96. Схема синтеза многослойной пленки фосфата циркония на поверхности кремнезема

В другом примере слои образуются по реакции самосборки, в которой участвуют лиганды, состоящие из β, δ -дизамещенного порфиринового макроцикла и ионов палладия. Боковыми заместителями в порфирине являются пиридин (лиганд обозначается TPyP , рис. 2.97) или карбоновая кислота (лиганд обозначается TCPP). Для образования первого слоя на подложку наносятся растворы соли палладия и лиганда TPyP в эквимольных соотношениях. В результате реакции самосборки на подкладке образуется мономолекулярный слой, состоящий из координационного полимера PdTPyP .

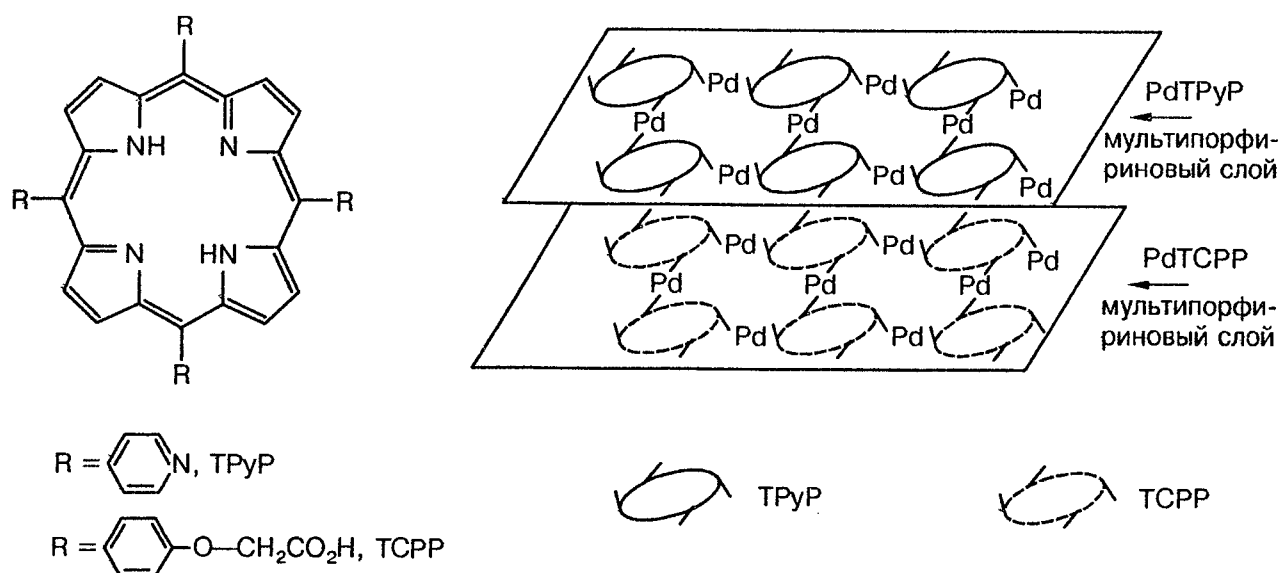


Рис. 2.97. Структура слоев, образованных полимерными координационными соединениями PdTPyP и PdTCPP

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

2.5.8. Координационные соединения на поверхности твердых тел

Существует очень много природных и синтетических материалов с высоко-развитой поверхностью, содержащих на поверхности функциональные группы с разными донорными атомами. Интенсивно исследуются реакции комплексообразования и свойства комплексов на поверхности таких веществ.

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

Новое направление в материаловедении — *функциональные материалы*, возникшее на стыке разных разделов химии, содержит разные аспекты дизайна и синтеза материалов нового поколения, предназначенных для решения современных задач науки и техники. Среди функциональных материалов значительное место занимают пористые материалы с функционализированными поверхностями. Цель функционализации — создать на поверхности пор функциональные группы, способные селективно образовывать комплексы с металлами и органическими молекулами. Комплексы на поверхности твердого тела проявляют не такие свойства как в растворах или в кристаллическом состоянии и должны быть отдельно исследованы.

Ниже приведены некоторые типы пористых материалов и их краткая характеристика:

Тип материала	Характеристика
Органические полимеры	Зернистые, волоконные и тканые материалы на основе полистирола или других полимеров. Ароматические ядра полимерных молекул содержат кислотные или основные группы $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NR}_3^+$. Широко используются как ионообменники
Материалы на основе SiO_2 с ковалентно связанными лигандами	Мелкодисперсные силикагели, высокодисперсные кремнеземы, аэросил, с зернами размером 5...50 нм с ковалентно связанными (привитыми) моно- и полидентатными лигандами
Пористые материалы с импрегнированными лигандами	Органические и неорганические зернистые пористые материалы с адсорбированными на поверхности пор лигандами; материалы с импрегнированными в стенках трубчатых волокон лигандами
Неорганические сорбенты	Зернистые материалы на основе цеолитов, окислов металлов, глины

Разработаны методы изменения химической природы поверхности — химической модификации. Химическую модификацию поверхности твердого тела осуществляют разными способами. Комплексы можно создать на поверхности с помощью адсорбции, ионного обмена или прививки, сопровождаемой образованием ковалентных связей. Последний метод наиболее существенно изменяет природу поверхности твердого тела, а материалы, полученные таким способом, наиболее устойчивы.

Схема химической модификации поверхности диоксида кремния с целью ковалентного закрепления аминогрупп приведена на рис. 2.98.

Реакция окисления целлюлозы диоксидом азота — пример модификации поверхности органического вещества. При этом получается материал с комплексообразующей карбоксильной группой (рис. 2.99).

Часто реакции синтеза лигандов на поверхности являются многоступенчатыми. Например, ковалентно закрепленную на кремнеземе аминотиметиленди-карбоновую кислоту, получают в две стадии:

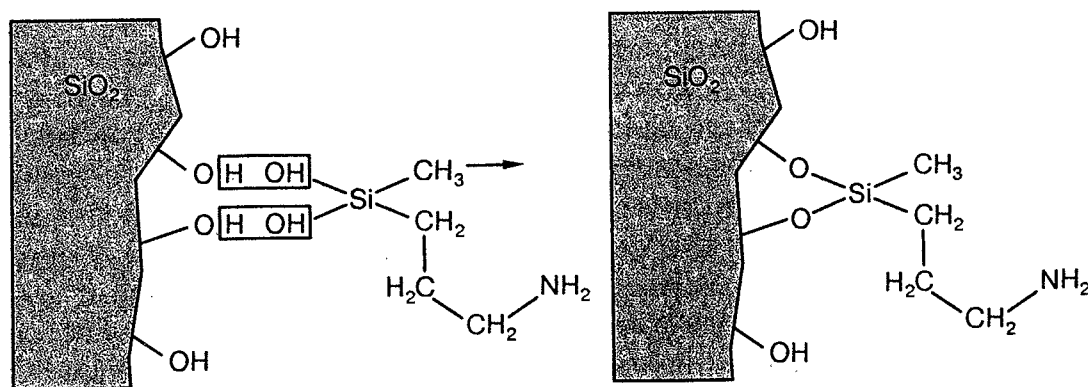
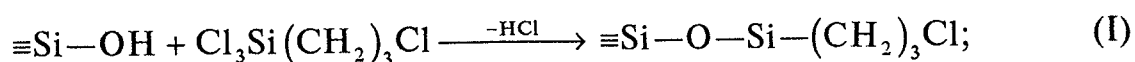


Рис. 2.98. Схема реакции прививки аминных групп на силикагеле

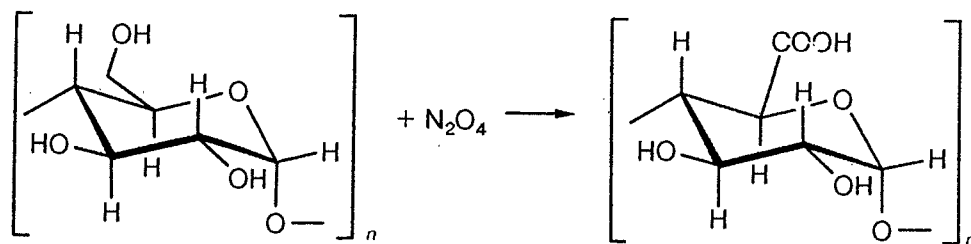
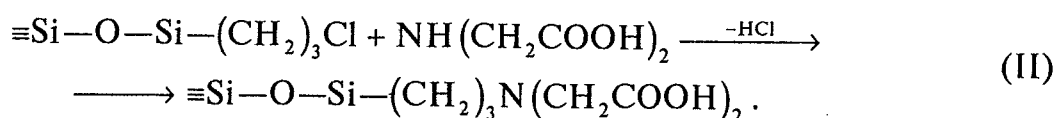


Рис. 2.99. Схема окисления целлюлозы диоксидом азота



Примеры закрепленных на поверхности комплексообразующих соединений и области их применения приведены в табл. 2.4.

Синтез комплексов на поверхности кремнезема можно осуществить разными способами.

Сорбенты на основе кремнезема содержат на поверхности гидроксильные (силанольные) группы, которые могут связывать металлы. Поэтому простейший способ закрепления комплексов на поверхности кремнезема — это непосредственное взаимодействие комплексов с поверхностными гидроксильными группами.

Например, при смешивании кремнезема с раствором соли меди, содержащем избыток аммиака, аммиачный комплекс меди взаимодействует с силанольными группами с образованием иммобилизованного комплекса (рис. 2.100).

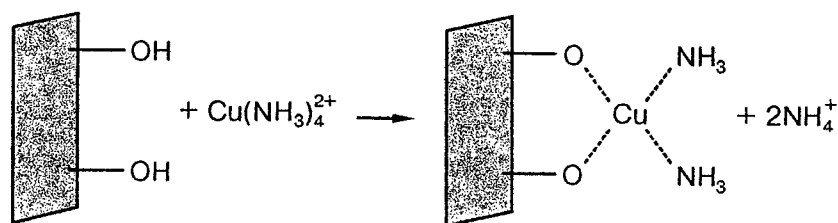


Рис. 2.100. Схема синтеза иммобилизованного комплекса меди

Чаще всего синтез комплексов проводят на поверхности, предварительно модифицированной органическими лигандами с необходимыми функциональными группами. Например, карбонилы родия образуют устойчивые разнолигандные карбонилфосфиновые комплексы (рис. 2.101).

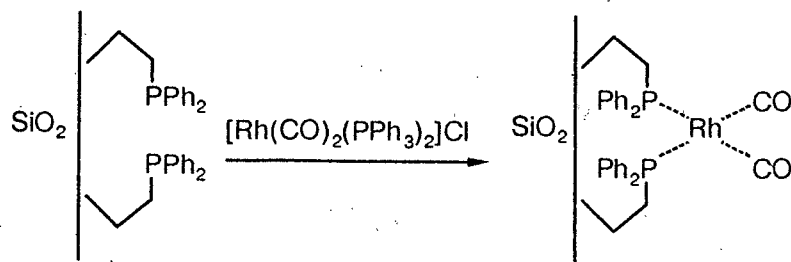
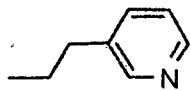
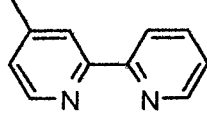
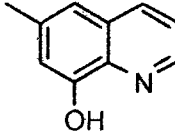
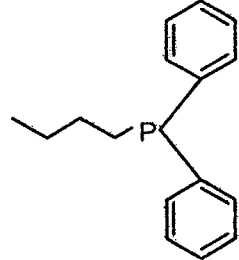
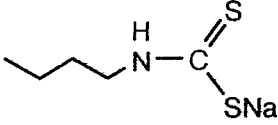
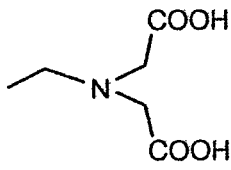
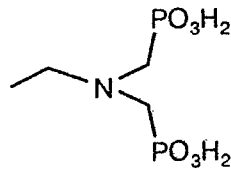


Рис. 2.101. Схема синтеза комплекса родия на поверхности функционализированного кремнезема

Таблица 2.4. Примеры ковалентно закрепленных лигандов

Закрепленный лиганд	Гомогенный аналог	Применение
$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	Пропиламин	Лигандообменная хроматография
$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	Этилендиамин	Адсорбция металлов
	Пиридин	Катализ
	2,2'-Бипиридин	Катализ, химические сенсоры
	8-Гидроксихинолин	Высококачественная очистка воды от токсичных металлов
	Дифенилалкилфосфин	Катализ
	Алкилдитиокарбамат	Концентрирование тяжелых металлов
	Аминодиуксусная кислота	Хроматография металлов
	Аминоди(метилен-фосфоновая) кислота	Биохроматография, разделение лантаноидов

Привитые на поверхности лиганды могут участвовать в реакциях темплатного синтеза комплексов. Например, привитый β -дикетон может взаимодействовать с катионом бис(этилендиамин)никеля(II) с прохождением реакций конденсации и образованием комплекса с основанием Шиффа (рис. 2.102).

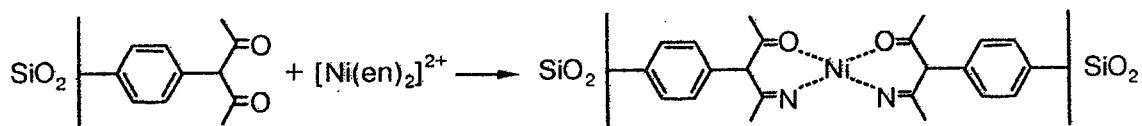


Рис. 2.102. Схема темплатного синтеза комплекса никеля на поверхности функционализированного кремнезема

Иммобилизировать можно и комплекс. Для этого лиганд должен иметь возможность связываться с закрепленными на поверхности молекулами. Например, иммобилизация ацетилацетонатов металлов происходит без разрушения комплексов с применением реакции, приведенной на рис. 2.103.

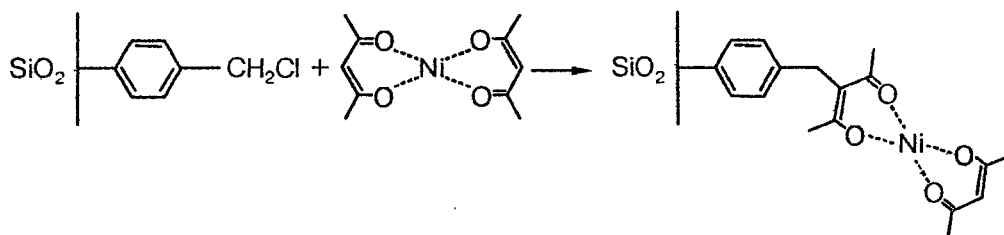


Рис. 2.103. Схема иммобилизации ацетилацетоната никеля на поверхности функционализированного кремнезема

Много усилий затрачено на дизайн и синтез сорбентов для селективного извлечения токсичных элементов и соединений из питьевой и природных вод или промышленных стоков.

Известно, что тяжелые металлы, в частности, такие сильно токсичные элементы, как ртуть, кадмий, свинец, имеют большое сродство к лигандам, в которых донорными являются атомы серы.

Состав кремнезема, модифицированного дитиоацетатом, схематически показан на рис. 2.104. Модификацию силикагеля проводят в две стадии. Сначала кремнезем обрабатывают 3-аминопропилтриметоксисиланом и получают аминосиликагель. На втором этапе этот продукт подвергают действию хлорангидридов производных уксусной кислоты — α, α' -[(*para*-замещенными бензелиден) дитио]диацетилхлоридами.

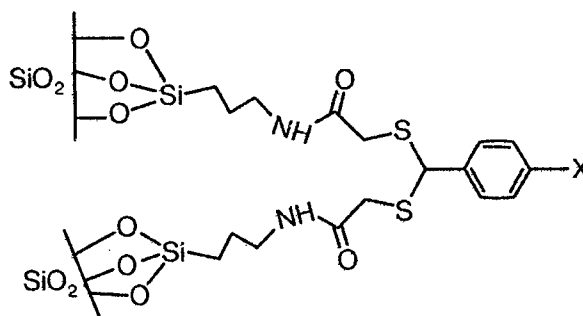


Рис. 2.104. Формула дитиоацетата, иммобилизованного на поверхности кремнезема

Испытания извлечения из воды наногаммовых количеств ртути в присутствии 100...1000-кратных избытков Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) показали достаточную селективность привитых на поверхности силикагеля производных дитиоацетата и их пригодность для извлечения ртути из природных вод.

Формулы сорбентов с привитыми дитиокарбаматными группами схематично показаны на рис. 2.105. Функционализация сорбентов состоит из двух этапов. Сначала синтезируют алкиламинокремнезем. На втором этапе на аминокремнезем действуют сероуглеродом и получают конечные продукты.

При использовании дитиокарбаматных производных, как и при применении дитиоацетатов, основным конкурирующим по способности сорбироваться элементом после ртути является медь. При больших избытках меди она также частично сорбируется вместе со ртутью.

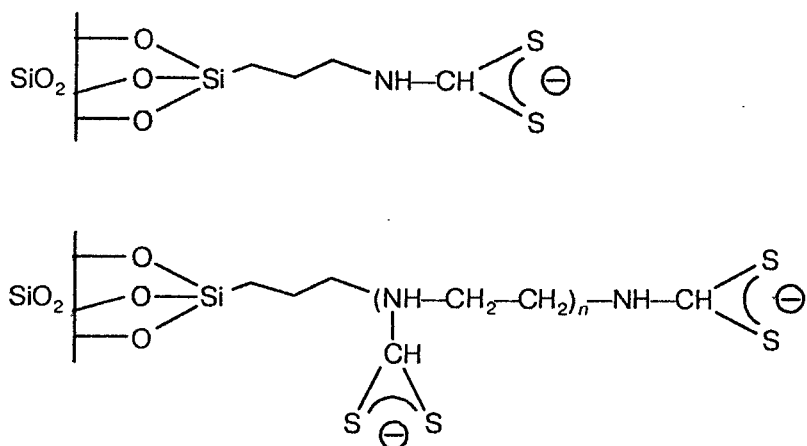
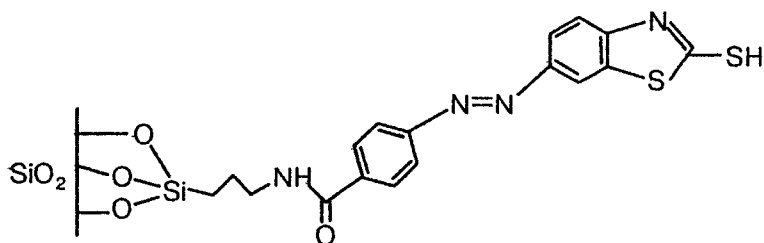


Рис. 2.105. Состав дитиокарбаматных производных кремнезема

Производные меркаптобензтиазола часто используются как аналитические реагенты на тяжелые металлы. Поэтому понятной является попытка синтезировать сорбенты с привитыми меркаптобензтиазольными группами. Формула одного из таких исследованных сорбентов приведена на рис. 2.106.

Рис. 2.106. Формула привитого к кремнезему соединения, содержащего меркаптобензтиазольную группу



Величины сорбции этим сорбентом разных металлов из водных растворов при разных значениях pH приведены на рис. 2.107. Видно, что при pH 0 извлечение ртути составляет более 90 %, а другие элементы практически не сорбируются. Сорбент был успешно испытан для селективного извлечения и последующего определения ртути в поверхностных водах и грунтах.

Широкое применение получили материалы на основе пористых кремнезёмов, функционализированных каталитически активными комплексами.

Рассмотрим схемы синтеза модифицированных металлофталоцианинами кремнезёмов, являющихся перспективными катализаторами в реакциях селективного окисления ароматических соединений.

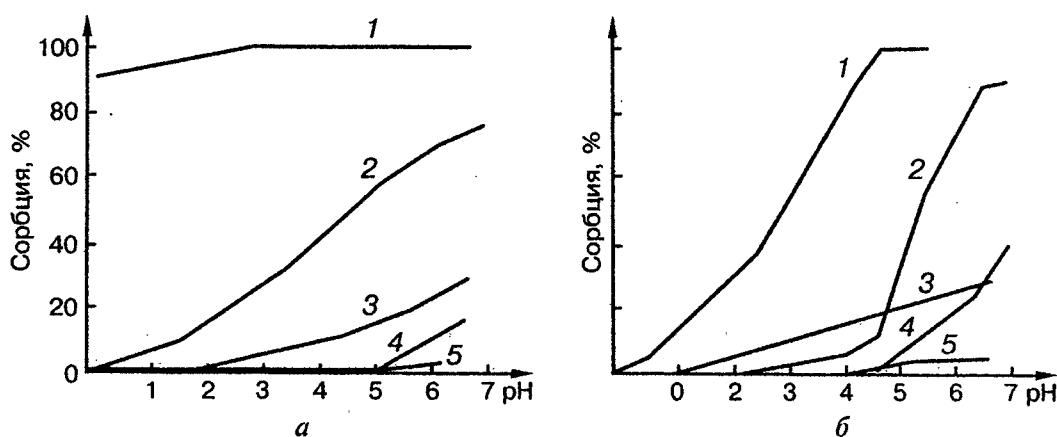


Рис. 2.107. Зависимость сорбции элементов от pH:

a: 1 — Hg(II); 2 — Cu(II); 3 — Pb(II); 4 — Cd(II); 5 — Ni(II); б: 1 — Fe(III); 2 — Zn(II); 3 — Mn(II); 4 — Cr(III); 5 — Co(II)

Один из методов ковалентного связывания металлофталоцианинов с кремнеземом состоит в использовании сульфохлоридных производных этих соединений, способных реагировать с аминогруппами 3-аминопропилпроизводных кремнезема (рис. 2.108). Как видно из приведенной схемы, ковалентно связанный металлофталоцианин может находиться в мономерной или димерной формах.

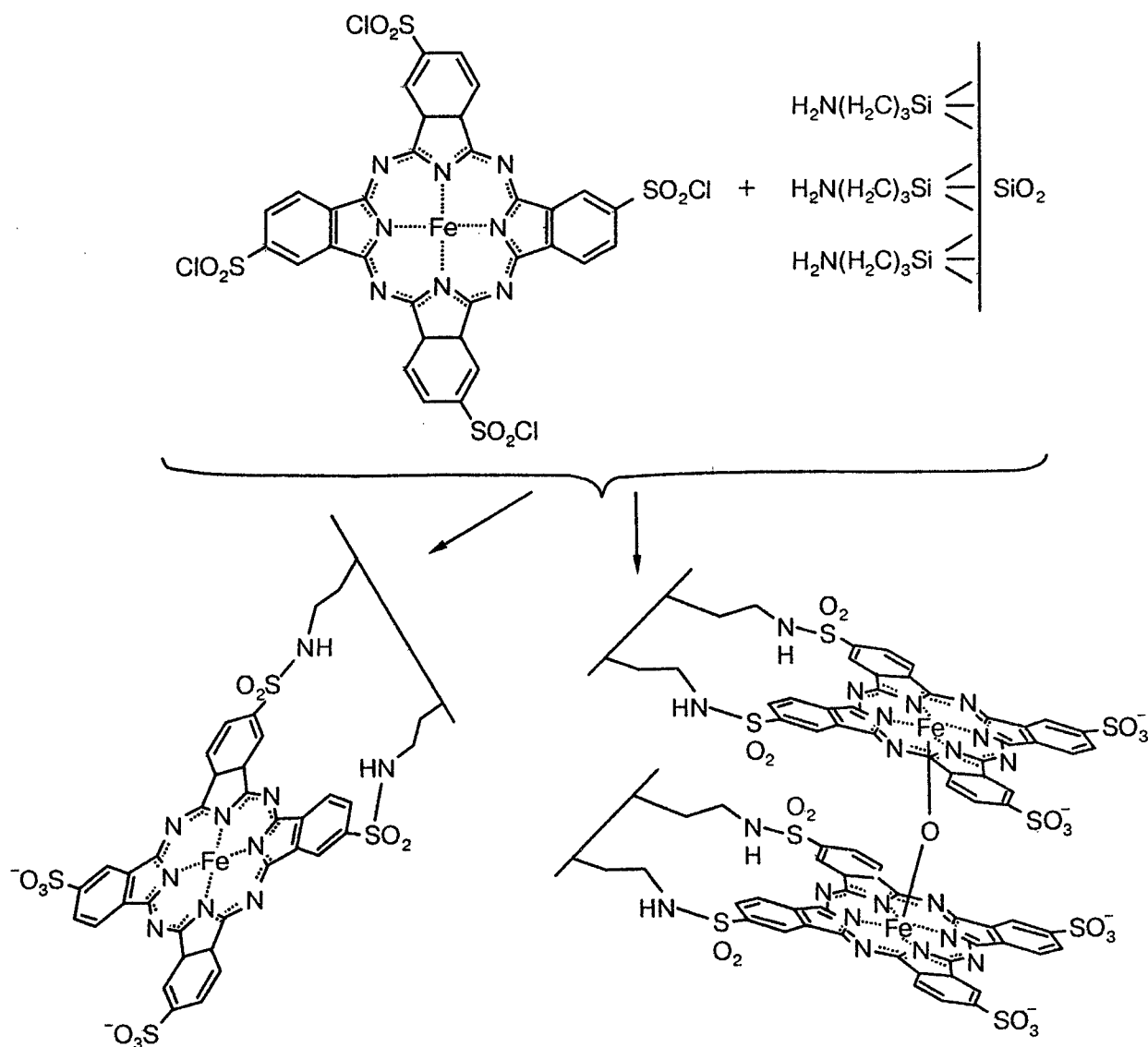


Рис. 2.108. Схема иммобилизации фталоцианинового комплекса железа на поверхности аминокремнезема

В другом методе в качестве исходных веществ использованы аминопроизводные металлофталоцианинов и 3-хлорпропилпроизводные кремнезема (рис. 2.109).

Состав синтонов — производных порфирина, сконструированных для синтеза функционализированных кремнезёмов, приведен на рис. 2.110.

Распространенный метод изучения состава и устойчивости комплексов на поверхности — это измерение и исследование формы изотерм адсорбции.

Изотермы адсорбции хлоридов палладия и меди на 3-аминопропилкремнеземе из органических растворителей — диметилформамида и ацетонитрила, приведе-

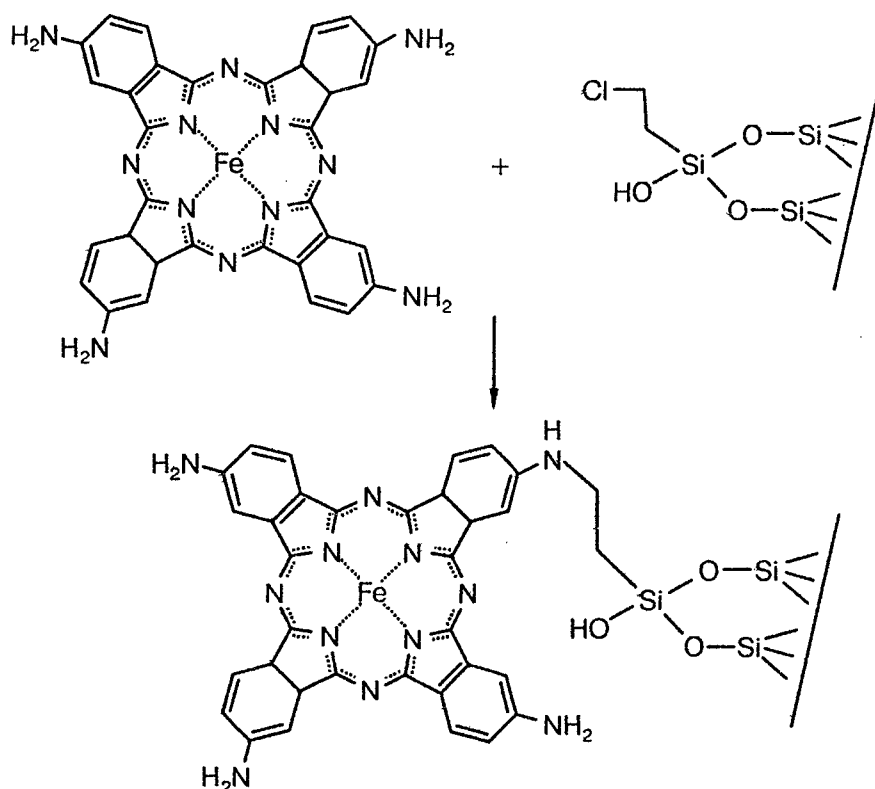


Рис. 2.109. Схема иммобилизации аминфталоцианинового комплекса железа на поверхности 3-хлорпропилкремнезема

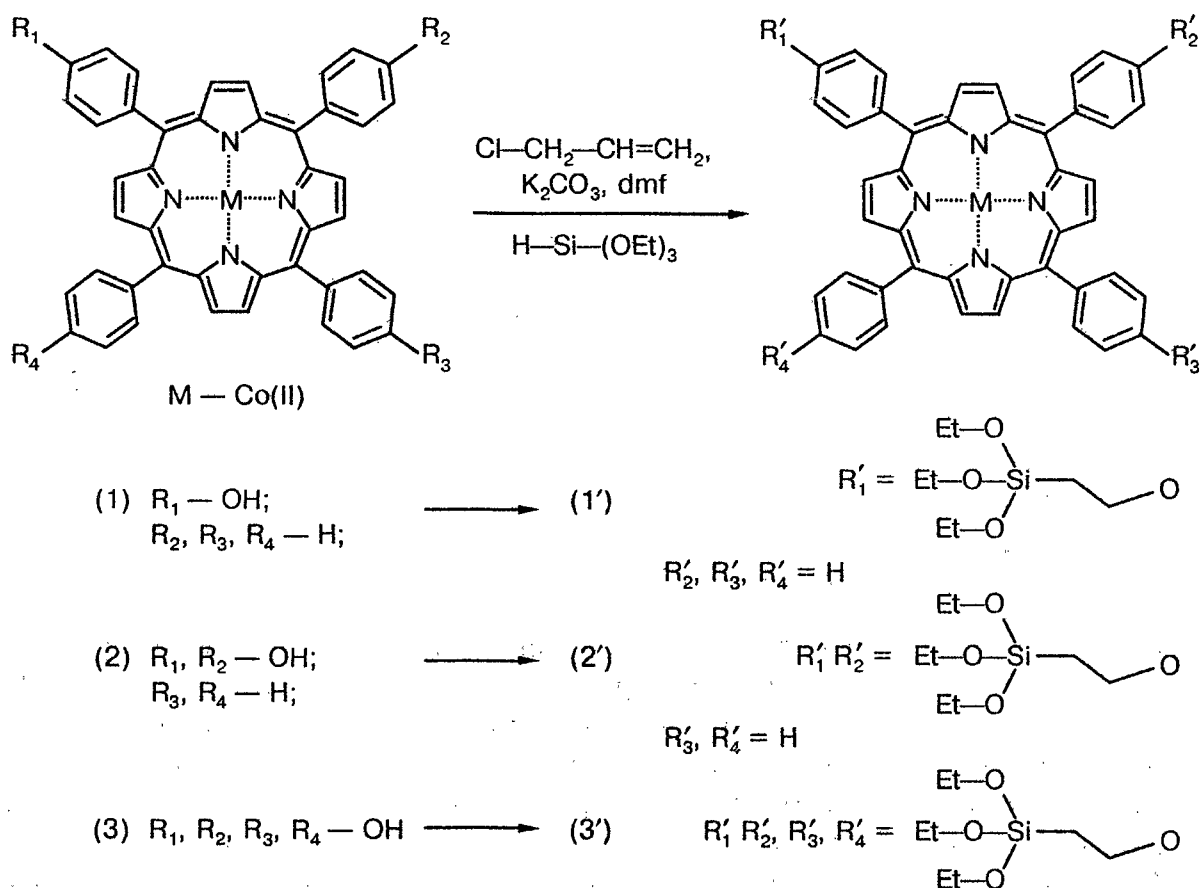


Рис. 2.110. Схема синтеза моно-, ди- тетрасиланпроизводных порфиринов Co(II)

Рис. 2.111. Изотермы адсорбции хлоридов меди и палладия на аминопропилкремнеземе:

1 — PdCl_2 в ацетонитриле; 2 — PdCl_2 в диметилформамиде; 3 — CuCl_2 в диметилформамиде

ны на рис. 2.111, где C_M обозначена общая концентрация металла; $[M]$ — концентрация адсорбированного металла; C_L — концентрация закрепленных на сорбенте лигандов.

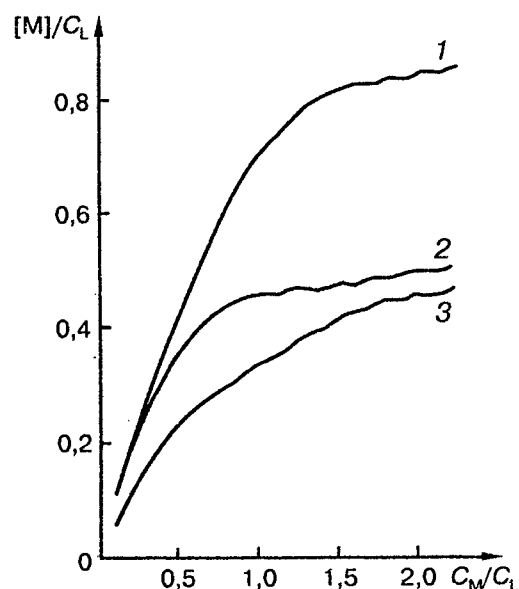
Как видим, хлорид палладия адсорбируется из диметилформамидного раствора только до соотношения концентраций адсорбированный металл $[M]$: закрепленный лиганд $C_L \approx 0,5$. Это свидетельствует об образовании комплексов на поверхности состава PdL_2 . В то же время адсорбция из ацетонитрила происходит вплоть до соотношения $[M]/C_L = 1$, что означает образование на поверхности комплекса с эквимольным соотношением металла и лиганда. Сопоставив изотермы адсорбции хлоридов палладия и меди, можно сделать вывод, что ионы палладия поглощаются полнее. Это, по-видимому, происходит потому, что устойчивость комплексов палладия с аминогруппами сорбента больше, чем комплексов меди.

Приведенные изотермы одновременно показывают трудности их применения для интерпретации состава комплексов. Изотерму сорбции палладия из диметилформамида приближенно можно разделить на два участка: участок роста экстракции и участок насыщения. Точка, разделяющая эти участки, приближенно равна абсциссе $[M]/C_L \approx 0,5$. Еще труднее выбрать такую точку в изотерме сорбции палладия из ацетонитрила. Практически нельзя этого сделать для изотермы сорбции меди.

Физико-химические процессы, определяющие вид изотерм адсорбции, могут быть сложными: образование адсорбатов разного состава, образование как моно-, так и полисоев адсорбированных веществ, взаимодействие адсорбатов между собой и др. Эти процессы зависят от строения и состава сорбента, относительных и абсолютных концентраций сорбирующихся веществ в растворе, кислотности раствора, устойчивости комплексов на поверхности и др. Поэтому математическое моделирование адсорбционных процессов с участием реакций комплексообразования на поверхности является сложным и не всегда приводящим к однозначным выводам.

Часто состав комплексов на поверхности стараются определить независимыми физическими или физико-химическими методами. Например, положение максимума $d-d$ -полосы в электронных спектрах зависит от состава комплекса. С помощью диффузного отражения комплексов хлорида палладия с аминогруппами аминопропилкремнезема, удалось установить существование комплексов $[\text{PdL}_3\text{Cl}]^+$ и $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ на поверхности. В некоторых случаях равновесие реакций комплексообразования можно исследовать с помощью ИК-спектроскопии, измеряя соотношение интенсивностей характеристических полос, соответствующих поглощению связанных и не связанных в комплекс лигандов.

Для определения строения комплексов на поверхности часто используют электронную спектроскопию, ЭПР, магнетохимические методы и др.



Особенности процессов комплексообразования на поверхности

Прохождение химических реакций на поверхности имеет свои особенности.

Для многих кремнезёмов с ковалентно закрепленными лигандами установлено образование лишь комплексов состава $M:L = 1:2$ (рис. 2.112).

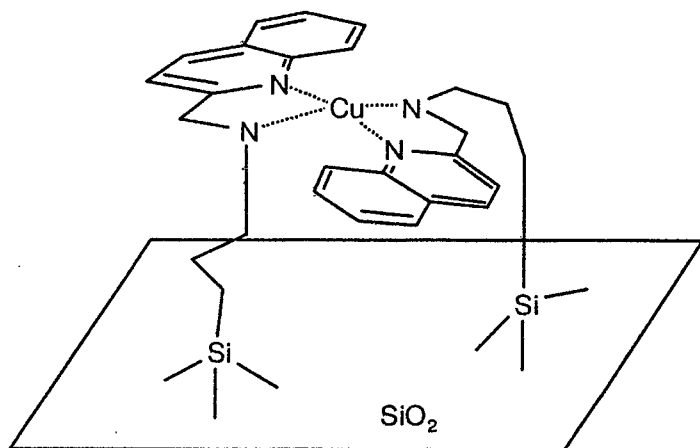


Рис. 2.112. Схема строения координационной сферы меди с привитым на поверхности кремнезема 2-этиламинохинолином

Нативные функциональные группы носителя, например силанольные группы кремнезема, могут дополнять координационную сферу комплекса. При взаимодействии неводных растворов $Cu(BF_4)_2$ с кремнезёмом, модифицированным алкиламином, установлено образование разнолигандного комплекса, в координационную сферу которого наряду с привитым на поверхности алкиламином входят также силанольные группы (рис. 2.113).

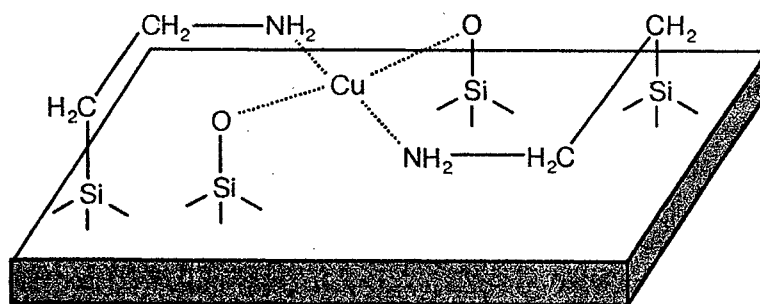


Рис. 2.113. Схема строения координационной сферы меди с привитым на поверхности кремнезема пропиламином и силанольными группами

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Приведите примеры реакций синтеза комплексов с использованием следующих реакций:

- замещения;
- двойного обмена;
- окисления-восстановления;
- темплатного синтеза;
- электрохимического синтеза;
- фотохимического синтеза.

2. Охарактеризуйте метод прямого синтеза.

3. Сформулируйте правило Пейроне и приведите примеры реакций, иллюстрирующие это правило.

4. Сформулируйте правило Иергенсена и приведите примеры реакций, иллюстрирующие это правило.

5. Какой продукт образуется при взаимодействии тетратиоцианатоплатина(II) с аммиаком?

6. Какой продукт образуется при взаимодействии тетрааминплатины(II) с соляной кислотой?

7. Сформулируйте правило трансвлияния.

8. Как, используя правило трансвлияния, объяснить правило Пейроне?

9. Как объяснить отклонение от правила Пейроне в реакциях ацидокомплексов Pt(II) с лигандами, проявляющими сильное трансвлияние?

10. Приведите примеры выбора методов синтеза изомеров разнолигандных комплексов с использованием правила трансвлияния.

11. Приведите примеры и дайте определение следующих типов координационных соединений:

- ацидокомплексы;
- аминок комплексы;
- гидроксокомплексы;
- хелаты;
- внутрикомплексные соединения;
- комплексы с макроциклическими лигандами;
- коронаты;
- криптаты;
- податы;
- порфирилаты;
- фталоцианаты;
- комплексы с каликсаренами;
- полиядерные координационные соединения;
- кластеры;
- геликаты;
- π -комплексы;
- координационные полимеры;
- дендримеры.

12. Приведите примеры полиядерных координационных соединений, в которых мостиковыми атомами являются:

- кислород;
- сера;
- азот.

13. Приведите примеры полиядерных координационных соединений, в которых мостиковыми лигандами являются:

- тиоцианат;
- азид;
- 4,4'-бипиридин.

14. Приведите примеры дитопных и тритопных лигандов.

15. Приведите примеры синтеза

- галогенидных кластеров;
- π -комплексов;
- карбонилов.

16. Приведите примеры координационных соединений с молекулярным кислородом. Какую функцию выполняют такие соединения в живых организмах?

17. Приведите примеры координационных соединений с нулевой степенью окисления центрального атома.

18. Приведите примеры координационных соединений, в которых лигандами являются комплексы.

19. Приведите примеры комплексообразующих центров металлоферментов.

20. Приведите примеры использования «молекулярной библиотеки» для дизайна координационных соединений с требуемым пространственным строением.

21. Приведите примеры синтеза:

— катенанов;

— ротаксанов;

— геликатов.

22. Приведите примеры синтеза координационных полимеров.

23. Приведите примеры дизайна координационных соединений со структурными мотивами:

— лестница;

— вешалка;

— решетка.

24. Что такое «эффект антенны»? Приведите примеры дендримеров, в которых проявляется такой эффект.

25. Приведите примеры реакций синтеза функционализированных кремнеземов и реакций комплексообразования с ними.

26. Какие реакции можно использовать для синтеза комплексов на поверхности?

27. Приведите примеры реакций темплатного синтеза координационных соединений на поверхности.

28. Как можно исследовать состав комплексов на поверхности?

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 2

1. Березин Б.Д., Ениколопан П.С. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988.
2. Братушко Ю.И. Координационные соединения $3d$ -переходных металлов с молекулярным кислородом. К.: Наукова думка, 1987.
3. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Ростов-на-Дону: Изд. Лабор. Персп. Образования, 2000.
4. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строения. М.: Наука, 1987.
5. Гэрбэлэу Н.В., Арион В.Б. Темплатный синтез макроциклических соединений. Кишинев: Штиинца, 1990.
6. Кукушкин В.Ю., Кукушкин Ю.Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. Л.: Наука, 1990.
7. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987.
8. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998.

9. *Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е.* Макромолекулярные металлохелаты. М.: Наука, 1991.
10. Прямой синтез координационных соединений / Под ред. *В.В. Скопенко*. Киев: Вентури, 1997.
11. *Сыркин В.Г.* Карбонилы металлов. М.: Химия, 1983.
12. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия: в 3-х томах / Пер. с англ. М.: Мир, 1987.
13. *Фишер Э., Вернер Г.* π -Комплексы металлов. М.: Мир, 1968.
14. Химия комплексов «гость–хозяин» / Под ред. *Ф. Фёгтле, Э. Вебера*. М.: Мир, 1988.
15. *Хираока М.* Краун-соединения. Свойства и применение. М.: Мир, 1986.
16. *Хьюз М.* Неорганическая химия биологических процессов. М.: Мир, 1983.
17. *Цивадзе А.Ю.* Металлокомплексы с краун-эфирами // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). 1996. Т. 40. № 4–5. С. 43–54.
18. *Цивадзе А.Ю.* Супрамолекулярные металлокомплексные системы на основе краунзамещенных тетрапирролов // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 6–25.
19. *Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е.* Координационные соединения металлов с краун-эфирами. М.: Наука, 1991.

3

ГЛАВА

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Строение и свойства соединений неразрывно связаны.

Различают *электронное* и *пространственное* строение. Для определения пространственного строения соединений используют методы экспериментального и теоретического исследования. Следует помнить, что пространственное строение зависит, с одной стороны, от всех взаимодействий, существующих в молекулах или супрамолекулярных системах, т. е. от электронного строения, но, с другой стороны, пространственное строение комплексов может определяться формой и размерами лигандов, а также условиями наблюдения комплекса — давлением, температурой, наличием и типом внешнесферных лигандов.

Возникают вопросы: почему комплексы одинакового состава $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ имеют разное пространственное строение (первый — тетраэдрический, а второй — плоско-квадратный)? Или почему комплексы меди(II) $[\text{CuL}_6]$, в отличие от аналогичных соединений Co(III) , никогда не имеют форму правильного октаэдра?

Причина различия свойств обеих пар комплексов в данном случае обусловлена в основном особенностями электронного строения центральных атомов. Платина — элемент шестого периода, а кобальт — четвертого. Кроме существенного различия энергий валентных орбиталей, в платине намного сильнее проявляются релятивистские эффекты, в частности, спин-орбитальное взаимодействие. Эти различия и приводят к разным пространственным формам тетрахлоридных комплексов этих элементов.

Специфика октаэдрических комплексов меди(II) объясняется тем, что в этом валентном состоянии медь имеет девять электронов на d -орбиталях и потому основное состояние комплексов является вырожденным. В соответствии с теоремой Яна—Теллера такие состояния неустойчивы и переходят в более стабильные состояния с пониженной симметрией. В отличие от меди(II), кобальт(III) имеет конфигурацию d^6 и основное состояние его октаэдрических комплексов не вырождено.

Таким образом, принципиальные различия электронного строения центральных атомов могут существенно повлиять на относительную устойчивость пространственных форм.

Как уже было сказано, природа лигандов и их состав также могут определять пространственное строение комплексов. Лиганды могут быть как одноатомными, так и многоатомными молекулами и даже макромолекулами. Размер лиганда может влиять и на состав, и на пространственное строение комплексов. Например, фосфины и амины типа ER_3 ($\text{E} = \text{N}, \text{P}$), содержащие объемные

радикалы R ($R =$ циклогексил, трет-бутил, толил) исключительно из-за пространственных затруднений не могут разместиться в координационной сфере центрального атома в количестве более 2...3. В этом случае состав комплексов и их пространственное строение определяется молекулярными объемами лигандов.

Полидентатные пространственно жесткие лиганды обычно «навязывают» комплексу свое пространственное строение. Например, порфирины, фталоцианины и ряд других макроциклических лигандов сохраняют свою форму в комплексах. Изменение формы лигандов может быть энергетически менее выгодным, чем изменение координационного полиэдра, свойственного комплексам металла с одноатомными лигандами. Так, ацидокомплексы $[\text{Co(II)}\text{L}_4]$ с галогенидными и псевдогалогенидными лигандами, как правило, имеют форму тетраэдра. В комплексах же Co(II) с порфиринами и другими подобными лигандами координационная сфера $[\text{CoN}_4]$ плоская, что соответствует расположению четырех донорных атомов азота в порфириновом макроцикле в одной плоскости.

На пространственное строение комплексов существенно влияют также физико-химические условия (температура, давление), агрегатное состояние, тип и состав внешней среды. Имеется немало примеров различия состава и пространственного строения комплексов в газовой фазе, растворах и кристаллическом состоянии.

Разработанные на сегодняшний день методы исследования электронного строения комплексов, особенно в конденсированных состояниях, пока еще не позволяют оценить энергетические и другие параметры с требуемой точностью. Поэтому квантовохимические оценки свойств комплексов, в том числе и параметров пространственного строения, применяются либо для сравнительно небольших молекул в газовой фазе, либо для модельных соединений, передающих свойства конденсированных фаз.

Современные представления о строении координационных соединений получены как теоретическими *ab initio** квантовохимическими методами, так и с помощью разнообразных экспериментальных методов. Прямую информацию о пространственном строении получают с помощью дифракционных методов — электронографии, нейтронографии, рентгенографии. Положение энергетических уровней веществ любой сложности экспериментально определяется с помощью спектральных методов в разных спектральных диапазонах. Диапазон спектральных измерений очень широк, от жесткого ядерного γ -излучения до микроволнового и даже ультразвукового. Большая информация о строении парамагнитных веществ получена измерением их магнитных свойств, спектров ЭПР и ЯМР.

Подчеркнем, интерпретация всех спектральных данных и их обработка с целью получения информации о строении исследованных веществ осуществляется на основе квантовой механики. В этом заключается определенная условность деления методов исследования на экспериментальные и теоретические.

* Это латинское выражение, переводимое как «с самого начала», означает проведение расчетов исходя из теоретических уравнений, без использования каких-либо эмпирических данных о свойствах соединений.

3.1. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ЧИСЕЛ

С первых шагов становления координационной химии возник вопрос о пространственном строении соединений. Вспомним, что еще А. Вернер предложил для всех комплексов с координационным числом 6 октаэдрическое, а для комплексов с координационным числом 4 плоское строение. Чтобы доказать это утверждение, А. Вернер и его ученики синтезировали геометрические *цис*- и *транс*-изомеры платины(II) состава $\text{Pt}a_2b_2$ и кобальта(III), платины(IV) состава Ma_2b_4 , в которых монодентатные лиганды *a*, *b* занимают *цис*- или *транс*-положения вокруг центрального атома. Со временем были синтезированы оптические изомеры, исследования которых окончательно подтвердило правильность координационной теории Вернера.

Известно много методов определения пространственного строения соединений во всех агрегатных состояниях, в частности: дифракционные (рентгенография, электронография, нейтронография), спектральные (спектры поглощения в разных диапазонах частот, от γ -ядерного и рентгеновского до микроволнового; спектры оптического вращения и кругового дихроизма; магниторезонансные спектры в широком диапазоне частот), магнитные и др. Разработаны методы теоретического расчета пространственного строения комплексов и анализа его зависимости от природы металлов и лигандов.

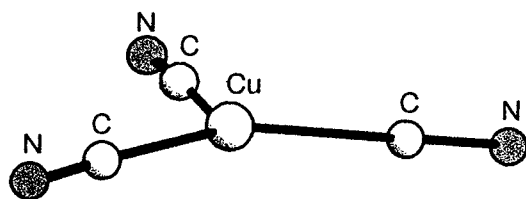
Анализируя пространственное строение комплексов, следует учитывать:

- тип и свойства центрального атома;
- наличие в координационной сфере донорных атомов разных типов (как по размеру, так и по характеру связи с центральным атомом);
- пространственные затруднения, связанные с конформацией, стереохимической жесткостью, размерами хелатного цикла и размерами лигандов;
- квантовохимические эффекты (природа связи, эффект Яна—Теллера);
- межмолекулярные взаимодействия комплекса с окружающими молекулами в растворах или кристаллах;
- физико-химические условия существования комплексов (температура, давление);
- агрегатное состояние вещества.

В настоящее время изучены координационные соединения с разными значениями координационных чисел (к. ч.) и формами координационных полиэдров. Приведем примеры пространственного строения комплексов на основе информации, полученной рентгеноструктурными исследованиями монокристаллов.

Как известно, **координационное число 2** наиболее характерно для элементов подгруппы меди в степени окисления 1, например: $[\text{Cu}(\text{tu})_2]\text{Cl}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$. Для этих соединений возможны две геометрические конфигурации — линейная и угловая.

Соединений с **координационным числом 3** немного (если не учитывать многочисленные нитраты, сульфиты, карбонаты). Для них характерна конфигурация треугольника (рис. 3.1).

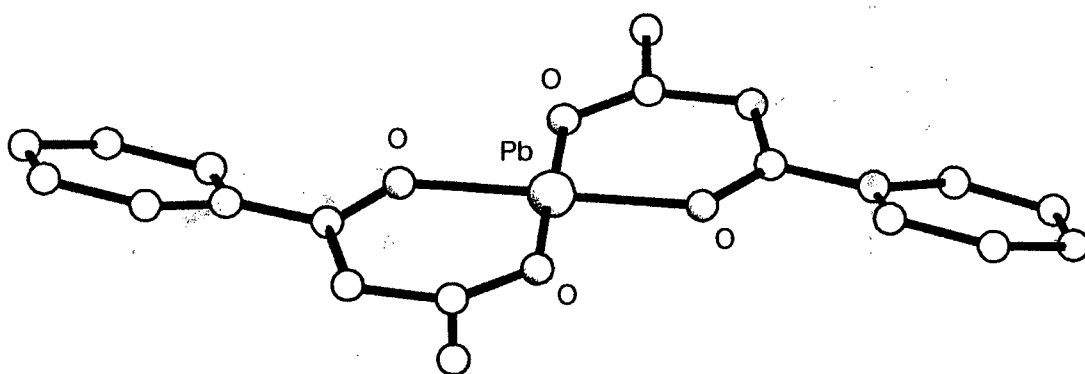
Рис. 3.1. Пространственное строение комплекса $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^-$

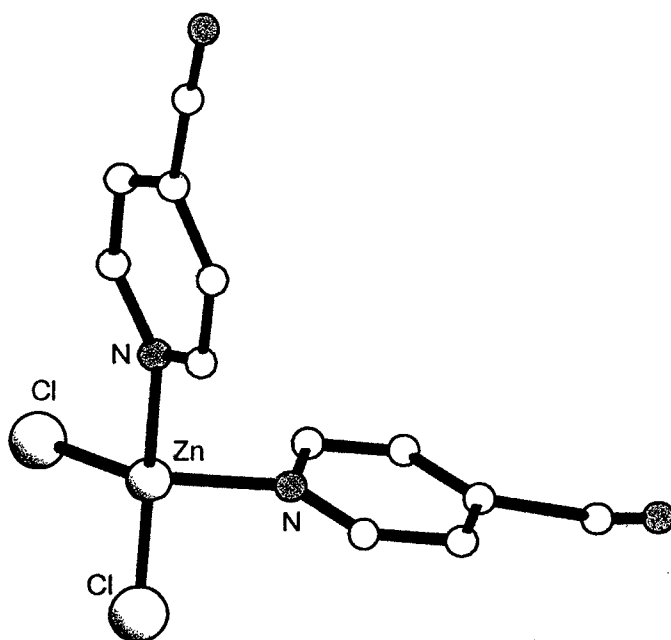
Треугольную конфигурацию имеют как катион, так и анион соединения $[(\text{CH}_3)_3\text{S}][\text{HgI}_3]$. Координационное число неодима в соединении $\text{Nd}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_3$ — 3. Центральный атом (ц. а.) расположен в центре треугольника, в вершинах которого находятся атомы азота органического лиганда. Расстояния $\text{Nd}-\text{N}$ равны 0,229 нм. Часто ц. а. располагается не в центре треугольника, а над ним. Образуется тригональная пирамида. Такое строение имеют, например, соединения $[\text{AgL}_3]\text{Cl}$ и $[\text{CuL}_3]_2\text{SO}_4$, где L — этилентиомочевина. Специфичное строение имеет соединение $\text{NH}_4[\text{Cu}_2(\text{CN})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Координационное число меди(I) равно 3, а CN-группы являются мостиковыми, соединяя два треугольника; в одном из них в вершинах находятся два атома азота и один углерод (CuN_2C), а в другом — два атома углерода и один азот (CuC_2N).

Существует много соединений, в которых ц. а. имеет **координационное число 4**. Для них характерны две конфигурации: квадрат и тетраэдр. Квадратное строение предлагал А. Вернер для соединений платины(II). Кроме платины(II) плоское строение имеют некоторые соединения меди(II), никеля(II) (например, комплекс с диметилглиоксимом), золота(III) ($[\text{Au}(\text{SCl}_2)\text{Cl}_3]$), бис(бензоилацетонато)палладий(II) — рис. 3.2, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pd}(\text{py})_2(\text{Hal})_2]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и др. Почти плоскоквадратными являются BrF_4^- и ICl_4^- , в которых ц. а. немного поднят над плоскостью квадрата.

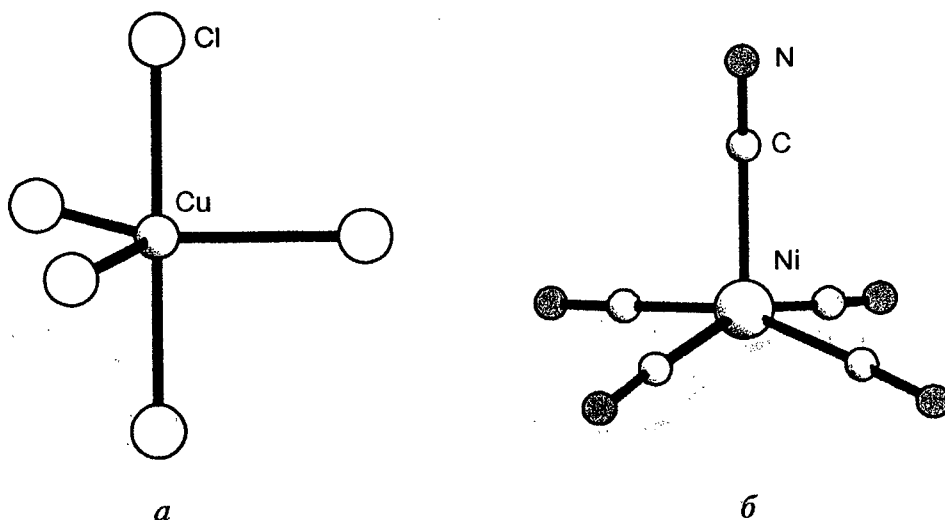
Тетраэдрическую конфигурацию могут иметь комплексы меди(I,II), кобальта(II), никеля(II), цинка, ртути и др., например, $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{Zn}(4\text{-CN-py})_2\text{Cl}_2]$ — рис. 3.3. Соединения K_2AgI_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_3$ образуют полимерные цепи из тетраэдров $[\text{MHal}_4]$, связанных общими вершинами.

Раньше (а иногда и сейчас) считали **координационное число 5** необычным, малораспространенным. Однако это не так. Исследования последних десятилетий дают основание утверждать, что к. ч. 5 так же распространено, как 4 и 6. По форме координационного полиэдра эти комплексы можно разделить на две

Рис. 3.2. Пространственное строение $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3\}_2]$

Рис. 3.3. Пространственное строение $[\text{Zn}(\text{4-CN-py})_2\text{Cl}_2]$

группы (рис. 3.4): тетрагонально-пирамидальные, например, анион $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ в координационном соединении $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5]$ (рис. 3.4, б) и тригонально-бипирамидальные, например, анион $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ в соединении $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_5]$ (рис. 3.4, а). Отметим, что в $(\text{pirazH}_2)_2[\text{CuCl}_5]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (piraz — пиперазин) медь(II) находится в квадратно-пирамидальном окружении. Это — еще один из примеров того, как внешняя сфера координационного соединения может влиять на строение внутренней сферы. Тригонально-бипирамидальное строение имеют, например, $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{CH}_3)_3\}_2\text{X}_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $[\text{VN}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_4]$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{acac})_2]$, $[\text{Cr}\{\text{N}(\text{CH}_3)_3\}_2\text{Cl}_3]$, $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{I}]\text{I}$, $[\text{SbLPh}_4]$ ($\text{L} = \text{ONC}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{NH}_2^-$). В последнем соединении (рис. 3.5) координационный полиэдр — почти правильная

Рис. 3.4. Пространственное строение комплексов $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ (а) и $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ (б)

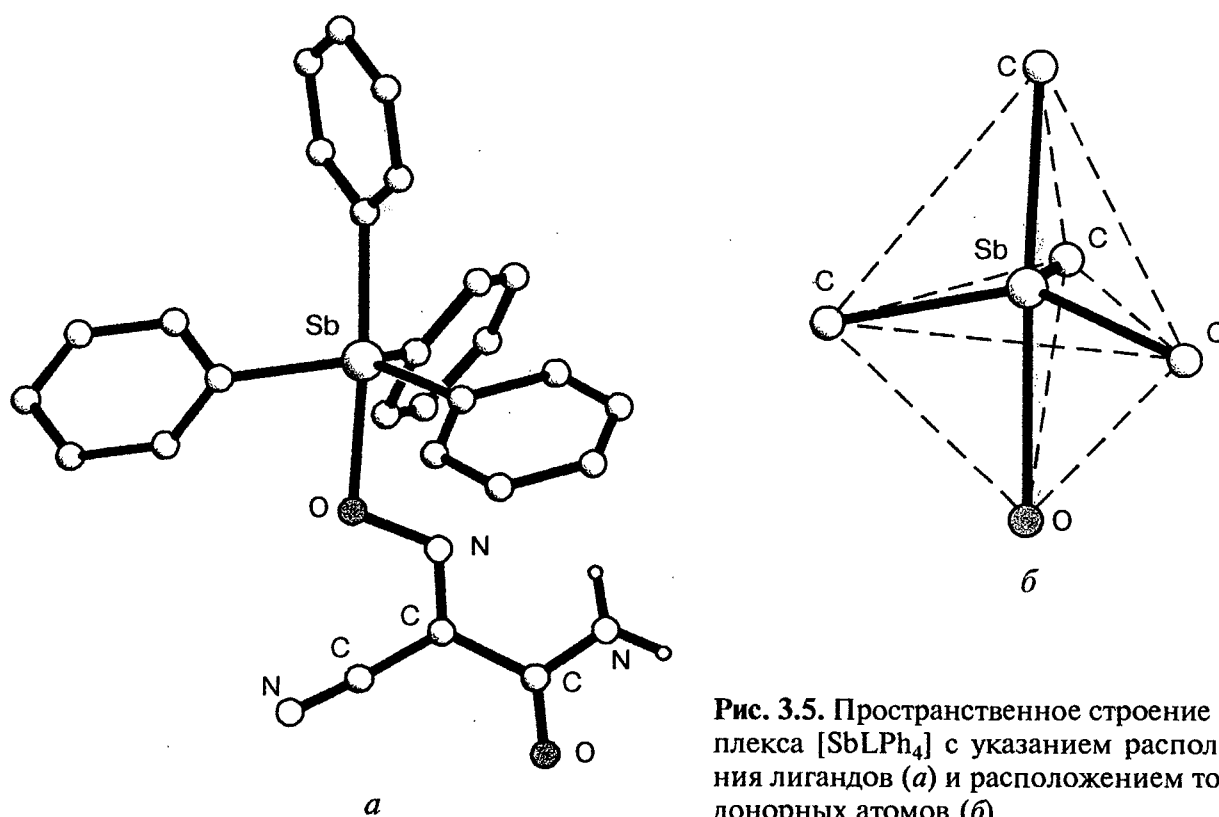


Рис. 3.5. Пространственное строение комплекса $[SbLPh_4]$ с указанием расположения лигандов (а) и расположением только донорных атомов (б)

тригональная бипирамида. Три экваториальных положения заняты атомами углерода фенильных групп. Четвертая фенильная группа, также связанная с центральным атомом углерода, находится в *транс*-положении к цианоксимному лиганду, связанному с сурьмой атомом кислорода NO-группы. Расположение лигандов вокруг центрального атома Sb показано на рис. 3.5, а, а расположение только донорных атомов (соединены штриховыми линиями), образующих вершины тригональной бипирамиды — на рис. 3.5, б.

Тетрагонально-пирамидальное строение имеют, например, комплексы $[Co(OAsMePh_2)_4ClO_4]ClO_4$ и $[Cu(bpy)LCl] \cdot H_2O$, $L = (ONC(CONH_2)_2)$; $LiNCS \cdot L'$, $L' = \text{бензо-12-краун-4}$). В последнем соединении литий находится в центре квадрата, образуемого четырьмя атомами кислорода макроцикла, а в вершине пирамиды находится азот NCS-группы. В комплексе меди(II) (рис. 3.6) бидентатные лиганды (bpy и L^-) расположены в основании пирамиды. Атом меди приподнят над плоскостью на 0,0258 нм в направлении аксиального Cl^- . Расстояния между центральным и донорными атомами в этом комплексе следующие (нм): $Cu-N(bpy) = 0,201$; $Cu-N(NO\text{-группа } L) = 0,201$; $Cu-Cl = 0,251$; $Cu-O = 0,195$.

К основным факторам, определяющим пространственную конфигурацию комплексов с к. ч. 5, принадлежит тип связи металл—лиганд. Лиганды с донорными атомами N и O образуют с 3d-элементами высокоспиновые соединения, тогда как лиганды с д. а. As и P образуют низкоспиновые соединения. Отметим, что устойчивость комплексов с к. ч. 5 в ряду переходных 3d-металлов изменяется в следующей последовательности: $Mn(II) < Fe(II) \approx Ni(II) < Co(II) < Zn(II) \ll Cu(II)$. Этот ряд устойчивости комплексов не совсем совпадает с известной закономерностью Ирвинга—Вильямса для октаэдрических комплексов металлов(II): $Mn < Fe < Co < Ni < Zn < Cu$.

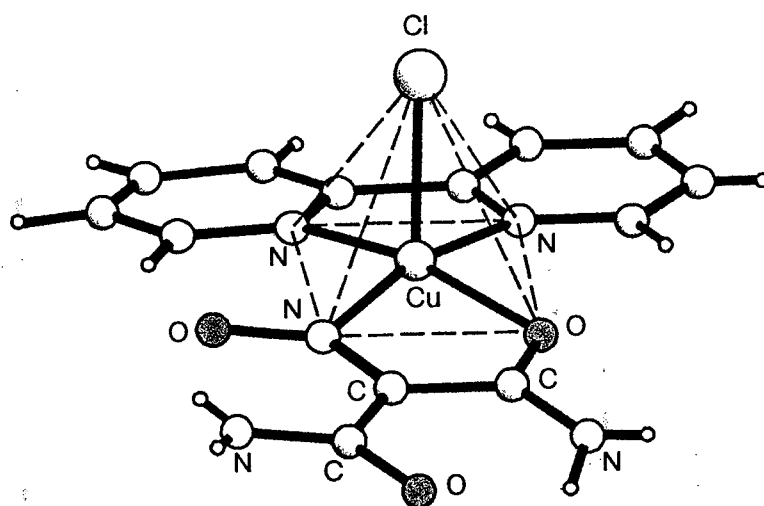


Рис. 3.6. Пространственное строение комплекса $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Вероятно, лучше других изучены соединения, в которых центральный атом имеет **координационное число 6**. Их образуют большинство металлов Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, особенно кобальт(III), платина(IV), иридий(III), родий(III), хром(III), ванадий(III). Такое число характерно также для никеля(II), кобальта(II), меди(II), цинка(II), кадмия(II), марганца(II), лантаноидов(III) и др. Координационное число 6 чаще всего реализуется в виде тетрагональной бипирамиды, часто сильно вытянутой вдоль оси Z. Например, в $[\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ центральный атом расположен в центре квадрата, образованного атомами азота молекул этилендиамина. Квадрат дополнен до бипирамиды двумя Cl^- . При этом расстояния $\text{Au}-\text{Cl}$ значительно превышают сумму ковалентных радиусов Au и Cl, но меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Подобное строение имеют почти все координационные соединения меди(II) с к. ч. 6; например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]$, $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]$.

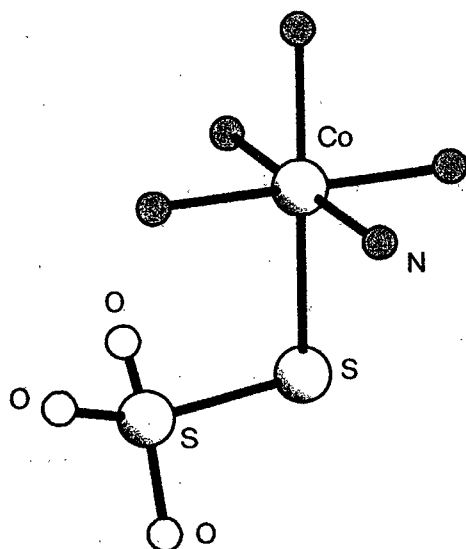


Рис. 3.7. Пространственное строение комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]^+$

Пространственное строение катионного комплекса Co(III), входящего в состав соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, показано на рис. 3.7. Координационный полиэдр кобальта в этом комплексе — тетрагонально искаженный октаэдр. Если все расстояния центральный атом—донорный атом (лигандов) одинаковы, тетрагональная бипирамида «превращается» в октаэдр. Но эта правильная геометрическая фигура из-за взаимного влияния координированных групп реализуется нечасто. Например, в разбавленных водных растворах кобальт(II) и никель(II) находятся в виде октаэдрических комплексов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Координационное число 6 может реализовываться в виде тригональной призмы, например, как в соединении $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$ (рис. 3.8).

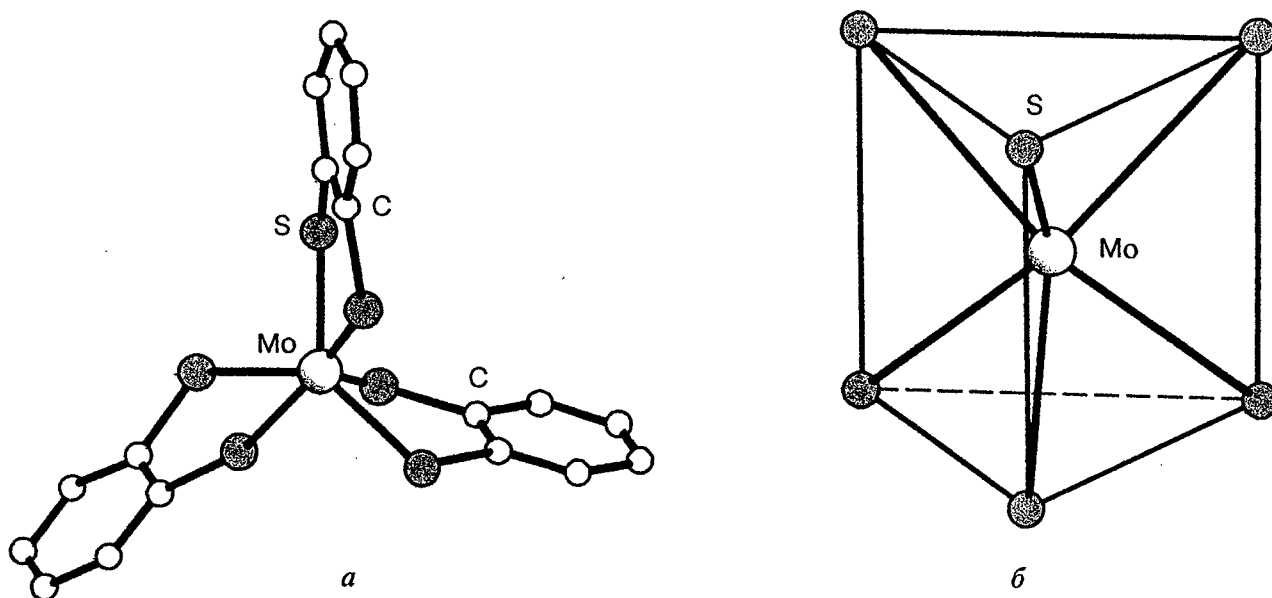
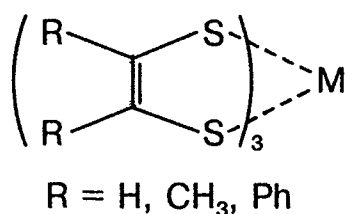


Рис. 3.8. Пространственное строение комплекса $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$ с указанием расположения лигандов (а) и расположением только донорных атомов (б)

Такое же строение имеют и так называемые этилендитолатные соединения вольфрама, молибдена, рения:



Соединения с **координационным числом 7** встречаются реже. Они наиболее характерны для таких металлов, как цирконий, гафний, ниобий, тантал, уран, лантаноиды. Координационному числу 7 соответствуют три геометрических полиэдра:

— *тригональная призма*, в которой седьмой лиганд расположен над центром одной из граней призмы (координационный полиэдр — одношапочная призма). Такой координационный полиэдр свойственен комплексу $[\text{MoBr}(t\text{-BuNC})_6]\text{Br}$ (рис. 3.9). Шесть атомов углерода изонитрила расположены в вершинах тригональной призмы, а атом брома — над центром одной из граней. Такое же строение имеют NbF_7^{2-} , TaF_7^{2-} , Rb_2PuF_7 ;

— *пентагональная бипирамида*; такое пространственное строение имеют соединения $[\text{ErL}_7](\text{ClO}_4)_3$ (рис. 3.10), $\text{UO}_2(\text{NCS})_5^{3-}$, UF_7^{3-} , ZrF_7^{3-} , $\text{K}_4\text{V}(\text{CN})_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

— *тетрагональная бипирамида*, в которой седьмой лиганд расположен над центром одной из граней. Рассмотрим, например, строение соединения $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})(\text{PhCOCH}_2\text{COPh})_3]$ (рис. 3.11, а). Фенильные фрагменты лиганда для упрощения изображения не показаны. Отдельно (рис. 3.11, б) показано расположение только донорных атомов и координационный полиэдр.

Координационный полиэдр такой же формы имеется в соединении $[\text{NbOF}_6]^{3-}$.

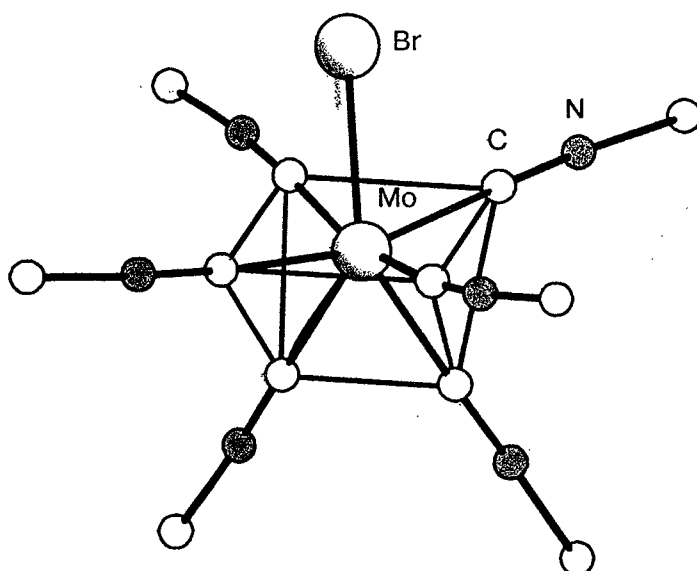


Рис. 3.9. Пространственное строение комплекса $[\text{MoBr}(t\text{-BuNC})_6]^+$

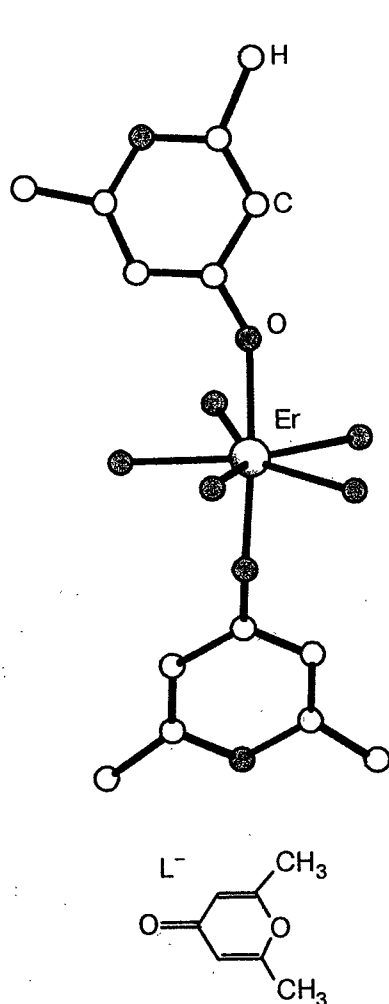


Рис. 3.10. Пространственное строение комплекса $[\text{ErL}_7]^{4-}$; в горизонтальной плоскости показаны только донорные атомы

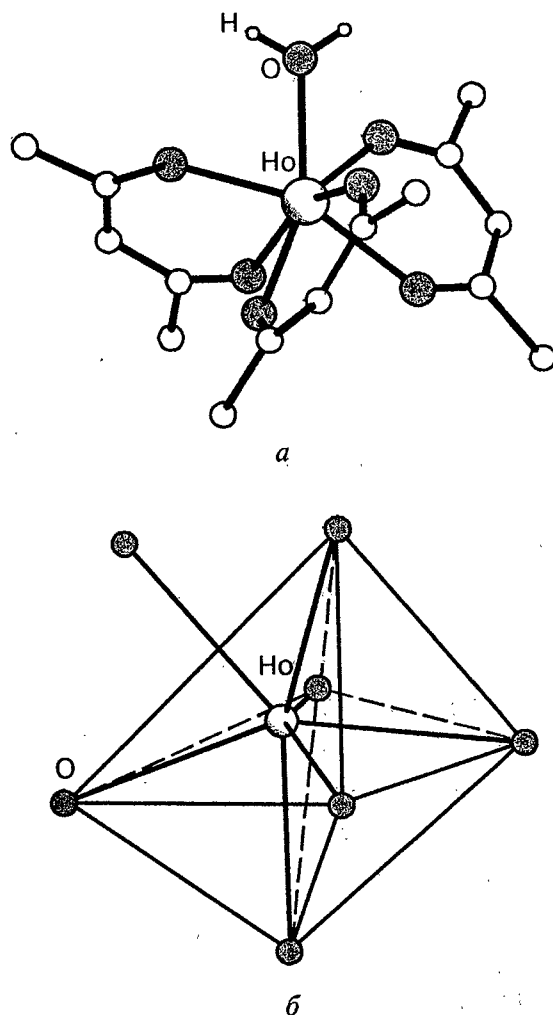


Рис. 3.11. Пространственное строение комплекса $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})(\text{PhC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Ph})_3]$ (а) и координированные донорные атомы (б)

Координационное число 8 имеют молибден(I) и вольфрам(I) в цианидных комплексах типа $M_4[E(CN)_8]$ и $M_3[E(CN)_8]$, лантаноиды в некоторых комплексах: $[La(H_2O)_8]^{3+}$, $[Ln(C_2O_4)_4]^{5-}$, уран(IV) в соединениях $[U(H_2O)_8]^{4+}$, $K_4[U(C_2O_4)_4]$, цирконий и гафний в ацетилацетонатах $[E(acac)_4]$.

Если через неводный раствор $TiCl_4$ пропускать избыток NH_3 , осаждается соединение $TiCl_4 \cdot 8NH_3$. Вероятно, к. ч. титана в этом соединении равно 8, $[Ti(NH_3)_8]Cl_4$. Соединениям с к. ч. 8 могут соответствовать такие полиэдры:

- куб, например, в соединении $[La(bpyO_2)_4](ClO_4)_3$ — рис. 3.12;
- додекаэдр, например, в соединении $[Bu_4N]_3[Mo(CN)_8]$ — рис. 3.13;
- квадратная антипризма, например, в соединении $Na_3[TaF_8]$ — рис. 3.14;
- гексагональная бипирамида, например, в соединении $Ba[NpO_2(CH_3COO)_3] \cdot 2H_2O$ — рис. 3.15.

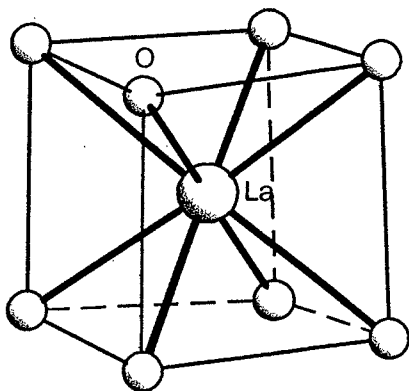


Рис. 3.12. Пространственное строение комплекса $[La(bpyO_2)_4]^{3+}$

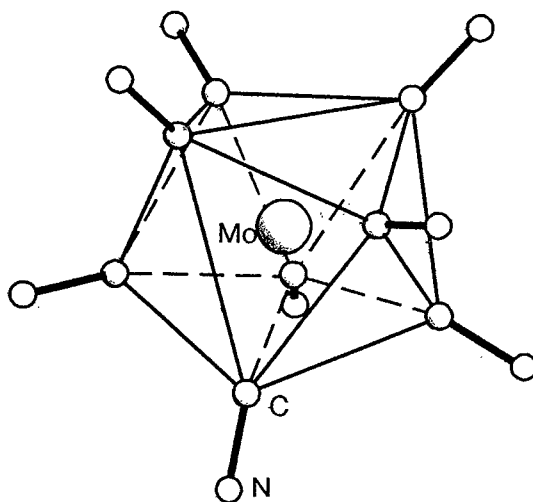


Рис. 3.13. Пространственное строение комплекса $[Mo(CN)_8]^{3-}$

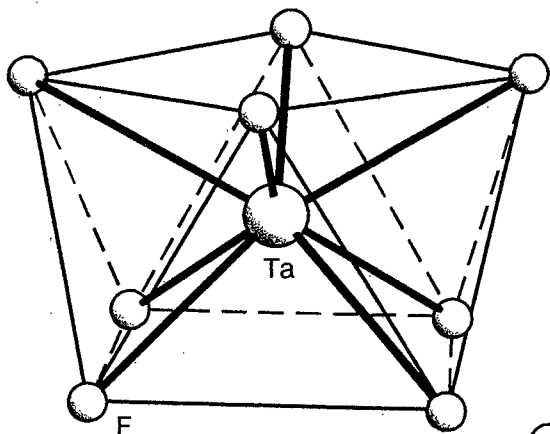


Рис. 3.14. Пространственное строение комплекса $[TaF_8]^{3-}$

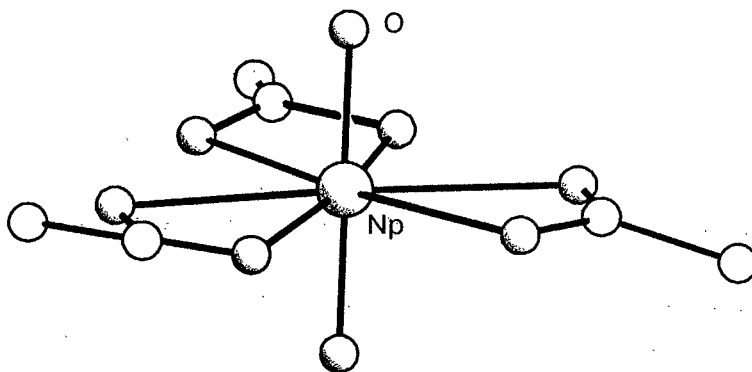


Рис. 3.15. Пространственное строение комплекса $[NpO_2(CH_3COO)_3]^{2-}$

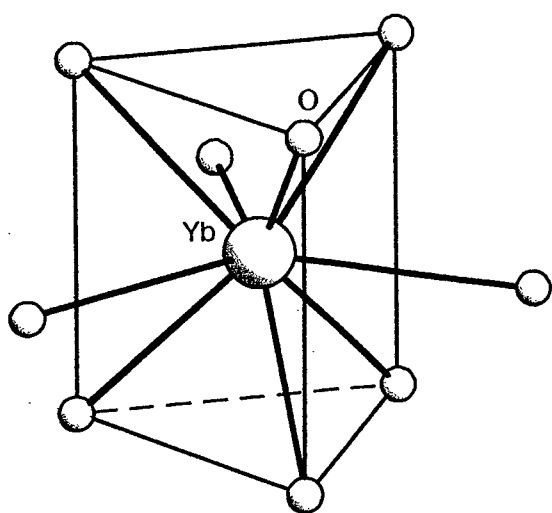


Рис. 3.16. Пространственное строение акваиона $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$

Полиэдр в форме куба для соединений состава ML_8 образуется редко. Полиэдр-квадратная антипризма образуется в соединениях ReF_8^{2-} , TaF_8^{3-} , $\text{Zr}(\text{асас})_4$, додекаэдр — в соединениях $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$, $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$.

Координационное число 9 характерно для комплексов лантаноидов, например, $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{BrO}_3)_3$, $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3$. Такое же к. ч. свойственно цирконию, гафнию, ниобию и танталу во фторидах $[\text{EF}_9]^{5-}$, $[\text{EF}_9]^{4-}$ соответственно. Трехшапочная трехгранная призма — координационный полиэдр, характеризующий строение комплекса $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ с к. ч. 9 (рис. 3.16).

Как видим, шесть лигандов из девяти расположены в вершинах тригональной призмы. Остальные располагаются на линиях, перпендикулярных трем граням призмы. Такой же координационный полиэдр, вероятно, образуется и в соединении $[\text{Nd}(\text{OPCl}_2)_3(\text{ClO}_4)_3]$, поскольку число связей неодима с кислородом равно девяти (шесть атомов кислорода бидентатных ClO_4^- -групп и 3 атома кислорода лигандов OPCl_2). Координационное число 9 реализуется в соединениях $[\text{Ln}(\text{N}_2\text{H}_4)_3(\text{NO}_3)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (N_2H_4 — монодентатные, а NO_3^- — бидентатные лиганды; $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$).

Синтезировано много соединений с координационным числом 10 и 12. Например, в комплексах $[\text{Gd}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3]$, $\text{Li}_2[\text{Sm}(\text{NO}_3)_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2[\text{Ce}(\text{ClO}_4)_5]$ кислотные остатки координируются как бидентатные лиганды, что увеличивает к. ч. центрального атома до 10. Безводный $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3$ реагирует с CsClO_4 в безводной хлорной кислоте (HClO_4) в присутствии Cl_2O_8 с образованием соли $\text{Cs}_3[\text{Ce}(\text{ClO}_4)_6]$ с бидентатными ClO_4^- -группами. В этом соединении к. ч. церия равно 12.

Форма координационных полиэдров всех рассмотренных комплексов рассматривалась исходя из форм тех или иных геометрических полиэдров. Такой подход обычно облегчает понимание пространственного строения комплексов, если лиганды монодентатные. С ростом дентатности лигандов на форму координационных полиэдров все более влияет конформационная жесткость (пространственная напряженность) лигандов. Поэтому донорным атомам все тяжелее разместиться в вершинах правильных геометрических полиэдров, где отталкивание между ними было бы наименьшим. Вообще, поскольку в полидентатных лигандах донорные атомы могут составлять лишь небольшую часть от всех атомов лиганда, то и взаимодействие между ними может давать небольшой вклад в энергию образования комплекса в сравнении с вкладом межлигандного взаимодействия в целом. Вот почему, анализируя пространственное строение комплексов с макроциклическими лигандами (особенно с пространственно жесткими макроциклами, образованными конденсированными ароматическими системами, или с полимакроциклами), учитывают, прежде всего, конформационные возможности лиганда, а не предпочтительную для данного центрально-

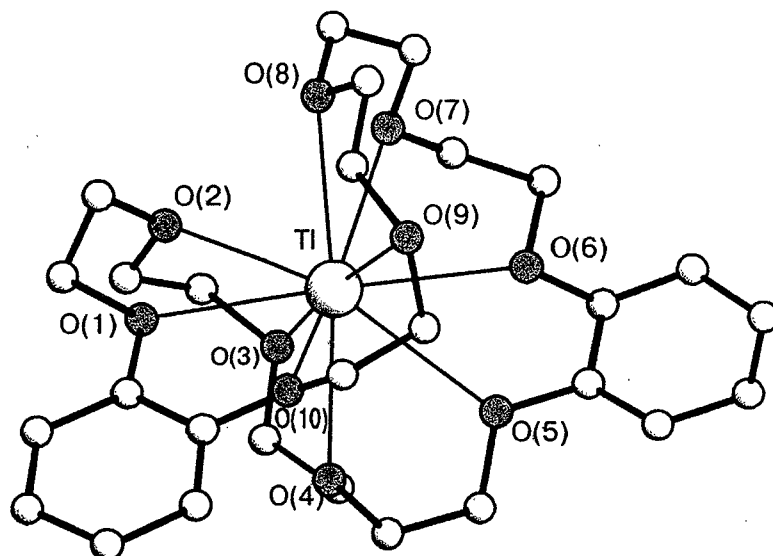


Рис. 3.17. Пространственное строение комплекса $Ti(I)$ с дибензо-30-краун-10

го атома форму полиэдра, в вершинах которого могли бы расположиться донорные атомы.

Как пример рассмотрим пространственное строение комплекса $Ti(I)$ с дибензо-30-краун-10 (рис. 3.17). На рисунке видна координационная полость, образуемая лигандом при связывании металла. Взаимное расположение донорных атомов не соответствует какому-либо десятивершинному полиэдру. Взаимное расположение центрального и донорных атомов обусловлено как взаимодействием краун-эфира с ионом металла, так и изменением энергии лиганда при переходе его из свободного в связанное в комплекс состояние. Вклад изменения энергии конформации лиганда в формировании геометрии координационной сферы комплекса может быть решающим.

Рассмотрим пространственное строение комплекса с олигомакроциклическим лигандом — криптаном. Строение комплекса $Ti(I)$ с криптаном [2.2.2] показано на рис. 3.18.

Криптанты — конформационно более жесткие лиганды, чем коронанды. Поэтому все сказанное выше про существенное влияние энергии конформации лиганда на строение координационной сферы комплекса еще в большей мере справедливо для комплексов с криптандами.

Пространственное строение комплексного катиона $[PbL_2]^{2+}$, L = бензо-15-краун-5 показано на рис. 3.19. Это пример сэндвичевой структуры, образующейся вследствие того, что ион свинца (диаметр 0,24 нм) не может вместиться в координационной полости лиганда (размер 0,17...0,22 нм). Образуется комплекс с соотношением $M : L = 1 : 2$ со структурой

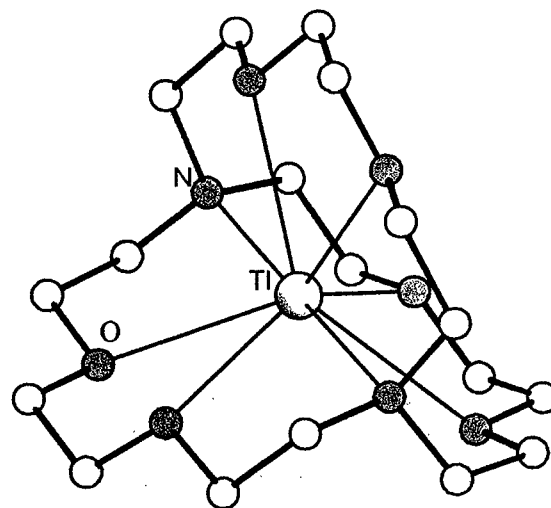


Рис. 3.18. Пространственное строение комплекса $Ti(I)$ с криптаном [2.2.2]

Рис. 3.19. Пространственное строение комплекса $Pb(II)$ с бензо-15-краун-5

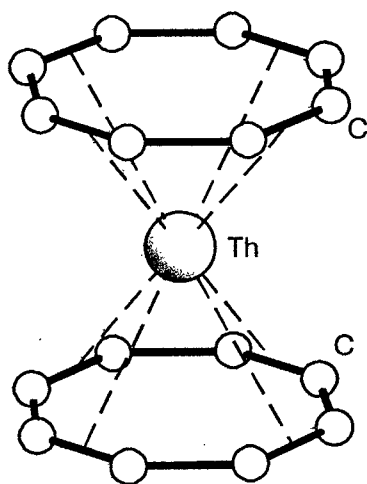
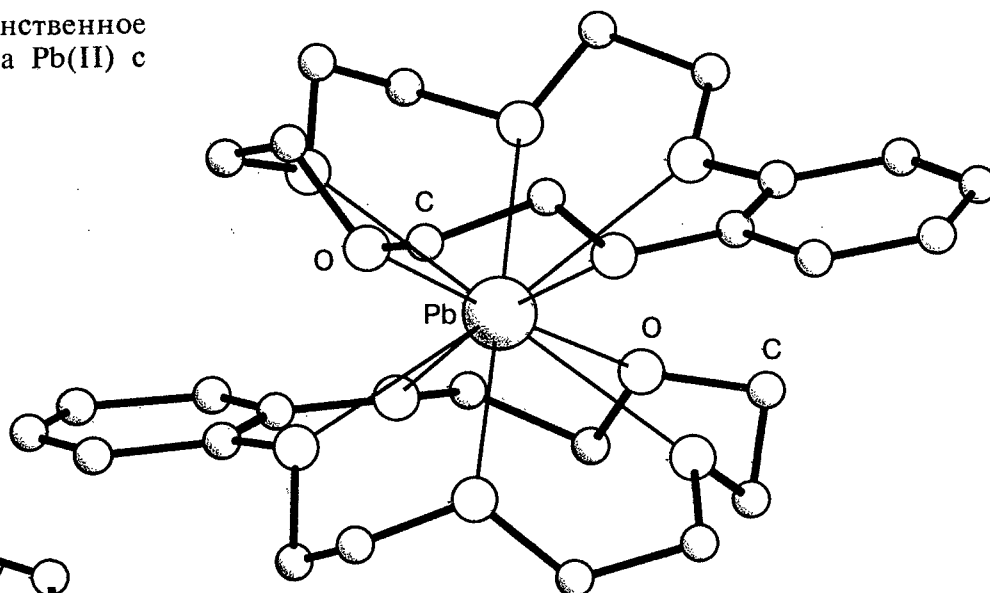


Рис. 3.20. Пространственное строение комплекса $Th(0)$ с циклооктатетраеном

типа сэндвич, в котором свинец расположен между двумя молекулами краун-эфира. В этом соединении к. ч. свинца равно 10.

Пространственное строение комплекса совсем другой природы $[ThL_2]$ (L = циклооктатетраен) представлено на рис. 3.20. Образование сэндвичевой структуры в этом соединении не связано с понятием *координационная полость*. Атом тория находится между двумя плоскими лигандами на одинаковом расстоянии от атомов углерода обоих лигандов и образует связи с парами атомов углерода (π -связями).

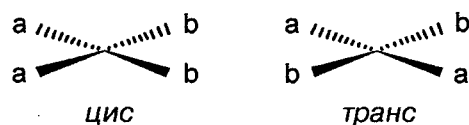
3.2. ИЗОМЕРИЯ

С самого начала изучения координационных соединений химики наблюдали много примеров, когда соединения одинакового состава различались между собой растворимостью, окраской, магнитными или оптическими свойствами. Дальнейшее усовершенствование методов синтеза и исследование строения позволило идентифицировать изомерные соединения и классифицировать их по видам.

Известны такие виды изомерии, как *геометрическая, оптическая, координационная, сольватная, ионизационная, связевая, аллогональная, валентная*.

Геометрическая изомерия обусловлена разным размещением лигандов в координационной сфере. Соединения с координационным числом, равным 4, имеют плоское или тетраэдрическое строение. Рассмотрим соединение состава $[Ma_2b_2]$. В тетраэдре нет центра симметрии, и каждая вершина соединена с тремя другими одинаковыми треугольными гранями. Поэтому любые расположения лигандов a , b вокруг центрального атома неразличимы. Другая ситуация

возникает, если координационная сфера имеет форму квадрата. Тогда возможны два способа расположения лигандов вокруг центрального атома, названные *цис*- и *транс*-формами:

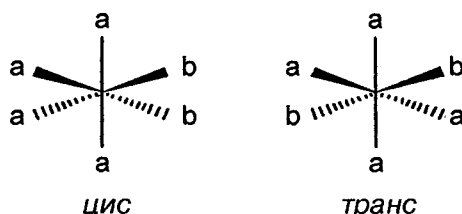


Именно синтез двух разных по свойствам соединений, имевших одинаковый состав $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, помог А. Вернеру доказать, что это соединение имеет плоско-квадратное пространственное строение.

Если во внутренней сфере плоского комплекса находятся четыре разных монодентатных лиганда $[\text{Mabcd}]$, то количество геометрических изомеров возрастает до трех:

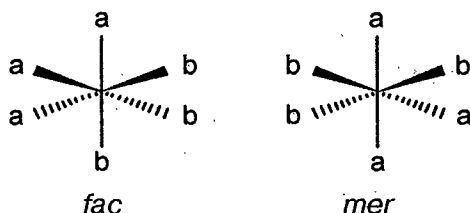


Октаэдрические комплексы состава $[\text{Ma}_4\text{b}_2]$ образуют два геометрических изомера:



С ростом числа разных лигандов во внутренней сфере количество геометрических изомеров возрастает. При наличии во внутренней сфере шести разных монодентатных лигандов, октаэдрическая модель предполагает существование 15 геометрических изомеров. До сих пор все 15 изомеров синтезированы только для комплексов Pt(IV) .

Пространственные изомеры октаэдрических (или псевдооктаэдрических) комплексов состава $[\text{Ma}_3\text{b}_3]$ могут находиться в двух формах: граневая (*fac*) и меридиальная (*mer*).



В меридиальном изомере все лиганды *b* расположены в экваториальной плоскости, а в граневом — нет.

Октаэдрические комплексы с асимметричными бидентатными лигандами $[\text{M}(\text{ab})_3]$ так же могут быть в виде *fac*- и *mer*-изомеров. Примеры *fac*- и *mer*-изомеров комплексов состава $[\text{M}(\text{abc})\text{d}_3]$ (один тридентатный лиганд и три монодентатных, не обязательно одинаковых) и $[\text{M}(\text{abc})_2]$ (два тридентатных лиганда, не обязательно одинаковых) показаны на рис. 3.21.

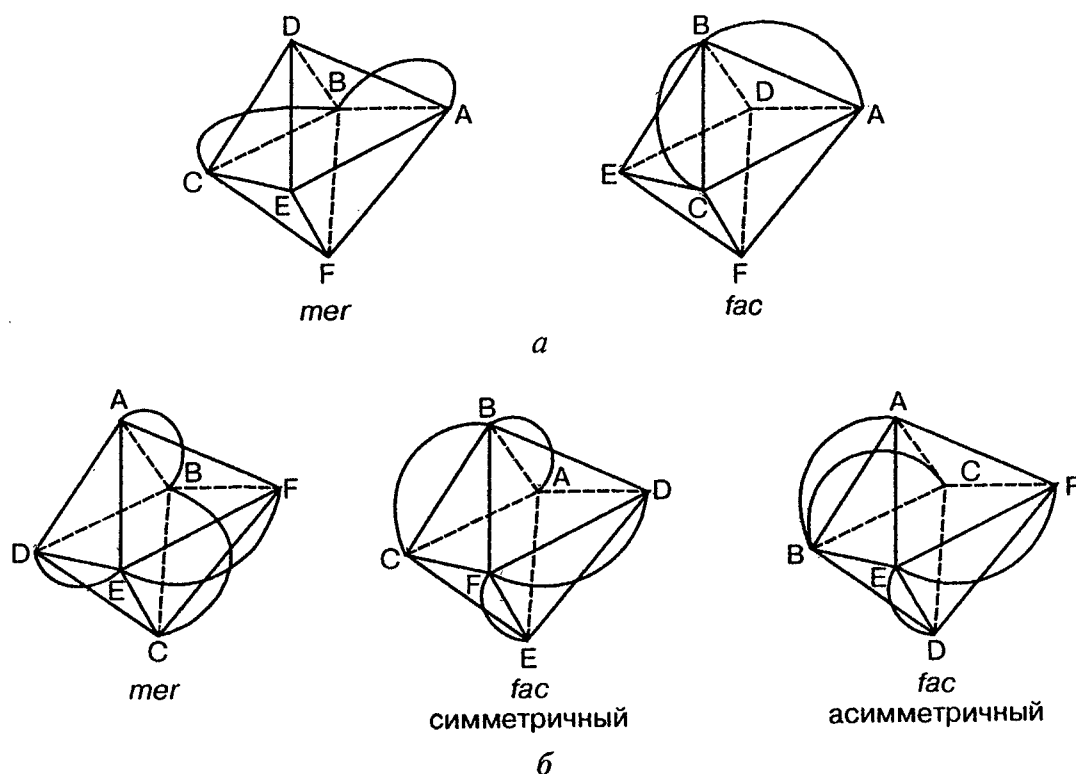


Рис. 3.21. Меридиальные и граневые изомеры комплексов состава $[M(\text{тридентатный лиганд})(\text{монодентатный лиганд})_3]$ (а) и $[M(\text{тридентатный лиганд})_2]$ (б)

Свойства геометрических изомеров часто существенно различаются. Растворимость в воде *цис*-изомеров обычно больше, чем *транс*-изомеров; *транс*- $[\text{CoX}_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}$ имеет зеленый цвет (празеосоли), а *цис*- $[\text{CoX}_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}$ — фиолетовый (виолеосоли), X — бесцветный кислотный остаток.

При нагревании *цис*-изомеры часто преобразуются в *транс*-, и наоборот. Например, твердый *транс*- $[\text{PtCl}_2(\text{py})(\text{SMe}_2)]$ при нагревании до 160°C превращается в *цис*-изомер, а в нитрометане в присутствии диметилсульфида *цис*-изомер опять превращается в *транс*-изомер. В этанольном растворе *цис*- $[\text{PtI}_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2]$ при 60°C постепенно превращается в *транс*-изомер. Подобные превращения происходят и в октаэдрических комплексах платины(IV). При нагревании *цис*- $[\text{PtCl}_4(\text{R}_2\text{SO})_2]$ переходит в *транс*-изомер ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$).

Оптическая изомерия. Растворы некоторых комплексов проявляют оптическую активность — они вращают плоскость поляризации плоско поляризованного света. По направлению изменения угла поворота плоскости поляризации оптически активные вещества подразделяют на левые (L) и правые (D) изомеры — *энантиомеры*. Такая изомерия возможна, если соединение не имеет центра или плоскости симметрии.

Оптическая изомерия может быть обусловлена одним из следующих факторов:

- взаимным расположением лигандов вокруг центрального атома;
- конформацией хелатных циклов;
- асимметричностью полидентатных лигандов;
- оптической активностью лигандов.

Рассмотрим примеры пространственного строения оптических изомеров комплексов разных типов.

Пространственное строение оптических изомеров комплексов $[\text{Co}(\text{en})_2\text{BrCl}]$ и $[\text{Co}(\text{en})_3]$ схематически показано на рис. 3.22. Формы оптических изомеров соотносятся как предмет и его зеркальное отражение.

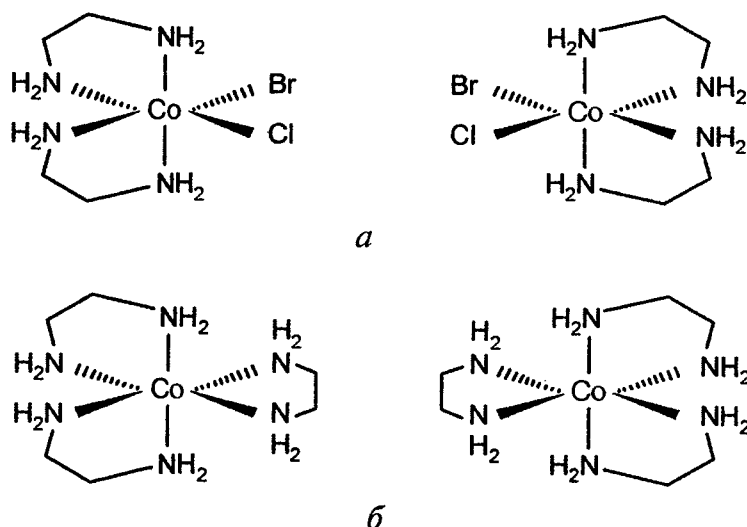


Рис. 3.22. Схематическое пространственное строение пар зеркальных изомеров комплексов кобальта:
а — $[\text{Co}(\text{en})_2\text{BrCl}]$; б — $[\text{Co}(\text{en})_3]$

Если лиганды являются оптически активными молекулами, то не только *цис*-, а и более симметричные *транс*-комплексы оптически активны. Это показал А. Вернер для комплекса $[\text{Co}(\text{en})(\text{pn})(\text{NO}_2)_2]^+$ — рис. 3.23.

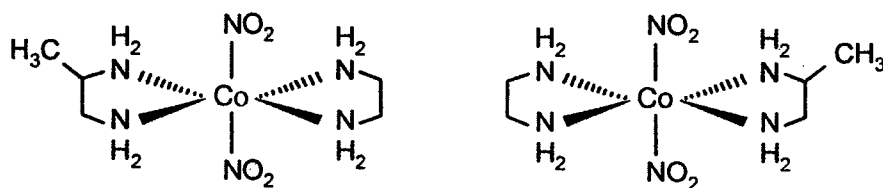
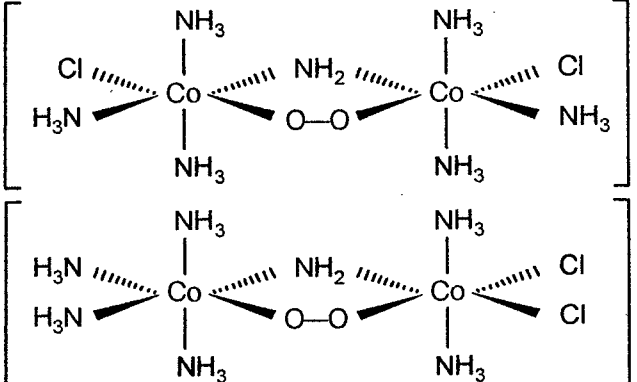


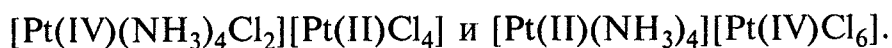
Рис. 3.23. Схематическое пространственное строение оптических изомеров комплекса $[\text{Co}(\text{en})(\text{pn})(\text{NO}_2)_2]$

Координационная изомерия и полимерия. Если координационное соединение состоит из нескольких комплексов, то центральные атомы (ц. а.) могут обмениваться лигандами без изменения общего состава. В этом и состоит суть координационной изомерии:

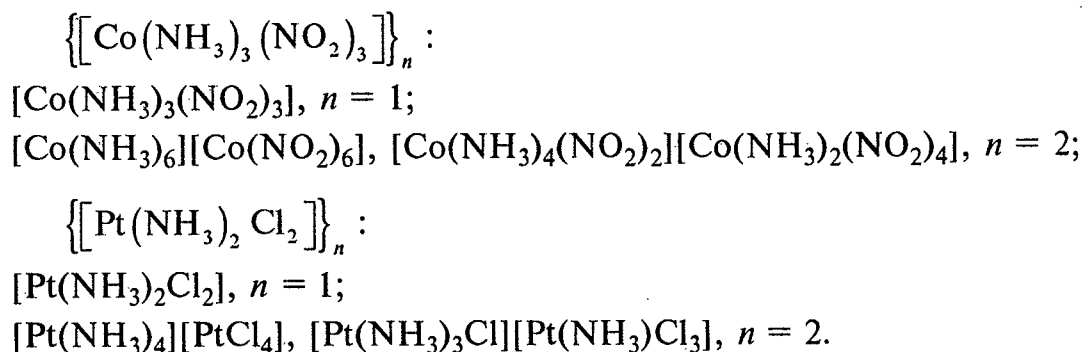
Общий состав соединения	Координационные изомеры
$\text{CrCo}(\text{en})_3(\text{ox})_3$	$[\text{Co}(\text{en})_3][(\text{Cr}(\text{ox})_3)]$; $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{ox})][\text{Cr}(\text{en})(\text{ox})_2]$; $[\text{Cr}(\text{en})_3][(\text{Co}(\text{ox})_3)]$
$\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_6(\text{ox})_3$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{ox})_3]$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{ox})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{ox})_2]$
$\text{CuPt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$

Общий состав соединения	Координационные изомеры
$\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$	

Координационная изомерия может проявиться также, если одинаковые центральные атомы имеют разные степени окисления, например,

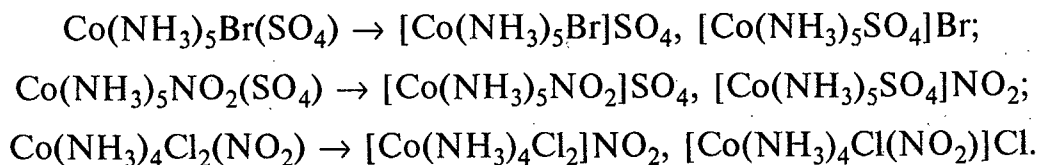


Координационные соединения, существующие как в виде простейшей формы, так и в виде димеров, тримеров и т. д., П. Пфейффер рассматривал как проявление *координационной полимерии*. Например:



Сольватная изомерия. Изомеры, различающиеся функцией входящего в их состав растворителя, называются *сольватными*, например, $[\text{Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{py}$ и $[\text{Pt}(\text{py})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$. Если растворителем является вода, изомерию называют *гидратной*. Среди гидратов сульфата ванадила с общим составом $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ обнаружены две кристаллические модификации с разным составом координационной сферы: $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$ и $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Среди гидратов Cr(III) состава $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ рентгеноструктурными исследованиями доказано наличие двух модификаций с координационными сферами: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и *транс*- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кристаллы гексааквахром(III)хлорида имеют голубую окраску, а тетрааквадихлорохром(III)хлорид — зеленую.

Ионизационная изомерия. Изомеры, различающиеся функциями кислотных остатков, которые могут находиться как во внутренней сфере, так и во внешней называются *ионизационными*. Например:



Изомерия связи может проявиться при координации *амбидентатных* лигандов. Амбидентатными называются лиганды, если они могут координироваться разными донорными атомами.

Может создаться впечатление, что этот вид изомерии очень распространен. Однако это не так. Как правило, амбидентатные лиганды координируются обычно одним из донорных атомов (в зависимости от природы металла) и нечасто образуют изомеры связи (сравните $K_2[Co(NCS)_4]$ и $K_2[Hg(SCN)_4]$, для которых изомерия связи не установлена).

Впервые изомерию связи открыл С.М. Иоргенсен и немного позже — А. Вернер у так называемых ксанто- $[Co(NH_3)_5NO_2]X_2$ и изоксантосолей $[Co(NH_3)_5ONO]X_2$. В первом соединении связь NO_2 -группы с $Co(III)$ осуществляется через азот, а во второй — через кислород. Аналогичные изомеры известны для комплексов $Rh(III)$, $Ir(III)$ и $Pt(IV)$.

Рассмотрим некоторые примеры изомеров, синтезированных и исследованных на протяжении последних десятилетий. В 1965 г. синтезирован пентааминтиоцианатокобальт(III)хлорид: $[Co(NH_3)_5SCN]Cl_2$. Давно известно изомерное изотиоцианатное соединение $[Co(NH_3)_5NCS]Cl_2$. Показано, что в водном растворе тиоцианатный комплекс переходит в изотиоцианатный. Установлено также, что тиоцианат-изотиоцианатная изомерия проявляется в комплексах палладия: *транс*- $[Pd(AsPh_3)_2(SCN)_2]$ при $156^\circ C$ изомеризуется в стабильный *транс*- $[Pd(AsPh_3)_2(NCS)_2]$.

При действии HO_3^{2-} ($X = Se, Te$) на $[Co(H_2O)(NH_3)_5]^{3+}$ в водном растворе образуются комплексы $[Co(NH_3)_5XO_3]^+$ и $[Co(NH_3)_5OXO_2]^+$.

Взаимодействие водных растворов $[CoH_2O(CN)_5]^{2-}$ с Na_2SO_3 приводит к изомерным комплексам $[Co(CN)_5SO_3]^{4-}$ и $[Co(CN)_5OSO_2]^{4-}$.

При взаимодействии водных растворов $[CoH_2O(CN)_5]^{2-}$ с KNO_2 образуются комплексы—изомеры $[Co(CN)_5NO_2]^{3-}$ и $[Co(CN)_5ONO]^{3-}$.

Аллогональная изомерия встречается не часто и характеризуется разным строением соединений с одинаковым составом. Например, синтезированы два соединения состава $[Ni(Ph_2EtP)_2Br_2]$. Одно из них — темно-коричневое, диамагнитное, имеет плоское строение, другое — темно-зеленое, парамагнитное, имеет тетраэдрическую форму.

В растворе $Mo(CN)_8^{4-}$ существует в форме квадратной антипризмы, а в твердом виде — в форме додекаэдра.

Валентная изомерия проявляется при образовании соединений одинакового состава, содержащих ионы металлов в разных степенях окисления, например, $Cu(I)[Mo(V)(CN)_6]$ и $Cu(II)[Mo(IV)(CN)_6]$.

3.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Существование первых изомеров было доказано тем, что они были выделены как индивидуальные соединения одинакового состава, но отличались растворимостью, окраской, формой кристаллов и т. д.

Сегодня для определения пространственного строения соединений в любом агрегатном состоянии разработано много теоретических и экспериментальных методов.

3.3.1. Экспериментальные методы определения пространственного строения координационных соединений

При исследовании пространственного строения координационных соединений широко используются разнообразные методы.

Название методов	Сtereoхимическая информация
Дифракционные: электронография	Полная количественная для молекул в газовой фазе и сверхтонких пленках
рентгенография	Полная количественная для монокристаллических веществ; не распознаются атомы водорода; не различаются атомы, находящиеся рядом в Периодической системе элементов
нейтронография	Полная количественная для монокристаллических веществ; количественная для координационных соединений в растворах
Спектроскопия поглощения в рентгеновском диапазоне ДТСРСП (EXAFS)*	Количественная для координационной сферы в растворах
Спектроскопия поглощения в УФ-, видимой и ИК-частях спектра	Качественная частичная о координационном числе и форме координационного полиэдра
Спектроскопия кругового дихроизма	То же
Колебательная спектроскопия (ИК, КР)	То же
Магниторезонансная спектроскопия (ЭПР, ЯМР)	Качественная частичная о координационном числе и форме координационного полиэдра, частичная количественная о пространственном расположении органических лигандов в координационной сфере
γ-Резонансная спектроскопия	Качественная частичная о координационном числе и форме координационного полиэдра
Магнетохимия (определение магнитной восприимчивости)	То же
Диэлькометрия (определение дипольных моментов)	То же
* ДТСРСП — дальняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения.	

Дифракционные методы, как видно из приведенной выше таблицы, позволяют получить полную количественную структурную информацию для соединений в любом агрегатном состоянии. Однако каждый из вариантов дифракционных методов имеет свои ограничения.

Электронография из-за сильного поглощения электронов веществом не применяется для конденсированных фаз, за исключением сверхтонких пленок. Поскольку рентгеновское излучение рассеивается электронными оболочками атомов, **рентгенография** также имеет ограничения использования. Во-первых, наиболее легкие атомы, имеющие маленькие электронные оболочки, слабо рассеивают рентгеновские лучи. Поэтому на рентгенограммах нельзя идентифицировать рассеивание от атомов водорода. Во-вторых, атомы, расположенные рядом в Периодической системе Д.И. Менделеева, например, Co и Ni, Pb и Bi, электронные оболочки которых отличаются только одним электроном, дают схожие дифракционные картины, что не дает возможности различить их положения.

Нейтронография лишена этих недостатков, поскольку нейтроны рассеиваются ядрами. Она могла бы стать главным среди дифракционных методов, если бы не высокая стоимость исследований и недоступность широкому кругу исследователей из-за необходимости использования ядерного реактора как источника нейтронов.

Нетривиальной задачей бывает выделение вещества в виде монокристалла. Если это не удастся, рентгенография теряет свои преимущества, поскольку не дает полной количественной структурной информации для поликристаллических и аморфных веществ.

Остальные экспериментальные методы, за исключением микроволновой спектроскопии для вращательных спектров простых молекул в газовой фазе, не дают полной количественной структурной информации.

Электронные спектры поглощения в разных спектральных диапазонах широко применяются как источник стереохимической информации. Теория электронной спектроскопии основана на том, что система электронных уровней отражает как особенности состава веществ, так и их пространственное строения. Например, окраска соединений часто бывает характеристичным признаком их состава и строения. Широко известный пример характеристичности цвета проявляют комплексы Co(II), которые могут окрашивать растворы в розовый цвет, свидетельствующий об образовании октаэдрических комплексов, или синий, что указывает на тетраэдрическую координацию. Давно известно изменение цвета водного раствора CrCl_3 в зависимости от концентрации и температуры, что еще во времена А. Вернера связывали с образованием гидратных изомеров.

Такие параметры электронных спектров поглощения, как количество, интенсивность и поляризация полос, а также их положение в шкале частот, несут информацию о составе и некоторых аспектах строения соединений.

Приведем некоторые примеры идентификации пространственных форм координационных соединений по их спектрам поглощения в видимой области.

Состав и пространственная форма комплекса	Характерные особенности окраски и спектров поглощения соединений
$[\text{Co}(\text{gly})_3]^*$	Две полосы поглощения в диапазоне 16...30 тыс. см^{-1}
<i>цис</i> -форма	Красное соединение, обе полосы поглощения в видимой области имеют гауссову форму
<i>транс</i> -форма	Пурпурное соединение, обе полосы негауссовы, уширенные
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$	Две полосы поглощения в диапазоне 13...23 тыс. см^{-1}
<i>цис</i> -форма (виолеосоль)	Сине-фиолетовое соединение, две полосы в видимой области разделены на 5 тыс. см^{-1}
<i>транс</i> -форма (празеосоль)	Зеленое соединение, две полосы слиты в одну широкую асимметричную
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$	Качественная частичная о координационном числе и форме координационного полиэдра
<i>цис</i> -форма	Фиолетовое
<i>транс</i> -форма	Зеленое
$[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]^+$	
<i>цис</i> -форма	Красно-оранжевое
<i>транс</i> -форма	Желто-оранжевое
$[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$	
<i>цис</i> -форма	Фиолетовое
<i>транс</i> -форма	Серо-зеленое
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$	
<i>цис</i> -форма	Оранжевое
<i>транс</i> -форма	Лимонно-желтое

* gly — анион аминокислоты.

Теоретические аспекты зависимости электронных спектров поглощения от состава и пространственного строения координационных соединений рассмотрены в разд. 3.4.

Колебательная спектроскопия широко применяется для исследования пространственного строения координационных соединений. Иногда для определения пространственной формы соединения достаточно наличия полос с определенным положением максимумов в ИК- или (и) КР-спектрах. Такие полосы называют характеристичными. В общем случае необходимо решать колебатель-

ную задачу, т. е. сравнивать теоретически рассчитанные частоты колебаний для определенных пространственных форм соединения с ее экспериментально измеренным спектром.

Рассмотрим несколько примеров.

Нитрит-ион может координироваться несколькими способами, чаще двумя: $M-NO_2$ (нитросоединения, нитрогруппа координируется через азот) или $M-ONO$ (нитритосоединения, нитрогруппа координируется через кислород). Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования колебательных спектров дали возможность идентифицировать изомерные формы.

Соединения со связью $M-NO_2$ имеют две характеристичные полосы в ИК-спектрах: $1470...1370$ и $1340...1320$ cm^{-1} , принадлежащие антисимметричному и симметричному валентным колебаниям NO соответственно.

Две характеристичные полосы соединения со связью $M-ONO$, соответствующие валентным колебаниям $N-O$, хорошо разделены: максимум одной полосы находится в интервале $1485...1400$ cm^{-1} , а второй — $1110...1050$ cm^{-1} . Кроме того, в нитритосоединениях нет полосы веерного колебания около 620 cm^{-1} , наблюдающейся в ИК-спектрах всех нитросоединений. Примеры изомерных соединений и соответствующих частот в ИК-спектрах приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Характеристичные колебательные частоты координированных NO_2 -групп, cm^{-1}

Соединение	ν_1	ν_2	ν_3	Соединение	ν_1	ν_2	ν_3
$K_3[Co(NO_2)_6]$	1386	1332	637	$[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$	1468	1065	—
$K_3[Ir(NO_2)_6]$	1395, 1375	1330	657	$[Rh(NH_3)_5ONO]Cl_2$	1461, 1446	1063	—
$K_3[Rh(NO_2)_6]$	1395	1340	627	$[Ni(py)_4(ONO)_2]$	1393	1114	—

Возможности колебательной спектроскопии для идентификации *цис*-, *транс*-изомеров октаэдрических тетрааминдихлоро- и плоскоквадратных диаминдихлоро-комплексов изучались во многих лабораториях. Теоретико-групповой анализ показал, что в ИК-спектрах *транс*-тетрааминдихлорокомплексах (симметрия D_{4h}) активными должны быть лишь одно валентное колебание $M-N$ (симметрия E_u) и одно валентное колебание $M-Cl$ (симметрия A_{2u}), а для *цис*-изомера (C_{2v}) — четыре валентных колебания $M-N$ (два A_1 ; B_1 и B_2) и два валентных колебания $M-O$ (A_1 , B_1).

Таким образом, понижение симметрии при переходе от *транс*- к *цис*-изомерам обуславливает расщепление полос валентных колебаний обоих типов: $M-N$ и $M-Cl$. Этот общий вывод действительно справедлив и расщепление, наблюдаемое в экспериментальных ИК-спектрах, проиллюстрировано в табл. 3.2 на примере плоско-квадратных комплексных соединений дихлородиамминплатина(II) и дихлородиамминпалладий(II).

Таблица 3.2. Частоты валентных колебаний плоскоквадратных соединений дихлородиамминплатина(II) и дихлородиамминпаладий(II), см⁻¹

Соединение	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{Cl})$
<i>транс</i> -[Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂]	496	333
<i>цис</i> -[Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂]	495, 476	327, 306
<i>транс</i> -[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂]	572	365
<i>цис</i> -[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂]	510	330, 323

Как видно из данных табл. 3.2, для *цис*-соединений почти всегда наблюдается большее количество полос в спектрах, хотя количество их не соответствует предсказаниям теории симметрии. Это разногласие обусловлено большой шириной полос и вместо полного их расщепления для *цис*-изомеров экспериментально наблюдается лишь изменение контура полосы, появление асимметрии или плеч.

Резонансные методы. Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) дает данные о форме, интенсивности и положении полос в спектре резонансного поглощения. Из этих данных вычисляются химические сдвиги полос ЯМР ядер разных атомов и релаксационные параметры T_1 и T_2 . Химический сдвиг зависит от магнитного экранирования ядра, обусловленного строением электронной оболочки молекулы и магнитными свойствами окружающей среды (растворителя). Квантовохимические методы позволяют вычислить величины химических сдвигов атомов в спектрах ЯМР, зависящих от пространственного строения соединений. Так устанавливается соответствие между экспериментальными значениями химических сдвигов и пространственным строением соединений. Очень большие возможности для исследования динамики взаимопревращений пространственных форм координационных соединений открывает анализ релаксационных параметров, что обусловило становление отдельного научного направления — *ядерной магнитной релаксационной спектроскопии*.

Рассмотрим примеры применения ЯМР-спектроскопии для исследования состава (координационное число) и пространственного строения координационных соединений.

Большая информация о свойствах сольваток комплексов в растворах была получена с помощью ЯМР-спектроскопии.

Если обмен молекул растворителя между сольватной оболочкой иона металла (комплекса) и растворителя происходит достаточно медленно (константа скорости реакции обмена $k \ll 10^{-6} \text{ с}^{-1}$), то в спектре наблюдается два сигнала исследуемого ядра растворителя. Один сигнал обусловлен координированными молекулами растворителя, а второй — свободными. При увеличении скорости обмена сигналы свободных и координированных молекул растворителя сближаются и могут слиться в один уширенный сигнал. Если скорости реакций обмена очень велики ($k \gg 10^{-6} \text{ с}^{-1}$), метод ЯМР не дает возможность

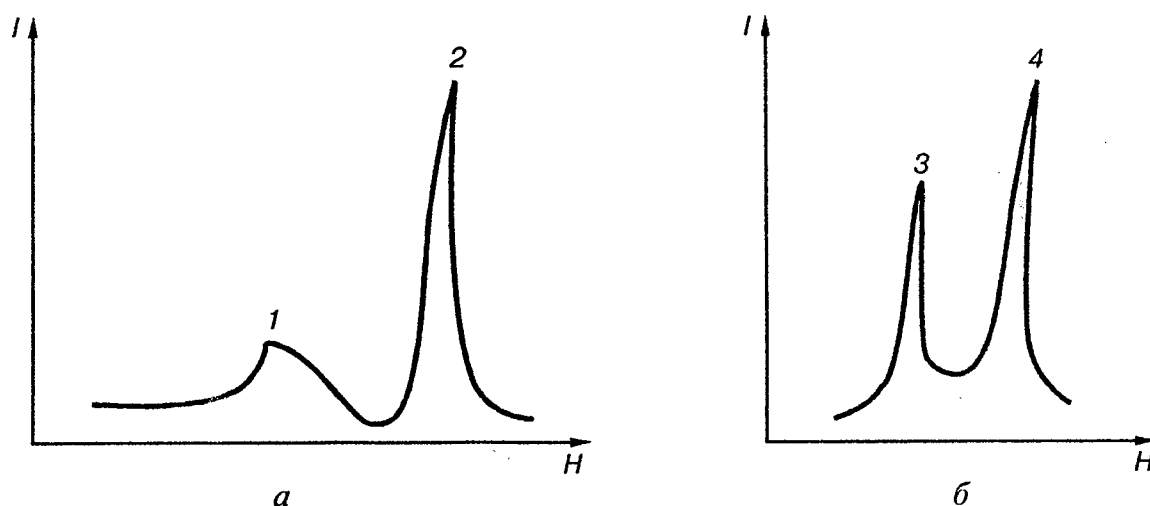


Рис. 3.24. Спектры ПМР воды (а) и метильных групп диметилсульфоксида (б):

1, 2 и 3, 4 — сигналы протонов свободных и координированных молекул воды и диметилсульфоксида соответственно

различить свободные и связанные молекулы растворителя, в спектрах ЯМР наблюдается единственный сигнал молекул растворителя.

При исследовании реакций гидратации часто измеряют спектр на ядрах ^{17}O , поскольку реакции обмена этих ядер происходят намного медленнее, чем реакции обмена протонов. При изучении нелабильных гидратов и сольватов с медленным обменом атомов водорода измеряют спектры парамагнитного резонанса (ПМР).

Расщепление сигналов ПМР H_2O и метильных групп Me_2SO в 1М растворе AlCl_3 в смешанном растворителе H_2O (80 %) + Me_2SO (20 %) показано на рис. 3.24.

Определив соотношение площадей полос связанной (S_B) и свободной (S_A) форм растворителя, вычисляют количество связанного (m_B) и свободного (m_A) растворителя в молях. Учитывая общую концентрацию металла в молях (m_M), вычисляют координационное число (к. ч.): $S_B/S_A = m_B/m_A$, $m_B = \text{к. ч.} \cdot m_M$. После математического преобразования получаем:

$$\text{к. ч.} = \frac{S_B \cdot m_{\text{tot}}}{m_M \cdot S_B + m_M \cdot S_A},$$

где $m_{\text{tot}} = m_A + \text{к. ч.} \cdot m_M$.

Исследование показало, что в этих концентрационных условиях состав сольватокompлекса соответствует формуле $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Me}_2\text{SO})]$.

Разные пространственные формы координационных соединений (*цис*-, *транс*-изомеры, оптические изомеры) могут сосуществовать в растворах и твердой фазе или находиться в динамическом равновесии. Соотношение их концентраций в растворе и скорости превращений зависят как от свойств самих комплексов, так и от типа растворителя и температуры. Поскольку разница энергий пространственных форм (ΔE) может быть лишь несколько кДж/моль и быть сопоставимой с тепловой энергией, молярные доли разных пространственных форм рассчитывают по известной формуле:

$$m_i = \frac{\exp[-\Delta E_i/(RT)]}{\sum_i \exp[-\Delta E_i/(RT)]}.$$

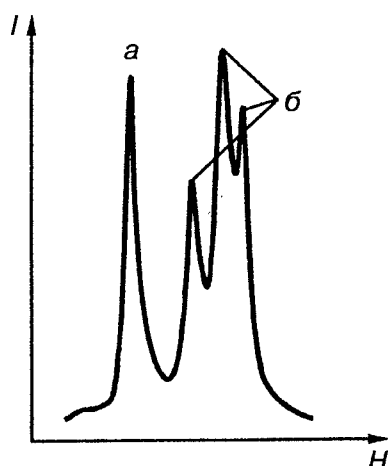


Рис. 3.25. Спектр ЯМР на ядрах ^{19}F трис(трифторацетилацетоната)галлия:

a — синглетный сигнал; b — триплет

Теория динамического ЯМР позволяет по форме полос в спектрах рассчитать как равновесные, так и кинетические характеристики реакций стереохимических превращений.

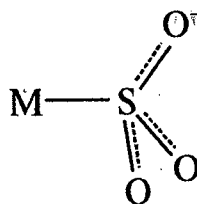
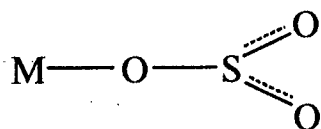
Спектры ЯМР на ядрах ^{19}F для *цис*- и *транс*-изомеров трис(трифторацетилацетоната)галлия приведены на рис. 3.25. В ЯМР-спектре синглет соответствует *цис*-изомеру, а триплет — *транс*-изомеру.

Исследования спектров ЯМР серий водных растворов разнолигандных комплексов In(III) показали, что по величине химического сдвига ядер ^{19}F удастся четко различить комплексы с разным составом внутренней сферы. Сдвиги измерены относительно CFCl_3 :

Комплекс	Химический сдвиг, м. д.	Комплекс	Химический сдвиг, м. д.
$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4\text{ClF}]^+$	153...157	$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}(\text{NCS})]^+$	150...151
$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_2\text{F}]$	136...142	$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}(\text{NCS})_2]$	143
$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_3\text{F}]^-$	120...125	$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}(\text{NCS})_3]^-$	136...137
$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4\text{F}^{2-}$	102...106	$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})]\text{F}(\text{NCS})_4^{2-}$	128...130
$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_3\text{ClF}_2]$	145...150	$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_2(\text{NCS})]$	145...146
$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2\text{F}_2]^-$	132...135	$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_2(\text{NCS})_2]^-$	141
$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3\text{F}_2]^{2-}$	115	$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2(\text{NCS})_3]^{2-}$	135
$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2\text{F}_3]^{2-}$	128...131	$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_3(\text{NCS})_2]^{2-}$	140

ЯМР-спектроскопия дает возможность решать сложные задачи: идентификации пространственных и оптических изомеров, а также изомеров других типов, например, связанных со способом координации лиганда (изомерия связи).

Для сульфит-иона, координирующегося двумя способами:



исследованы спектры ЯМР на ядрах аквааминсульфитных комплексов Co(III) . Сдвиги измерялись относительно сигнала кобальта в $1M$ водном растворе

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Исходя из формул изомеров и величин химических сдвигов ^{59}Co , идентифицированы следующие изомерные формы:

Комплекс	Химический сдвиг, м. д.
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]^+$	1266
<i>цис</i> - $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{SO}_3]^+$	256
<i>транс</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_3\text{OSO}_2]^-$	588
<i>транс</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]^-$	2188
<i>цис</i> - SO_3 , <i>mer</i> - NH_3 , $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3(\text{SO}_3)_2]^-$	2278
<i>транс</i> - NH_3 , <i>mer</i> - SO_3 , $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_3]^{3-}$	2751
<i>цис</i> - NH_3 , <i>fac</i> - SO_3 , $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_3]^{3-}$	3019
<i>mer</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{SO}_3)_3]^{3-}$	3195
<i>fac</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{SO}_3)_3]^{3-}$	3650

Специфические возможности метода ЯМР открываются при исследовании парамагнитных молекул в растворе. Возможность исследования геометрических параметров соединений связана с тем, что влияние парамагнитного ядра на химический сдвиг сигнала резонирующего ядра зависит от расстояния между ними. Это дает возможность определить пространственное расположение лиганда в координационной сфере парамагнитного центрального атома. Влияние парамагнитных ядер на сигналы ЯМР впервые исследовал У.Д. Найт (публикация 1949 г.). Открытое явление названо в литературе *найтовский сдвиг*. Со временем были открыты (1960 г.) дополнительные сдвиги сигналов ПМР в водных растворах парамагнитных солей металлов.

3.3.2. Теоретические методы исследования пространственного строения координационных соединений

Современные методы расчета энергии взаимодействия атомов в молекулах, следовательно, и все характеристики пространственного строения соединений (длины связей, валентные и двугранные углы) основаны на квантовой механике. Общим решением задачи о пространственном строении вещества является вычисление потенциальной поверхности как функции внутренних координат. Количество внутренних координат (q) связано с числом атомов (N) в соединении соотношением: $q = 3N - 6$. Потенциальная поверхность — это сложная функция большого числа переменных, например, 24 переменные для десяти-атомной молекулы.

До становления квантовохимических методов для оценки свойств координационных соединений применялись методы, основанные на законах класси-

ческой физики, в которой электроны, атомы и молекулы рассматривались как тела, движущиеся по законам Ньютона и взаимодействующие между собой по закону Кулона. Естественно, основными считались электростатические (кулоновские) взаимодействия. При всей наивности такого подхода, конструктивной являлась идея о влиянии соотношения размеров центрального атома и лигандов на состав и относительную устойчивость координационной сферы.

Усилиями В. Косселя и в дальнейшем А. Магнуса и Е. Лемберта исследователи пришли к понятию *критическое соотношение радиусов центрального атома и лиганда*: $\rho = r_M : r_L$. Стабильной координационная сфера может быть лишь при значениях этой величины, находящейся в определенных пределах. Наиболее устойчивы соединения, в которых соприкасаются только ионы противоположного знака (рис. 3.26, а). Структура (рис. 3.26, б) с меньшим значением ρ менее устойчива из-за более близкого расположения одинаково заряженных лигандов. Структура (рис. 3.26, в) неустойчива, центральный атом может перемещаться в полости, образованной лигандами, что приведет к образованию более устойчивого комплекса с меньшим к. ч. (рис. 3.26, г).

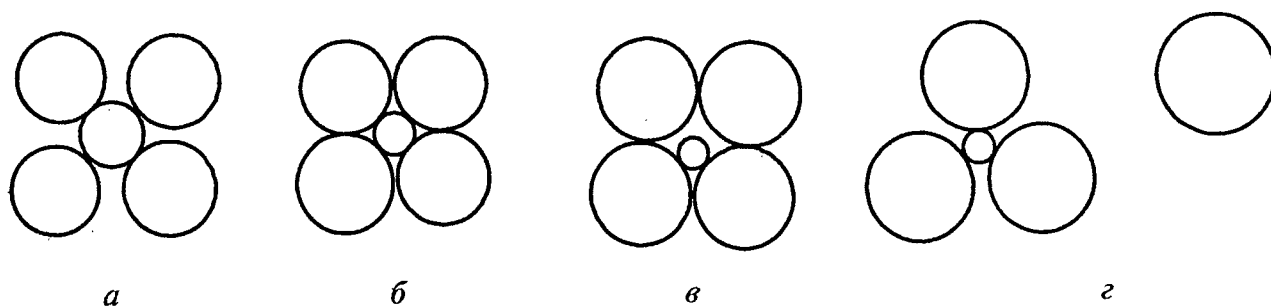


Рис. 3.26. Пространственное расположение лигандов при разных значениях ρ

Были оценены интервалы значений ρ , допускающие существование комплексов с данным к. ч. (табл. 3.3). Действительно известно, что в кристаллических галогенидах щелочных металлов литию свойственно к. ч. 4 в хлоридах, бромидов и иодидов, а хлоридам, бромидов и иодидов натрия и калия свойственно к. ч., равное 6, и т. д.

Таблица 3.3. Интервалы критических соотношений радиусов ионов

к. ч.	$\rho = r_M : r_L$	Геометрическое расположение координированных групп
2	$\rho < 0,15$	Прямая линия
3	$0,15 < \rho < 0,22$	Равносторонний треугольник
4	$0,22 < \rho < 0,41$	Тетраэдр
6	$0,41 < \rho < 0,73$	Октаэдр
8	$0,73 < \rho < 1,37$	Куб

Таким образом, простые геометрические соотношения оказались полезными для обобщения большого числа экспериментальных данных по строению кристаллов и молекул координационных соединений.

Попытки усовершенствования ионной модели строения комплексов связаны с более точным учетом межлигандных взаимодействий с использованием разных формул типа B/r^n , где показатель степени n и константу B выбирали эмпирически.

Самыми стабильными координационными полиэдрами с наименьшим межлигандным кулоновским отталкиванием, оказались:

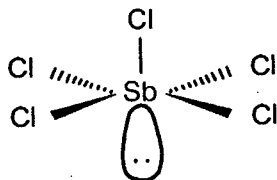
к. ч.	Координационный полиэдр
2	гантель
3	равносторонний треугольник
4	тетраэдр
5	тригональная бипирамида
6	октаэдр
7	одношапочный октаэдр $\geq$ одношапочная тригональная призма $\geq$ пентагональная бипирамида
8	квадратная (Архимедова) антипризма $>$ тригональный додекаэдр $>$ куб
9	трехшапочная тригональная призма $\geq$ одношапочная квадратная антипризма
10	двухшапочная квадратная антипризма $\geq$ сфенокорона $\geq$ четырехшапочная тригональная призма
12	икосаэдр

Полезным оказался качественный *подход Гиллеси—Найхолма* в понимании возможных координационных чисел и координационных полиэдров, образуемых центральным атомом разных групп или центральным атомом в разных степенях окисления. Их подход основан на представлениях о межэлектронном отталкивании в соединениях. Различают два типа валентных электронов (электронных пар): *связевые* (с.э.п.) и *неподеленные* (н.э.п.). Относительная величина межэлектронного взаимодействия (отталкивания) задается неравенствами:

$$\text{н.э.п.—н.э.п.} > \text{н.э.п.—с.э.п.} > \text{с.э.п.—с.э.п.}$$

Таким образом, взаимное расположение атомов в молекуле определяется количеством образуемых атомом связей (количеством связевых электронных пар) и количеством неподеленных электронных оставшихся на каждом атоме после образования связей. Каждый атом в соединении характеризуется формулой (структурным типом): AX_nE_m , где n — количество связей (связевых пар); m — количество неподеленных пар.

На основе этого подхода можно объяснить, например, почему пространственное строение SbCl_5^{2-} — квадратная (тетрагональная) пирамида, а не более выгодная, с точки зрения межлигандного взаимодействия, тригональная бипирамида, реализующаяся в соединении SbCl_5 . Структурный тип атома сурьмы в соединении SbCl_5^{2-} обозначается как AX_5E и графически изображается так:



Неподеленная электронная пара из-за сильного отталкивания от связевых пар $\text{Sb}-\text{Cl}$ не дает возможности атомам хлора расположиться в вершинах тригональной бипирамиды. В соединениях SbCl_5 , $[\text{SbLPh}_4]$ ($\text{L} = \text{ONC}(\text{CN})\text{C}(\text{O} \text{NH}_2^-)$) (структурный тип AX_5) все валентные электроны связевые, отталкивание между связями одинаковое и потому лиганды расположены в вершинах тригональной бипирамиды (см. рис. 3.5).

Однако этот подход не может быть применен для комплексов переходных металлов, где центральный атом может содержать как неподеленные пары, так и *неспаренные* электроны, что принципиально не описывается структурными типами Гиллеспи—Найхолма. Так что, вопрос: почему, например, комплекс $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ имеет форму тригональной бипирамиды, а $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ — форму тетрагональной пирамиды, в схеме Гиллеспи—Найхолма вообще не может рассматриваться.

Влияние состава и свойств лигандов на строение координационной сферы. Широкое применение органических лигандов в современной координационной химии стимулировало использование известных концепций органической химии для понимания термодинамики и кинетики реакций комплексообразования. Одной из таких концепций является представление о влиянии *пространственных затруднений* на протекание реакций и стабильность соединений. Экспериментально установлено, что лиганды с одинаковыми донорными атомами и одинаковым способом координации, но значительно отличающиеся по размерам, могут существенно отличаться по способности образовывать комплексы. Другая концепция — это влияние *конформационных равновесий* органических лигандов. В комплексе лиганд может находиться не в самой выгодной конформации. Образование координационных связей центрального атома с донорными атомами лиганда может потребовать существенной пространственной перестройки лиганда. Энергия комплексообразования уменьшается при этом на величину разности энергий свободного и координированного лиганда. Ясно, что эта разность энергий может не только влиять на устойчивость комплексов, но и на пространственное строение координационной сферы.

Значительные усилия затрачены исследователями на нахождение оптимальных методов характеристики пространственных затруднений. Как, зная пространственное строение лигандов, оценить влияние пространственных затруднений на ход реакций комплексообразования?

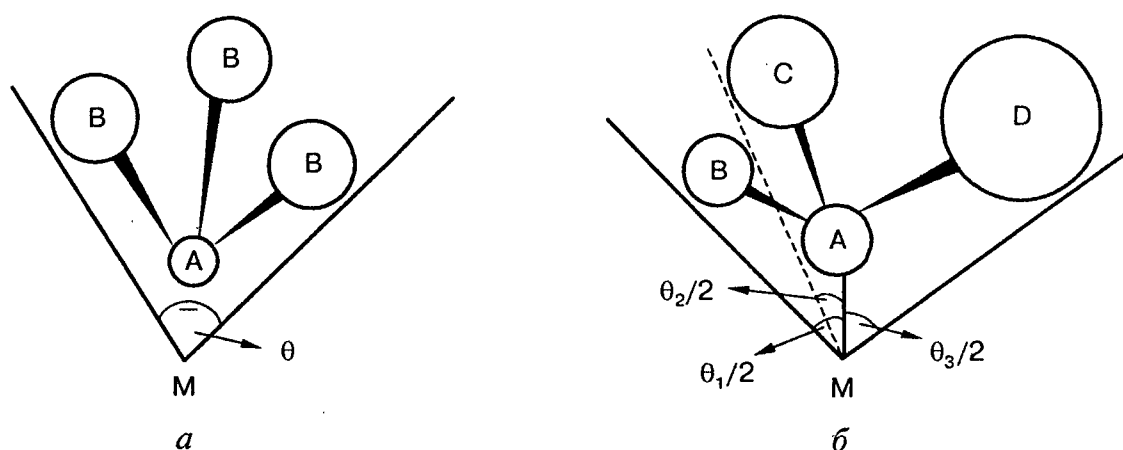


Рис. 3.27. Геометрическое определение конического (а) и полуконического (б) углов

Полезной характеристикой пространственного строения лигандов является их ван-дер-ваальсов объем. величиной, прямо связанной с ван-дер-ваальсовым объемом лиганда, является предложенный К. Толманом *конический угол* θ (рис. 3.27, а).

Вершина конического угла расположена на центральном атоме М, а стороны угла образованы внешними сторонами ван-дер-ваальсовых поверхностей, наиболее удаленных от оси атомов лиганда. В случае несимметричных лигандов, например, аминов и фосфинов (ER_3) с разными заместителями R, используют полуконические углы $\theta_i/2$, каждый из которых характеризует объем отдельных заместителей (рис. 3.27, б). Конический угол для соединений типа $ER_1R_2R_3$ вычисляют по формуле:

$$\theta = \frac{2}{3} \sum_i \theta_i/2.$$

Конический угол для лиганда AB_n (А и В — атомы, А соединен с металлом М) при известных расстояниях МА (R_{MA}) и ВА (R_{AB}) и известном ван-дер-ваальсовом радиусе атома В (R_B) можно вычислить по формуле:

$$\theta/2 = \arcsin \frac{R_B}{(a^2 + b^2)^{1/2}} + \operatorname{arctg} \left(-\frac{b}{a} \right),$$

где $a = R_{MA}R_{AB} \cdot \sin(\alpha - 90)$; $-b = R_{AB} \cdot \cos(\alpha - 90)$; α — угол, образованный атомами МАВ.

Разработана процедура определения конических углов из рентгеноструктурных данных. Вычисляют как телесный угол (Ω , ср), так и эквивалентный конический (θ' , °), который можно определить из телесного по формуле:

$$\theta' = 2 \arccos \left(1 - \frac{\Omega}{2\pi} \right).$$

Примеры вычисленных конических и телесных углов в разных координационных соединениях приведены в табл. 3.4. При вычислении конических углов фосфинов длина связи М—А принималась равной 0,228 нм.

Значения $\Omega/4\pi$, определяющие часть пространства вокруг центрального атома, занятую одним лигандом, приведены в скобках в последнем столбце.

Таблица 3.4. Значения конических и телесных углов фосфиновых лигандов в некоторых комплексах

Лиганд	Комплекс	Конический угол $\theta, ^\circ$	Эквивалентный конический угол $\theta', ^\circ$	Телесный угол Ω , ср
PEt_3	$[\text{PtL}_4]^{2+}$	132	120	3,14 (0,25)
PMe_2Ph	$[\text{PtL}_4]^{2+}$	122	115	2,88 (0,23)
PPh_3	$[\text{CuL}_3]\text{BF}_4$	145	133	3,77 (0,30)
	$[\text{PdL}_4]^{2+}$	145	126	3,43 (0,27)
$\text{P}(\text{cy})_3$	$[\text{PtL}_3]^{2+}$	145	141	4,18 (0,33)
	$[\text{PtL}_2]^{2+}$	145	147	4,48 (0,36)
$\text{P}(\text{Me})_2(i\text{-Pr})$	$[\text{PtL}_2]^{2+}$	209	177	6,09 (0,48)

Из приведенных данных видно, что молекула триэтилфосфина занимает четверть объема сферы вокруг центрального атома; поэтому комплексы с координационным числом 4 для этого лиганда не будут иметь пространственных затруднений. Анализ данных для трициклогексилфосфинового лиганда характеризуется двумя особенностями. Во-первых, этот лиганд занимает около трети сферического объема; поэтому, в согласии с экспериментальными данными, в соединениях с этим лигандом пространственные затруднения не будут проявляться, если к. ч. не будет превышать 3. Во-вторых, объем лиганда в дифосфиновом соединении палладия больше его объема в таком же соединении платины. Этот результат — общая особенность, связанная с методом определения молекулярного объема лигандов с помощью конического (телесного) угла.

Многие лиганды в комплексах могут находиться в разных конформациях, что дает для конических углов разные значения. Такие лиганды, в зависимости от их конформаций и взаимного расположения в координационной сфере, могут занимать разный *эффективный объем*. Например, кристаллографический анализ конических углов $\text{P}(\text{OMe})_3$ в 316 соединениях показал, что они делятся на две группы с коническими углами 117 и 130°. Четыре возможные конформации триметоксифосфина показаны на рис. 3.28.

Две наиболее распространенные группы комплексов содержат триметоксифосфиновый лиганд в конформациях 2 и 3. Наиболее стабильны комплексы с

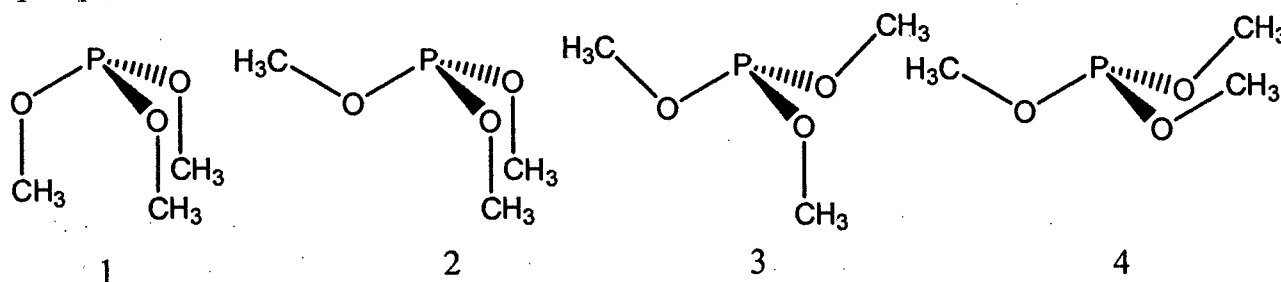


Рис. 3.28. Конформации триметоксифосфина

лигандом с конформацией 2. С конформацией лиганда 1 комплексы не обнаружены, и только в одном случае лиганд находился в конформации 4.

Лиганды могут частично «проникать» один в другой, уменьшая при этом свой эффективный объем, как, например, в трифосфинате, когда пространственные ограничения «принуждают» лиганд занять меньший эффективный объем (см. табл. 3.4). Именно эффекты уплотнения координационной сферы при образовании комплексов и кристаллической фазы обуславливают то, что конические углы θ , вычисленные для моделей комплексов, как правило, больше эквивалентных углов $\theta'(\Omega)$, определенных из рентгеноструктурных данных для реальных соединений.

Приведем значения конических углов для некоторых аминов:

Лиганд	Конический угол θ , °	Лиганд	Конический угол θ , °
NH_3	94	$\text{NH}(\text{cy})_2$	133
NH_2Me	106	NMe_3	132
$\text{NH}_2(n\text{-Pr})$	106	NEt_3	150
$\text{NH}_2(\text{cy})$	115	$\text{N}(n\text{-Pr})_3$	160
$\text{NH}_2(t\text{-Bu})$	123	$\text{N}(i\text{-Pr})_3$	220
NHMe_2	119	$\text{N}(\text{Bzl})_3$	173
$\text{NH}(n\text{-Pr})_2$	127	pip	121

3.4. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Современные представления об электронном строении координационных соединений, как и любых других химических соединениях, основаны на квантовой механике. При решении уравнения Шредингера используются, исходя из конкретных задач, разные приближения (квантовохимические методы). Необходимым для массовых (недорогих и быстрых) расчетов, является *adiaбатическое приближение*, не учитывающее вибронные взаимодействия. Для массовых расчетов электронного строения молекул применяют *одноэлектронное приближение*, недостатком которого является недоучет межэлектронного взаимодействия (энергии корреляции). В этом приближении движение электронов рассматривается при фиксированных положениях ядер. Для описания многих свойств соединений адиабатическое приближение не вносит существенных ошибок, но существуют свойства, которые нельзя понять с этим приближением.

Скорости движения электронов в легких атомах, а также молекулах, состоящих из легких атомов, и тяжелых атомах и соответствующих молекулах существенно различаются. В тяжелых атомах скорости движения электронов становятся сопоставимыми со скоростью света, поэтому на свойства тяжелых атомов и молекул существенно влияют *релятивистские* эффекты. Напомним появле-

ние «благородных» свойств у тяжелых переходных металлов (серебро, золото, палладий, платина и др.), полностью определяемых релятивистскими эффектами. Для молекул, состоящих из легких атомов, релятивистские эффекты дают обычно меньший вклад, чем точность, с которой эти свойства измеряются.

Метод МО ЛКАО или, более полно, метод самосогласованного поля Хартри—Фока—Рутаана (ССП ХФР), обозначаемый в научной литературе на романско-германских языках аббревиатурой *SCF HFR* (от англоязычных названий *Self Consisted Field* и *Harte—Fock—Roothaan*) — наиболее популярный *ab initio* метод на протяжении трех последних десятилетий. Точность метода зависит от выбранного для расчетов *атомного базиса*, методов учета *энергии корреляции* и методов учета *релятивистских эффектов*, если рассчитываются свойства веществ, содержащих тяжелые атомы.

Развитие вычислительных методов и компьютерной техники позволило достичь в квантовохимических расчетах энергий образования сравнительно небольших молекул, состоящих из атомов первых трех периодов, химической точности (≈ 1 ккал/моль).

Значительная трудность применения метода МО ЛКАО — это сильная зависимость времени расчета от размеров атомных базисов (приблизительно N^4 , N — количество атомных орбиталей). В такой пропорции возрастает количество вычисляемых интегралов и, соответственно, стоимость расчетов. Поэтому большие усилия направлены на разработку методов, в которых не было бы такой сильной зависимости объема расчетов от размера молекул.

Наиболее перспективным в этом отношении является метод, основанный на *теории функционала плотности* (ТФП), обозначаемый в научной литературе аббревиатурой DFT (от англоязычного названия *Density Functional Theory*). Преимущество этого метода состоит в значительно меньшем росте объема вычислений с ростом размера молекул при сохранении или даже увеличении точности расчетов по сравнению с методом СП ХФР. Сегодня реализованы алгоритмы с зависимостью N^3 и испытываются алгоритмы расчетов с зависимостью N^2 , т. е. на два порядка сокращается объем вычислений по сравнению с методом СП ХФР. Поэтому методом ТФП успешно рассчитывают свойства не только достаточно больших молекул, но и кристаллов, полимеров, поверхностных слоев адсорбированных веществ и т. д. Для расчетов свойств веществ в конденсированных фазах этот метод не имеет конкурентов.

Быстрый рост вычислительных возможностей компьютерной техники позволил эффективно заниматься дизайном соединений с требуемыми свойствами, инженерией кристаллов и других материалов. Квантовохимическое моделирование свойств соединений стало рабочим инструментом в большинстве химических лабораторий.

3.4.1. Основные понятия, характеризующие строение координационных соединений

Строение атомов и свойства соединений. Свойства химических соединений необходимо рассматривать в контексте со свойствами входящих в их состав атомов.

В зависимости от *типа валентных орбиталей* и *атомной массы* элементы делят на несколько групп.

В атомах легких элементов основными взаимодействиями, определяющими их химические свойства, являются электростатическое притяжение электронов к ядру и межэлектронное взаимодействие. В атомах тяжелых элементов к этим взаимодействиям добавляются релятивистские эффекты, в частности, магнитное спин-орбитальное взаимодействие. Следовательно, строение молекул, состоящих из тяжелых атомов, должно рассматриваться с учетом этого дополнительного взаимодействия. Разумеется, резкой границы между «легкими» и «тяжелыми» атомами провести невозможно. Качественно принято считать: элементы верхней трети Периодической системы элементов Д.И. Менделеева «легкими». Для них релятивистские эффекты в первом приближении можно не учитывать. Свойства элементов нижней трети Периодической системы нельзя количественно описать без учета релятивистских эффектов. Средняя треть элементов Периодической системы наиболее трудна для качественного описания свойств. Разные свойства этих элементов и их соединений по-разному зависят от релятивистских эффектов.

По типу валентных орбиталей элементы делятся на *непереходные s-, p-элементы* (элементы подгрупп А, элементы главных подгрупп), *переходные d-элементы* (элементы подгрупп Б), *лантаноиды и актиноиды (f-элементы)*.

Особенности строения атомов с разными типами валентных орбиталей и соответствующих молекул можно представить, проанализировав диаграммы экспериментально измеренных энергий разных состояний атомов углерода и титана (рис. 3.29). Как видим, рассел-саундерсовские термы (^3P , ^1D , ^1S), по-

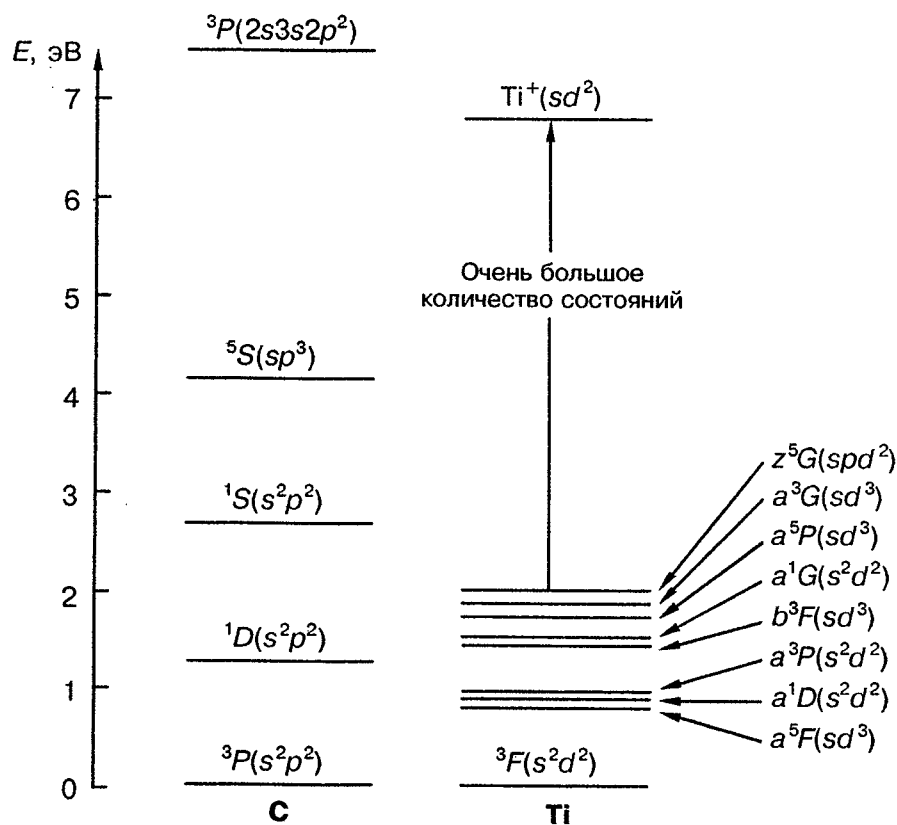


Рис. 3.29. Энергии возбужденных состояний атомов углерода и титана

рождаемые конфигурацией основного состояния углерода $2s^2 2p^2$, расположены ниже уровней, соответствующих ближайшим возбужденным состояниям $2s 2p^3$ и $2s 2p^2 3s$.

Хотя титан имеет такое же количество валентных электронов ($3d^2 4s^2$), как и углерод, изменение типа валентных орбиталей приводит к принципиально другой ситуации. Рассел-саундерсовские термы (^3P , ^1D , ^1G), соответствующие основному состоянию, не являются нижайшими и расположены очень близко к термам, происходящим от нижайших возбужденных состояний ($3d^3 4s$) и ($3d^2 4s 4p$), и чередуются с ними по значениям энергии. В диапазоне энергий 2...7 эВ из-за большой плотности уровней существует непрерывный спектр.

Такая высокая плотность энергетических уровней требует очень точно учитывать энергии корреляции при выполнении квантовохимических расчетов свойств соединений переходных металлов.

В качественном же аспекте в значительной мере утрачивается возможность использования атомных водородоподобных орбиталей для анализа свойств переходных металлов и их соединений.

Для соединений **непереходных элементов** использование, например, гибридных sp^3 -, sp^2 - или sp -орбиталей — довольно эффективный прием для качественного анализа пространственного строения и других свойств соединений, тогда как для соединений переходных металлов этот подход с использованием разных $s^n d^m$ -гибридных орбиталей оказался неэффективным.

Специфику строения **переходных металлов** и их комплексов определяет наличие валентных nd -орбиталей. Общую электронную конфигурацию атомов переходных металлов можно написать так: $Ar ns^a (n-1)d^b$, где Ar — замкнутая оболочка аргона, $a = 0, 1, 2$; $b = 1, 2, \dots, 10$. Квантовохимические расчеты показали, что $(n-1)d$ -орбитали плотнее окружают ядро и в среднем расположены ближе к ядру, чем ns -орбитали, что проиллюстрировано на рис. 3.30 (j — квантовое число).

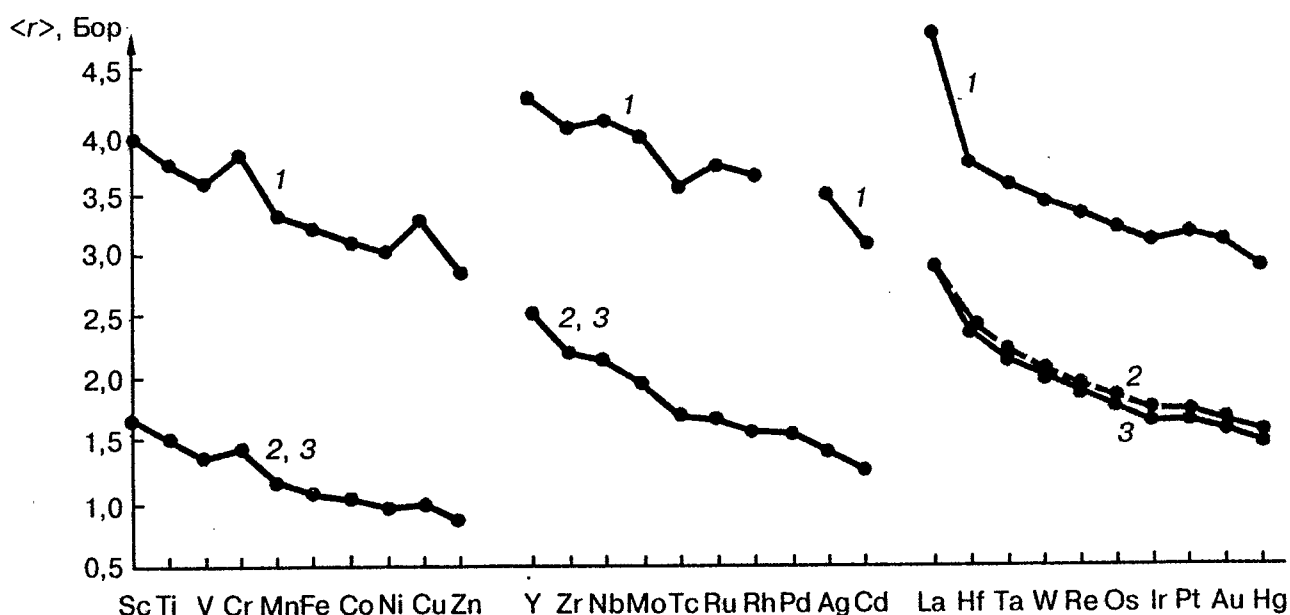


Рис. 3.30. Средние значения радиусов ns - и $(n-1)d$ -орбиталей переходных элементов:
1 — ns ; 2 — $(n-1)d, j = l + 1/2$; 3 — $(n-1)d, j = l - 1/2$

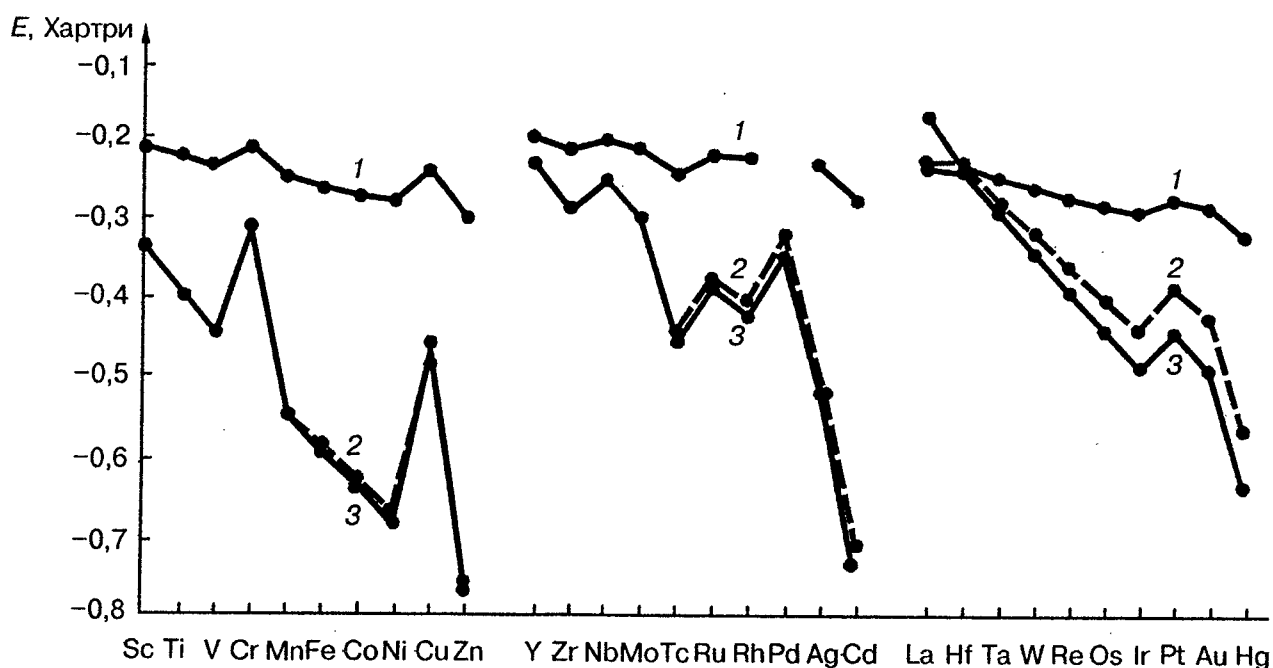


Рис. 3.31. Энергии ns - и $(n-1)d$ -орбиталей:
 1 — ns ; 2 — $(n-1)d, j = \ell + 1/2$; 3 — $(n-1)d, j = \ell - 1/2$

Рассчитанные энергии ns - и $(n-1)d$ -орбиталей переходных металлов представлены на рис. 3.31.

В соответствии с меньшим средним расстоянием $(n-1)d$ -орбиталей от ядра они более стабильны, чем ns -орбитали, что называют *орбитальным эффектом*. Именно такой порядок уровней получается при расчетах методом Хартри—Фока—Рутаана, в которых игнорируется энергия корреляции электронов. Однако на энергию состояний атомов, соответствующих определенным конфигурациям: $ns^2(n-1)d^q$, $ns^1(n-1)d^{(q+1)}$, $ns^0(n-1)d^{(q+2)}$, влияет энергия корреляции. Поскольку ns -орбитали более диффузны, межэлектронное взаимодействие в состоянии ns^2 меньше, чем в состоянии $(n-1)d^q$. Таким образом, конкуренция двух противоположных по влиянию на энергию уровней факторов — орбитального эффекта и энергии межэлектронного взаимодействия, определяет энергетическую выгодность тех или других конфигураций переходных металлов.

Электронные конфигурации переходных металлов IV, V и VI периодов в основном состоянии приведены ниже:

IV период ($3d^n4s^m$)

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^5s^1	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2	$d^{10}s^1$

V период ($4d^n5s^m$)

Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^5s^1	d^5s^2	d^7s^1	d^8s^1	d^{10}	$d^{10}s^1$

VI период ($5d^n 6s^m$)

La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
$d^1 s^2$	$d^2 s^2$	$d^3 s^2$	$d^4 s^2$	$d^5 s^2$	$d^6 s^2$	$d^7 s^2$	$d^9 s^1$	$d^{10} s^1$

Из приведенных конфигураций видно, что в отличие от переходных металлов IV периода, где только дважды нарушается порядок заполнения d, s -орбиталей, в атомах Cr и Cu, в элементах V периода этот порядок нарушается 5 раз. Как видно из данных, приведенных на рис. 3.30 и 3.31, орбитальные радиусы и энергии уменьшаются с ростом заряда ядра. Отклонения от монотонной зависимости на этих кривых связаны с изменением электронной конфигурации основного состояния. Например, для Cr и Cu реализуются конфигурации $4s^1 3d^n$, тогда как для других переходных металлов этого периода конфигурациями основного состояния является $4s^2 3d^{(n-1)}$.

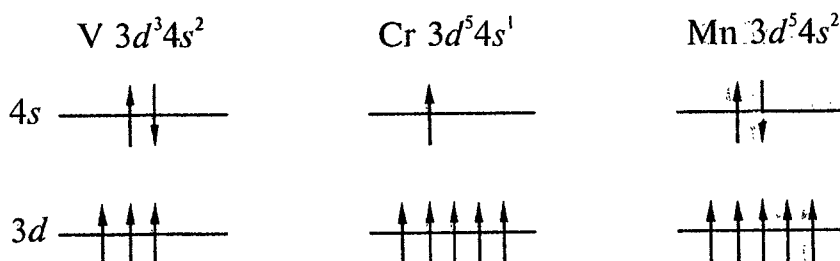
Разность орбитальных энергий ns и $(n-1)d$ уменьшается с ростом номера периода. Увеличение радиусов $(n-1)d$ -орбиталей и сближение их энергий с энергиями ns -орбиталей с ростом номера периода благоприятствует росту их валентной активности, что проявляется, например, в повышении относительной устойчивости высших степеней окисления более тяжелых элементов-аналогов, например: V—Nb—Ta и Cr—Mo—W.

Для самых тяжелых переходных металлов VI периода заметной становится также зависимость орбитальных энергий от квантового числа j , что является проявлением релятивистского эффекта (см. рис. 3.31).

Особенности строения атомов и ионов переходных металлов хорошо иллюстрируют энергии возбуждения электронов с $(n-1)d$ - на ns - на np -орбитали. Данные, рассчитанные из экспериментальных спектров атомов, приведены на рис. 3.32. Энергии возбуждения нейтральных атомов приведены на рис. 3.32, а, и аналогичные данные для однозарядных и двухзарядных ионов — соответственно на рис. 3.32, б и 3.32, в.

Обратим внимание на немонотонный ход энергий возбуждения $3d^{(n-1)}4s^2 \rightarrow 3d^n 4s^1$ в атомах переходных металлов IV периода. Отклонение от монотонности наблюдается (как и для средних радиусов и орбитальных энергий) на атомах Cr и Cu. Разность орбитальных энергий $3d$ и $4s$ иногда настолько мала, что относительная энергия конфигураций зависит от суммарного влияния двух взаимодействий: притяжения электронов к ядру (орбитальная энергия) и межэлектронного взаимодействия, включая энергию корреляции, зависящую от суммарного спина.

Рассмотрим электронные конфигурации и схемы заполнения уровней атомов V, Cr, Cu:



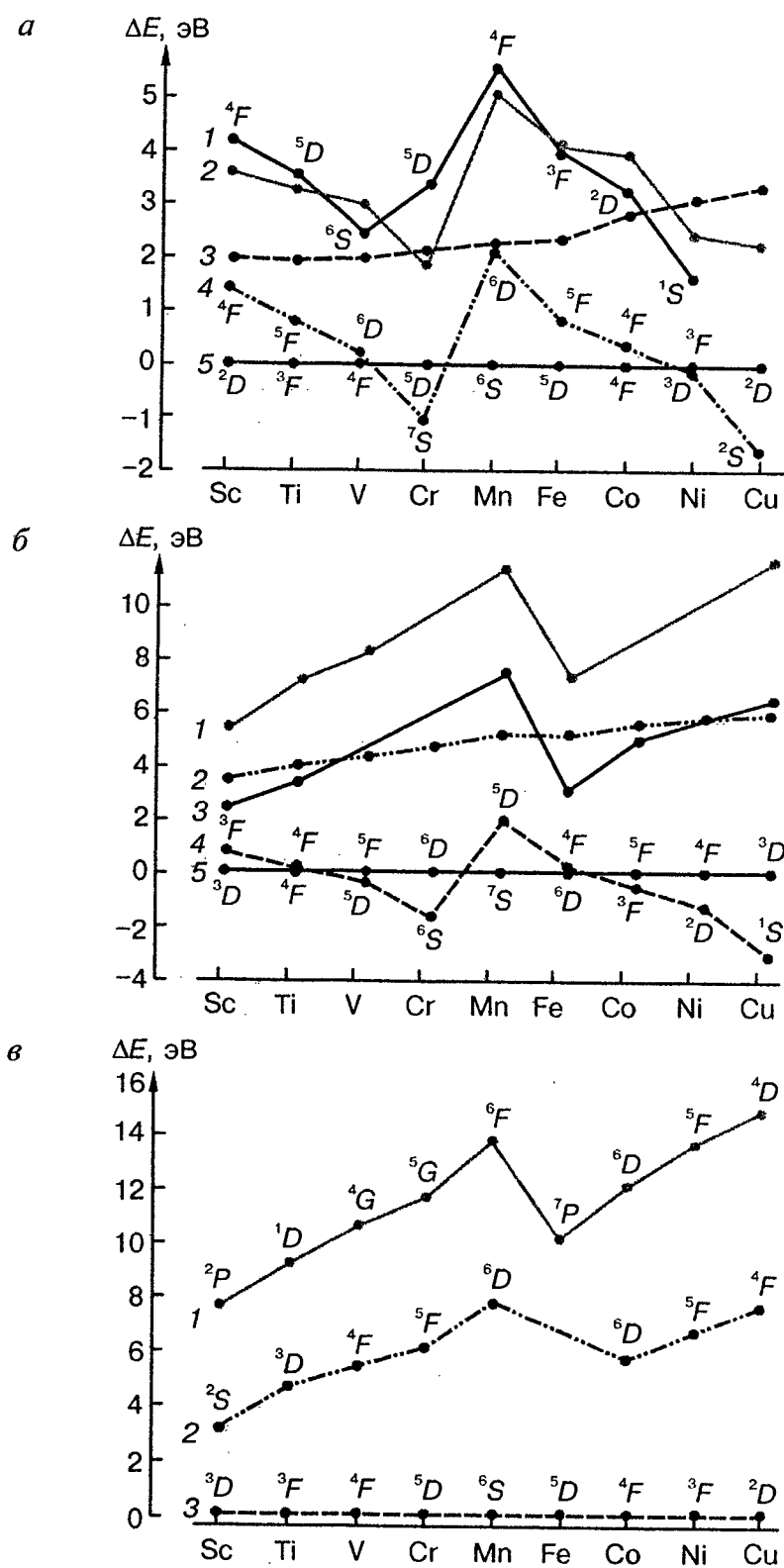


Рис. 3.32. Энергии возбуждения атомов и ионов переходных металлов IV периода:
 а: 1 — ($4s^2 3d^n \rightarrow 3d^{(n+2)}$); 2 — ($4s^2 3d^n \rightarrow 4p 3d^{(n+1)}$); 3 — ($4s^2 3d^n \rightarrow 4s 4p 3d^n$);
 4 — ($4s^2 3d^n \rightarrow 4s 3d^{(n+1)}$); 5 — основные термы атомов с конфигурацией $4s^2 3d^n$;
 б: 1 — ($4s 3d^n \rightarrow 4s 4p 3d^{(n-1)}$); 2 — ($4s 3d^n \rightarrow 4p 3d^n$); 3 — ($4s 3d^n \rightarrow 4s^2 3d^{(n-1)}$);
 4 — ($4s 3d^n \rightarrow 3d^{(n+1)}$); 5 — основные термы ионов M^+ с конфигурацией $4s 3d^n$;
 в: 1 — ($3d^n \rightarrow 4p 3d^{(n-1)}$); 2 — ($3d^n \rightarrow 4s 3d^{(n-1)}$); 3 — основные термы ионов M^{2+} с конфигурацией $3d^n$

Упомянутая конкуренция двух видов взаимодействия (притяжение электронов к ядру и межэлектронное отталкивание) приводит к существованию частично заполненного уровня, расположенного ниже заполненного уровня. Это кажущееся противоречие связано со стремлением охарактеризовать строение сложных атомов в терминах водородоподобных (одноэлектронных) орбиталей и соответствующих им энергетических уровней. Обратим внимание на разность энергий атомов с конфигурациями $3d^{(n-1)}4s^2$ и $3d^n4s^1$ нейтральных атомов V и Ni (рис. 3.32, а) или однозарядных катионов Ti, V, Fe и Co $3d^{(n-1)}4s^1 - 3d^n$ (рис. 3.32, б). Эти разности близки к нулю, и поэтому попытка охарактеризовать строение этих атомов переходных металлов электронными конфигурациями в терминах водородоподобных орбиталей и соответствующих уровней не имеет смысла.

Ионизация атомов переходных металлов в большей степени стабилизирует d -орбитали. В двухзарядных ионах конфигурация $3d^n$ всегда стабильнее, чем конфигурация $3d^{(n-1)}4s^1$ (рис. 3.32, в).

Таким образом, используя электронные конфигурации атомов переходных металлов для объяснения свойств образуемых ими комплексов, следует помнить о приближенности водородоподобной модели строения атомов, которая в определенных ситуациях становится неадекватной. Что касается количественного согласия экспериментальных данных и квантовохимически рассчитанных свойств координационных соединений переходных металлов, то оно достигается лишь при достаточно точном учете энергии корреляции и релятивистских эффектов.

Соединение атомов с образованием химического соединения целесообразно рассматривать как процесс, состоящий из нескольких этапов. Энергию образования комплекса ML_n можно представить как сумму трех составляющих:

- 1) энергия возбуждения центрального атома, ΔE_1 : $M + \Delta E_1 = M^*$;
- 2) энергия возбуждения лиганда, ΔE_2 : $L + \Delta E_2 = L^*$;
- 3) энергия взаимодействия M^* с L^* , ΔE_3 : $M^* + L^* = ML + \Delta E_3$.

Две первые составляющие определяют потери энергии на перевод свободных центрального атома и лиганда из основного состояния в валентное. Например, часто используют представления о валентных состояниях углерода sp^3 , sp^2 и sp , характеризующих строение валентной оболочки атома углерода в алканах, алкенах и алкинах соответственно. Образование этих состояний из основного состояния углерода (s^2p^2) требует затраты энергии.

Валентные состояния атомов переходных металлов характеризуются перераспределением электронов по ns -, np - и $(n-1)d$ -орбиталям и образованием ионов.

В соответствии с этим, энергия образования (диссоциации) соединения зависит от величин этих составляющих — энергий образования валентных состояний центрального атома и лигандов.

Третья составляющая характеризует экзотермический процесс — взаимодействие центрального атома с лигандами, находящимися в валентном (возбужденном) состоянии.

Для образования соединения должно выполняться соотношение:

$$|\Delta E_3| > |\Delta E_1| + |\Delta E_2|.$$

Сравним кривые изменения энергии однозарядных катионов переходных металлов IV периода при их возбуждении с изменением конфигураций $d^{(n-1)}4s^1 \rightarrow 3d^n$ (рис. 3.32, б) с изменением энергии образования моно- и дикарбониллов однозарядных катионов переходных металлов (рис. 3.33). Видно, что энергия образования карбониллов и энергии возбуждения свободных ионов переходных металлов изменяются так: максимальной энергии возбуждения иона Mn^+ соответствуют наименьшая энергия образования соединений $MnCO^+$ и $Mn(CO)_2^+$.

Свойства переходных металлов V периода более сложно зависят от их порядкового номера. Так же сложно изменяются и их электронные конфигурации.

Экспериментально измеренные энергии образования гомонуклеарных двухатомных молекул переходных металлов приведены на рис. 3.34. Как видно, энергии образования молекул A_2 , как и карбониллов и дикарбониллов, переход-

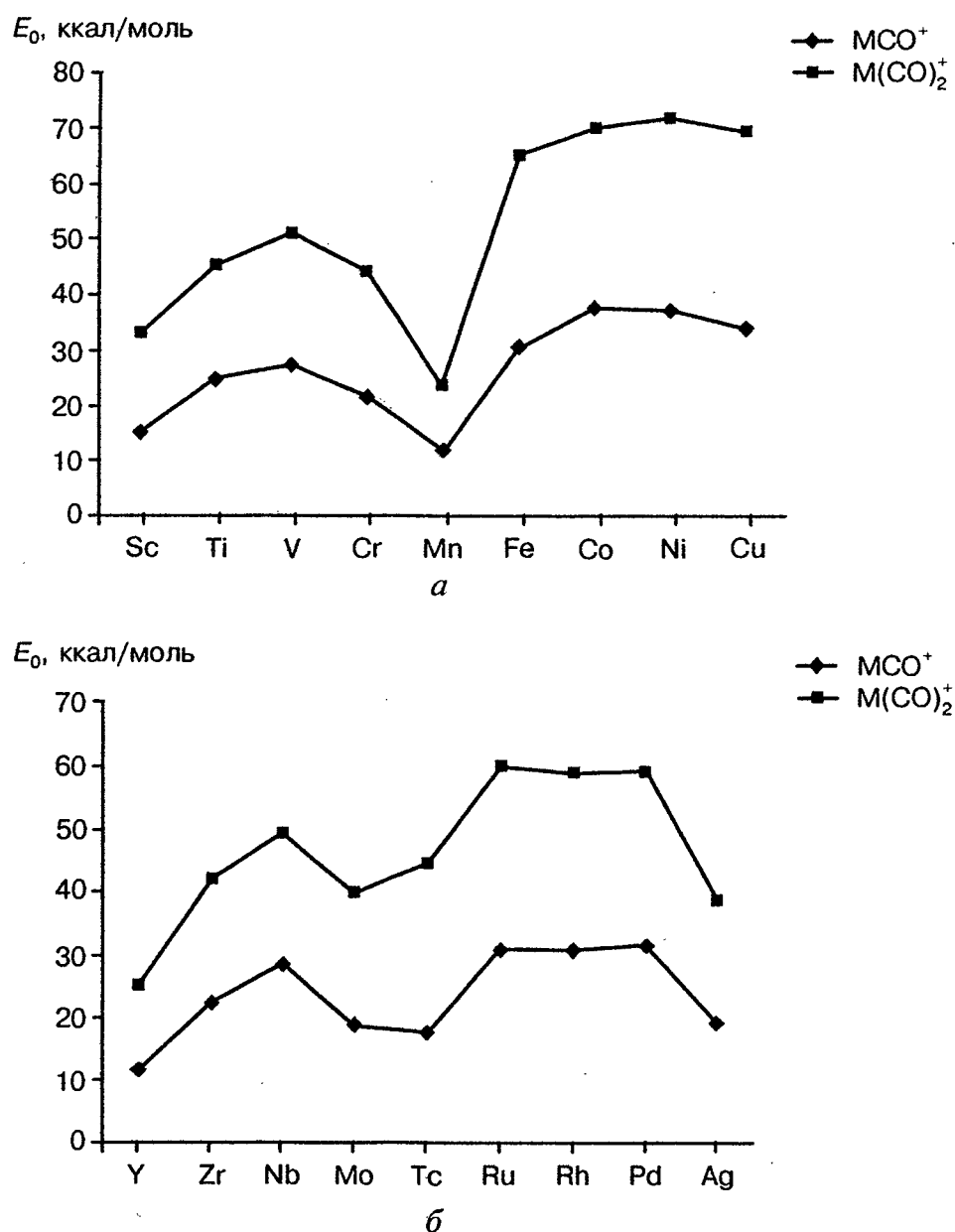


Рис. 3.33. Квантовохимически рассчитанные энергии образования катионов моно- и дикарбониллов переходных металлов IV (а) и V (б) периодов

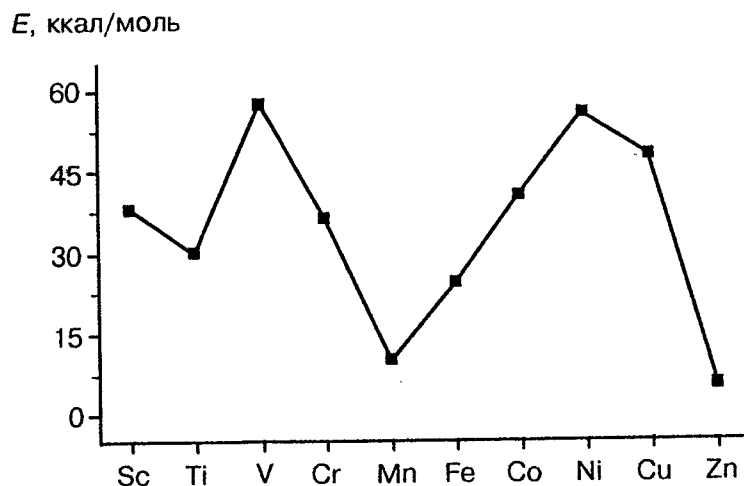


Рис. 3.34. Энергии образования молекул A_2 переходных металлов

ных металлов IV периода изменяются в целом симбатно. Наиболее устойчивыми являются соединения ванадия и никеля, наименее устойчивыми — соединения марганца.

Интересным примером использования свойств свободных атомов для понимания свойств веществ является исследованная Г.В. Ионовой с сотрудниками корреляция между параметрами электронного строения атомов переходных элементов и энергиями сублимации (когезии) металлов. В качестве параметров электронного строения атомов испытаны их энергии возбуждения из основного в состояние с электронной конфигурацией, хотя бы приближенно соответствующей валентному состоянию атома в металлической фазе.

Теплоты сублимации металлов (H) и энергии возбуждения $d^n s^2 \rightarrow d^{(n+1)} s$ элементов IV периода представлены на рис. 3.35. Из этих данных видно, что как энергии возбуждения, так и энергии сублимации с изменением порядкового номера элемента изменяются не монотонно.

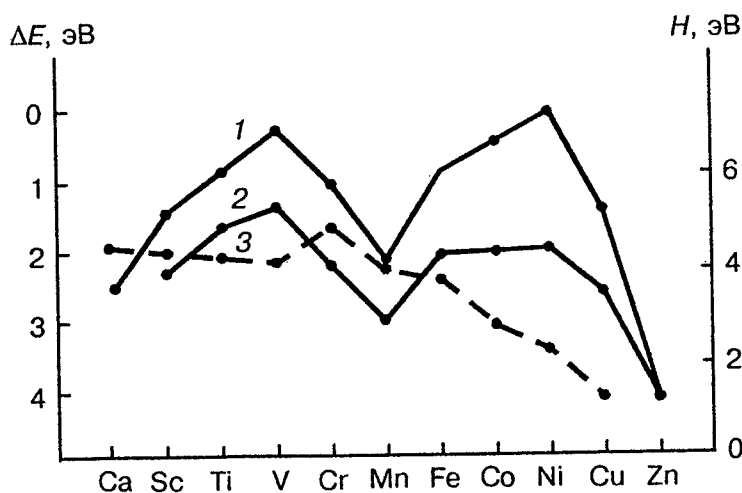


Рис. 3.35. Энергии возбуждения (1, 2) и теплоты сублимации (3) переходных металлов IV периода:

1 — $d^n s^2 \rightarrow d^{(n+1)} s$; 2 — $d^n s^2 \rightarrow d^n sp$

Строение и свойства лантаноидов. Несмотря на большую схожесть, химические свойства лантаноидов изменяются вдоль ряда. Две группы исследователей под руководством Д.Ф. Пеппарда (США) и И. Фиделиса и С. Сикирски (Польша) в конце 60-х и в начале 70-х годов прошлого века опубликовали данные, свидетельствующие о внутренней (вторичной) периодичности изменения свойств лантаноидов и актиноидов. Обнаруженную периодичность авторы называли «дубль—дубль» или «тетрадный эффект». Последнее название стало более распространенным.

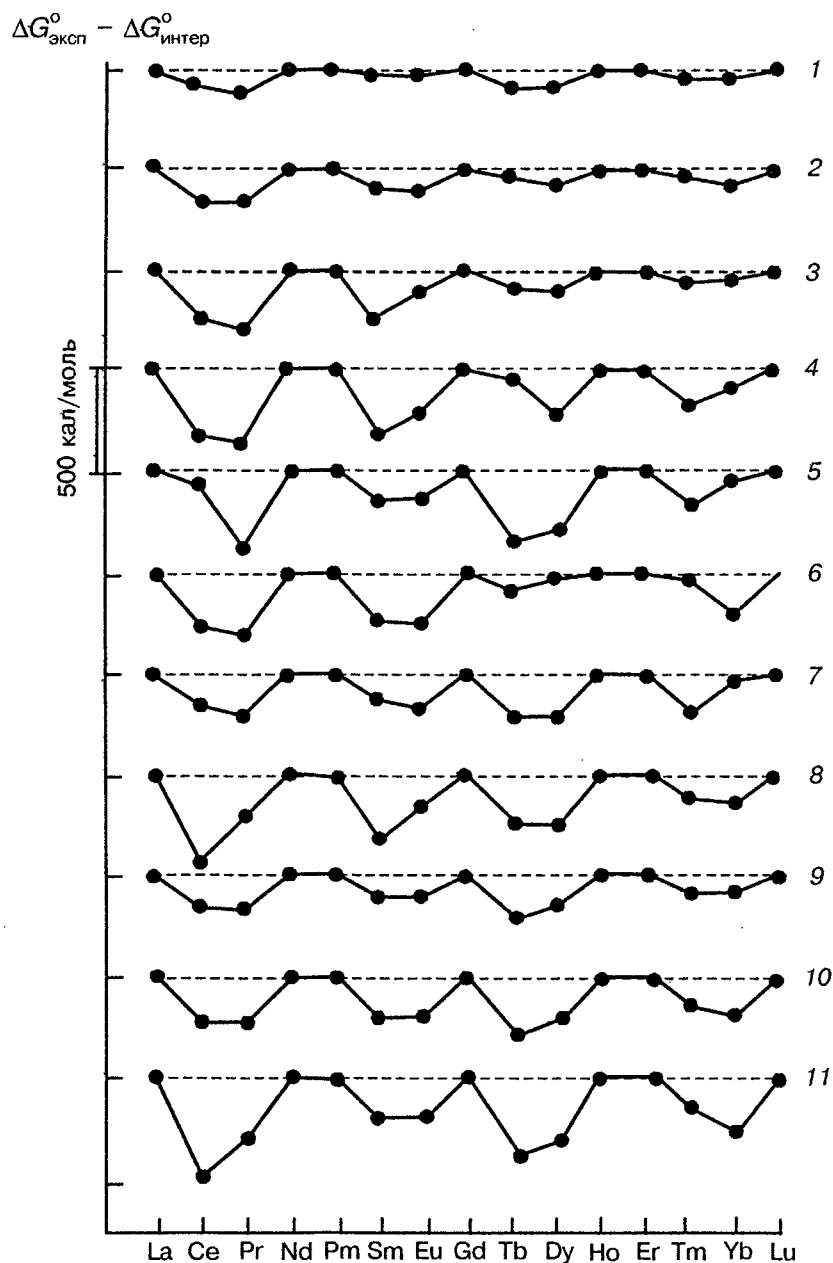


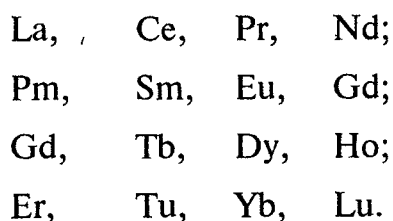
Рис. 3.36. Отклонения термодинамического свойства — общей константы устойчивости комплексов LnL_3 — от линейной зависимости.

Лиганды: 1 — лактоновая кислота; 2 — α -гидроксиизомасляная кислота; 3 — 1-гидроксициклопентанкарбоновая кислота; 4 — пиколиновая кислота; 5 — дипиколиновая кислота; 6 — N-гидроксиэтилендиаминтриуксусная кислота; 7 — ЭДТА; 8 — диэтилен-триаминпентауксусная кислота; 9 — трибутилфосфат; 10 — ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота; 11 — 2-этилгексилфенилфосфорная кислота

Этот эффект состоит в немонотонном (периодическом) изменении многих физико-химических свойств соединений лантаноидов. В меньшей мере он проявляется у актиноидов.

Зависимости ряда свойств (логарифмов констант устойчивости комплексов Ln(III) , статистически усредненных объемов элементарных ячеек кристаллических соединений Ln(III) , свободных энергий экстракции) от порядкового номера лантаноида Z приведены на рис. 3.36. Все приведенные разнообразные данные говорят о, хотя и сложном, но закономерном изменении свойств в ряду лантаноидов. Многие кривые зависимости свойство— Z можно представить в виде четырех соприкасающихся параболических кривых.

Эти данные, полученные польскими исследователями, дали основание для определения периодического изменения свойств лантаноидов как *тетрадного эффекта*, заключающегося в периодическом повторении групп (тетрад) элементов с монотонным изменением свойств. Тетрады образуются элементами:



Приведем определение тетрад-эффекта, предложенного Д.Ф. Пепардом и сотруddниками:

точки на графиках, изображающие изменение логарифма численной меры определенного свойства лантана и всех лантаноидов(III) как функции порядкового номера (Z), можно объединить с помощью четырех кривых без перегиба в четыре тетрады так, что точка, соответствующая гадолинию(III), является общей для второй и третьей тетрад, а продолжение гладких кривых пересекаются в областях $Z = 60$ (Nd), 61 (Pm) и $Z = 67$ (Ho), 68 (Er).

Для наблюдения тетрад-эффекта необходимо выполнение определенных условий, в частности, сохранения координационного числа комплексов в растворах и кристаллического строения твердых веществ одного состава со всеми лантаноидами.

Далее приведены электронные конфигурации атомов и трехзарядных ионов лантаноидов в основном состоянии. Под символом элемента приведены электронные конфигурации нейтральных атомов и под ними — конфигурации ионов Ln^{3+} .

La $5d6s^2$	Ce $4f5d6s^2$ f^1	Pr f^3s^2 f^2	Nd f^4s^2 f^3			
Pm f^5s^2 f^4	Sm f^6s^2 f^5	Eu f^7s^2 f^6	Gd $f^7d^1s^2$ f^7	Tb f^9s^2 f^8	Dy $f^{10}s^2$ f^9	Ho $f^{11}s^2$ f^{10}
Er $f^{12}s^2$ f^{11}	Tm $f^{13}s^2$ f^{12}	Yb $f^{14}s^2$ f^{13}	Lu $f^{14}ds^2$ f^{14}			

Граничные элементы, обозначенные в формулировке Пеппарда и прерывающие монотонную зависимость свойств, соответствуют ионам, у которых f -оболочка заполнена на четверть, половину, три четверти или полностью. Гадолиний является граничным атомом двух тетрад.

Эта закономерность (возможно формально) соответствует изменению свойств электронной оболочки лантаноидов в водородоподобной модели строения атомов.

Напомним, что в этой модели движение электрона в атоме описывается атомной орбиталью $\varphi_{n, \ell, m_\ell}$. Для f -орбитали ($\ell = 3$) имеем следующие возможные комбинации квантовых чисел m_ℓ , m_s , характеризующих движение четырнадцати электронов:

m_ℓ	3	2	1	0	-1	-2	-3	3	2	1	0	-1	-2	-3
m_s	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2

График, показывающий изменение M_L в ряду лантаноидов, приведен на рис. 3.37. Периодическое изменение квантового числа M_L действительно делит ряд лантаноидов на части с переломами на конфигурациях f^4 , f^7 , f^{11} . Каждая часть содержит четыре элемента — тетрады. Таким образом, даже простейшая модель строения атомов предполагает периодическое изменение свойств электронной оболочки, а значит, свойств атомов лантаноидов.

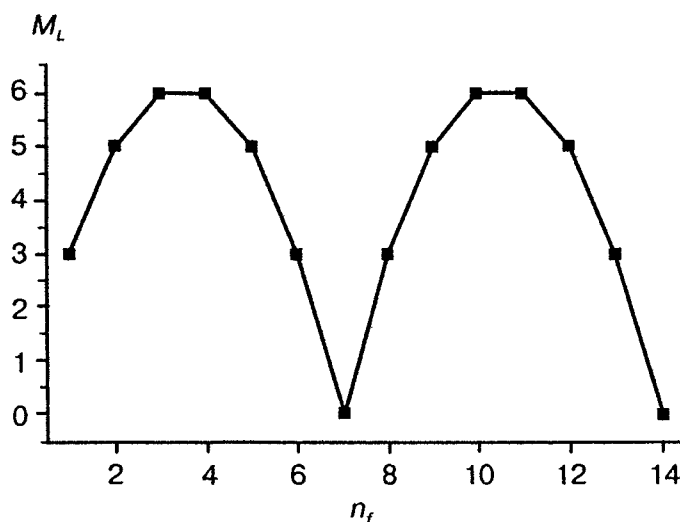


Рис. 3.37. Зависимость квантового числа M_L от количества f -электронов

В более точных, векторных моделях строения атомов, учитывающих межэлектронное взаимодействие, подобная периодическая зависимость сохраняется.

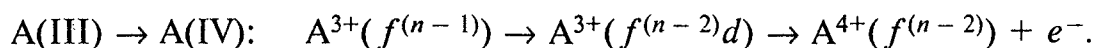
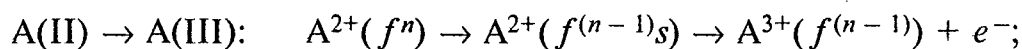
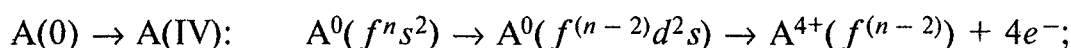
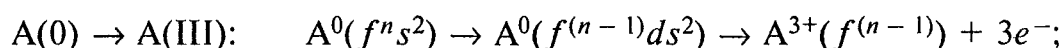
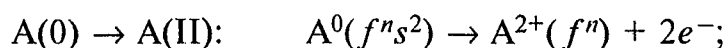
Отметим, что периодическое изменение строения электронной оболочки (т. е. периодическое изменение квантового числа орбитального момента в зависимости от количества электронов) имеется и для p - и d -оболочек. Однако благодаря большей локализации f -электронов в атомах лантаноидов, проявление периодических свойств в их соединениях удается обнаружить.

В заключение отметим: тетрадный эффект обусловлен периодическим изменением строения и свойств электронной оболочки атомов лантаноидов. Проявление тетрадного эффекта и его величина зависят от степени участия f -орби-

талей в образовании химических связей. Увеличение участия f -орбиталей в образовании химических связей уменьшает проявление тетрадного эффекта в свойствах соединений. Отсутствие подобного эффекта в соединениях переходных d -элементов обусловлено большим, по сравнению с f -орбиталями, участием d -орбиталей в образовании связей.

Анализ энергий образования валентных состояний лантаноидов и актиноидов позволяет лучше понять и обобщить их свойства. Рассмотрим зависимость относительной устойчивости разных валентных состояний (степеней окисления) лантаноидов от энергий возбуждения атомов или ионов.

Самыми стабильными электронными конфигурациями атомов большинства лантаноидов являются $4f^n 6s^2$. Ионизация атомов сопровождается не только отрывом электронов, но и образованием возбужденных состояний:



Для оценки влияния разных факторов на относительную стабильность комплексов (например, акваионов с разным зарядом) рассмотрим термодинамический цикл (рис. 3.38), содержащий энергетические вклады, характеризующие как ионизацию, так и возбуждение атомов при образовании соединений.

Величины ΔG_2° и ΔG_3° соответствуют свободным энергиям реакций комплексообразования двух- и трехвалентного лантаноида из атомов в основном и возбужденном состояниях соответственно. ΔG_{32}° характеризует свободную энергию окислительно-восстановительного процесса в целом. Как одну из важных составляющих термодинамического цикла предложено рассматривать энергию возбуждения электрона с $4f$ - на $5d$ -уровень.

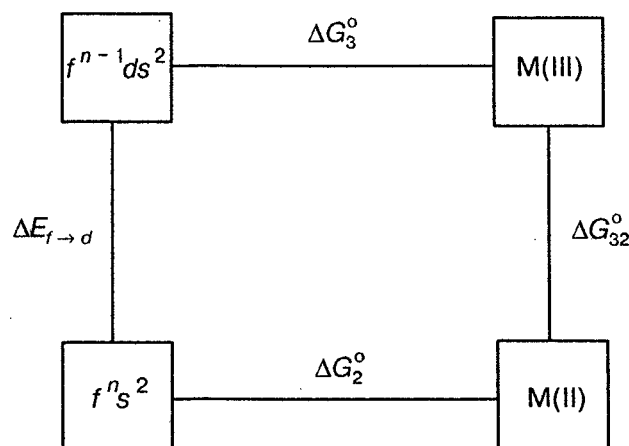


Рис. 3.38. Термодинамический цикл для оценки относительной стабильности комплексов двух- и трехвалентных лантаноидов

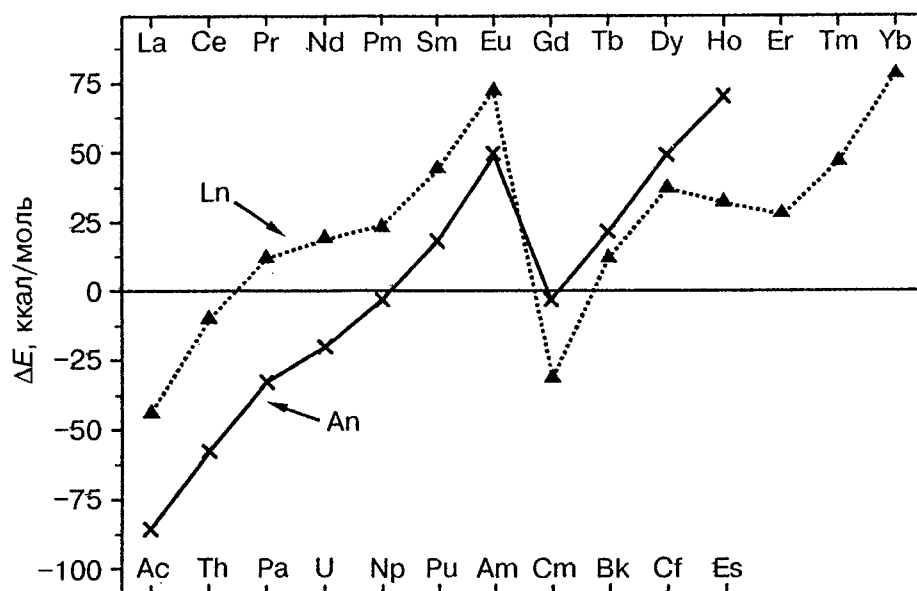


Рис. 3.39. Энергии возбуждения ΔE для переходов $f^{(n+1)s^2} \rightarrow f^n ds^2$ в рядах лантаноидов и актиноидов

Величины свободных энергий и энергия возбуждения связаны соотношением:

$$\Delta G_{32}^{\circ} = \Delta G_2^{\circ} - \Delta G_3^{\circ} - \Delta E_{f \rightarrow d}.$$

Поскольку разность $\Delta G_2^{\circ} - \Delta G_3^{\circ}$ в лантаноидном ряду приблизительно постоянна, относительная устойчивость валентных состояний Ln(II), Ln(III) должна определяться формой зависимости $\Delta E_{f \rightarrow d}(n)$ при возбуждении типа $f^{(n+1)s^2} \rightarrow f^n ds^2$. Эти зависимости для атомов лантаноидов и актиноидов приведены на рис. 3.39.

Можно провести такой же анализ влияния энергий возбуждения атомов и ионов лантаноидов на равновесие окисления-восстановления комплексов со степенями окисления центральных атомов (III)/(IV).

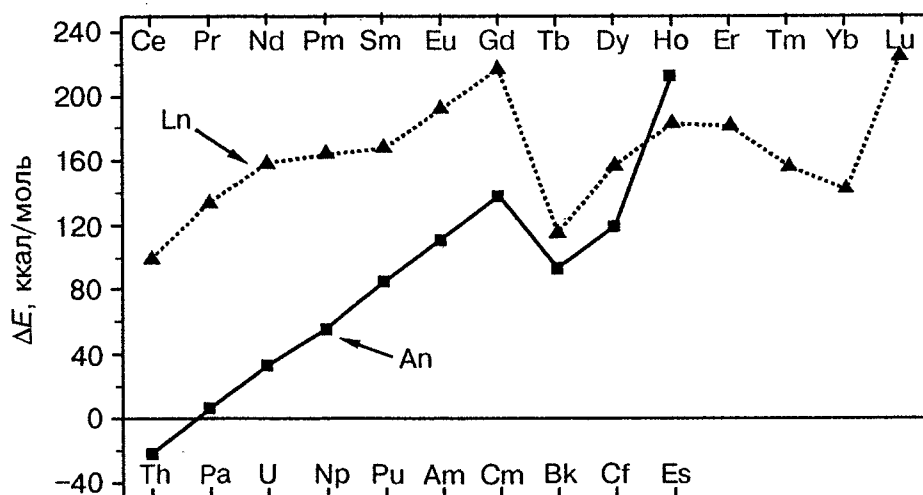


Рис. 3.40. Энергии возбуждения ΔE для переходов $f^n ds^2 \rightarrow f^{(n-1)d^2} s^2$ в рядах лантаноидов и актиноидов

Энергии возбуждения ΔE для переходов $f^n ds^2 \rightarrow f^{(n-1)} d^2 s^2$ в рядах атомов лантаноидов и актиноидов, которые могут обусловить легкость образования соединений со степенью окисления (IV), или повлиять на потенциал окисления-восстановления в системах E(III)/E(IV) приведены на рис. 3.40.

Рассматривают термодинамический цикл, характеризующий окислительно-восстановительный процесс E(III)/E(IV).

Подобно обозначениям на рис. 3.38, свободные энергии $\Delta G_4^\circ - \Delta G_3^\circ$ будут относиться к реакциям комплексообразования с центральным атомом в степенях окисления (IV) и (III) соответственно. Тогда реакция окисления-восстановления будет характеризоваться величиной ΔG_{43}° , а энергии возбуждения — величиной $\Delta E_{f \rightarrow d}(f^n ds^2 \rightarrow f^{(n-1)} d^2 s^2)$. Рассмотренные энергетические характеристики связаны соотношением:

$$\Delta G_{43}^\circ = \Delta G_3^\circ - \Delta G_4^\circ - \Delta E_{f \rightarrow d}.$$

Поскольку разность $\Delta G_4^\circ - \Delta G_3^\circ$ в ряду лантаноидов изменяется мало (или, по крайней мере, монотонно) основным фактором, определяющим периодичность (немонотонность) изменения относительной стабильности состояний (IV)/(III) может быть лишь немонотонность изменения соответствующих энергий возбуждения $\Delta E_{f \rightarrow d}$.

Экспериментальные значения окислительно-восстановительных потенциалов аквакомплексов и соответствующие энергии возбуждения в ряду лантаноидов сопоставлены на рис. 3.41.

Изменение относительной стабильности валентных состояний Ln(III) и Ln(II) в ряду лантаноидов происходит симбатно изменениям как энергий возбуждения $\Delta E(f^n \rightarrow f^{(n-1)}d)$ в атомах, так и энергий возбуждения $\Delta E(f^{(n+1)}s^2 \rightarrow f^n ds^2)$ в свободных ионах Ln^{2+} (см. рис. 3.39, 3.41).

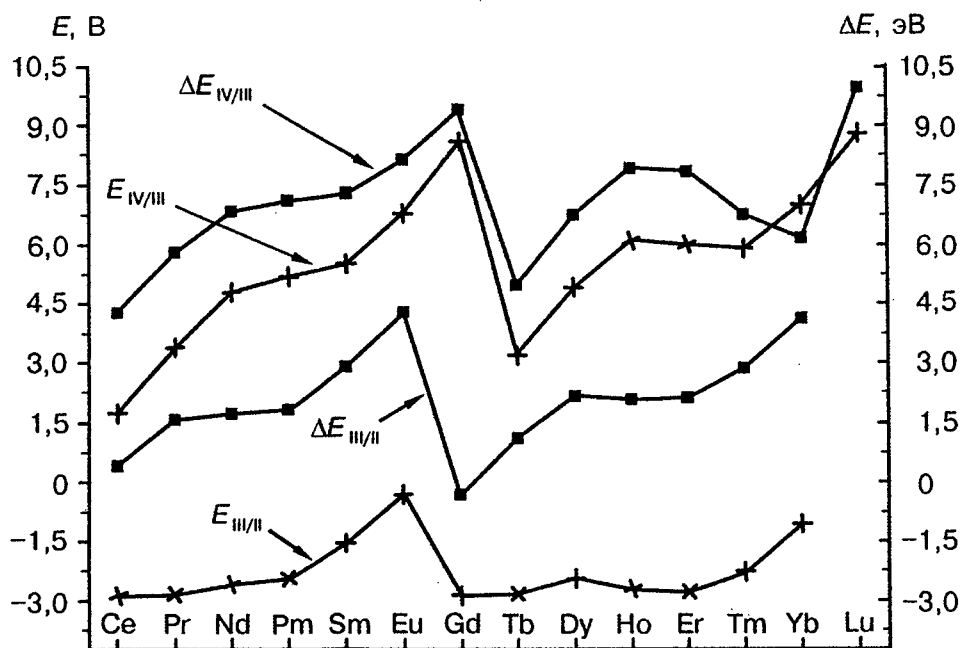


Рис. 3.41. Изменение окислительно-восстановительных потенциалов аквакомплексов $E_{III/II}$ и $E_{IV/III}$ (величины относительно н. в. э.) и энергий возбуждения $\Delta E_{III/II}(f^n \rightarrow f^{(n-1)}d)$ в свободных ионах Ln^{2+} и $\Delta E_{IV/III}(f^n s^2 \rightarrow f^{(n-2)} d^2 s^2)$ в атомах в ряду лантаноидов

Во всех зависимостях имеется максимум на атоме (ионе) европия и глубокий минимум на гадолинии. Это согласуется с относительной стабильностью Eu(II) и Gd(III) в этих окислительно-восстановительных системах.

Приведенные данные показывают (см. рис. 3.40, 3.41), что относительная стабильность степеней окисления лантаноидов (IV)/(III) также изменяется не монотонно и симбатно с энергиями возбуждений $\Delta E_{f \rightarrow d} (f^n ds^2 \rightarrow f^{(n-1)} d^2 s^2)$ в атомах лантаноидов.

3.4.2. Свойства координационных соединений в приближении теории кристаллического поля

Рассмотрим основные понятия и примеры применения теории кристаллического поля для анализа зависимости строения и свойств координационных соединений от их состава. Основы теории кристаллического поля разработаны Г. Бете в 1929 г.

Основные положения теории кристаллического поля:

- рассматривается ионное соединение, образованное катионом переходного металла (центральный атом) и анионами (диполями) — лигандами;
- анионы (диполи) — лиганды рассматриваются бесструктурно как точечные заряды или диполи, являющиеся источником электростатического поля;
- взаимодействие центрального атома с лигандами-ионами (диполями) рассматривается с позиций квантовой механики.

Основной квантовомеханический эффект от действия электростатического поля лигандов на катион переходного металла с частично заполненными d -, f -уровнями — это эффект Штарка, заключающийся в расщеплении атомных термов. Расщепление характеризуется *количеством образовавшихся уровней (термов) и расстояниями между ними (величинами расщепления)*. Эти характеристики зависят как от свойств центрального атома, так и от параметров поля лигандов.

К свойствам иона переходного металла, определяющим характер расщепления, относятся: порядковый номер, заряд и электронная конфигурация (количество d - или f -электронов).

Параметрами поля лигандов, определяющими характер расщепления, являются: заряд или величина дипольных моментов, координационное число и симметрия координационного полиэдра. Последние два параметра определяются как свойствами лигандов, так и свойствами центрального атома.

Рассмотрим сначала влияние симметрии координационного полиэдра на характер расщепления атомных одноэлектронных уровней и рассел-саундеровских термов (рис. 3.42).

Одноэлектронные атомные d - и f -уровни являются соответственно пяти- и семикратно вырожденными в свободном атоме (ионе), поле которого имеет сферическую симметрию. Электростатические поля, образующиеся в координационных соединениях, всегда имеют более низкую симметрию*. Поэтому атомные орбитали становятся неэквивалентными по энергии.

* Исключение составляют комплексы с координационным числом 12 и координационным полиэдром — правильным икосаэдром.

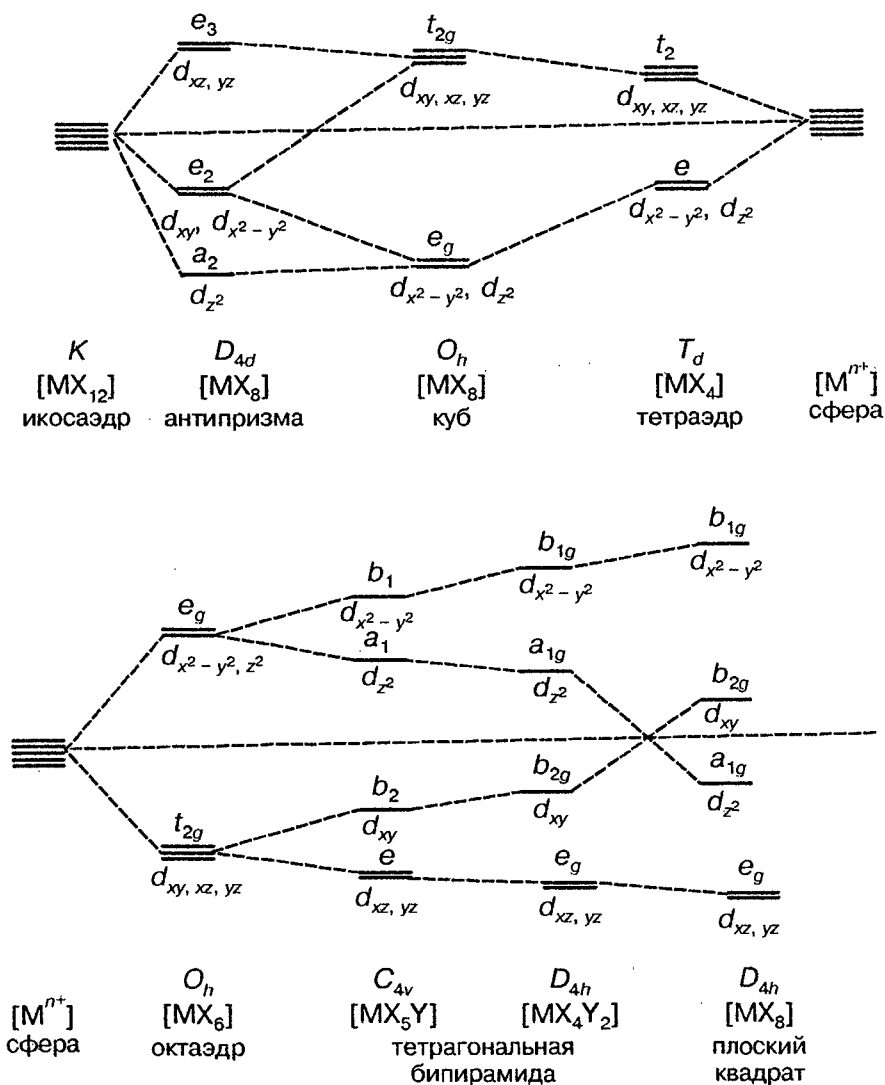


Рис. 3.42. Схема расщепления одноэлектронных атомных d -уровней в электростатических полях разной симметрии

В октаэдрическом поле атомные пятикратно вырожденные d -уровни расщепляются на два уровня: трехкратно (t_{2g}) и двукратно вырожденные (e_g). С понижением симметрии, в частности, при тетрагональном* искажении кубического поля (симметрия C_{4v} , D_{4h}), происходит дальнейшее расщепление с образованием невырожденных a , b - и двукратно вырожденного e -уровня. Диагональное (симметрия C_{2v}) искажение приводит к расщеплению и e -уровней, т. е. к полному расщеплению d -уровней.

Для объяснения свойств атомов (ионов) используют многоэлектронные атомные уровни (термы), классифицируемые в соответствии с моделью Рассела—Саундерса по значениям квантовых чисел L , S , J (см. табл. на стр. 211).

Энергии атомных термов, характеризующихся величинами A , B , C (параметрами Рака), приведены в табл. 3.5. Лишь параметры B и C определяют расстояние

* Диагональное, тригональное или тетрагональное искажение означает растяжение (сжатие) правильного полиэдра в направлении оси соответственно второго, третьего или четвертого порядков.

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	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D, ^3P(4), ^1I, ^1G(2), ^1F, ^1D(2), ^1S(2)$
d^5	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2G(2), ^2F(2), ^2D(3), ^2P, ^2S$
Примечание. Числа в скобках означают повторяемость термина.	

между атомными термами. Они обычно рассчитываются из экспериментальных электронных спектров атомов (ионов). Из-за трудностей решения уравнения Шредингера для комплексных соединений в общем виде при анализе расщеплений, по Г. Бете, рассматривают три варианта соотношений между основными взаимодействиями в центральном атоме и комплексах в целом. Этими взаимодействиями являются энергия кулоновского межэлектронного взаимодействия ($E_{e.e}$), энергия спин-орбитального взаимодействия (E_{c-o}) и энергия электростатического кристаллического поля, поля лигандов ($E_{кр}$):

$$\begin{array}{ll}
 \text{слабое поле} & E_{e.e} \gg E_{c-o} \gg E_{кр}; \\
 \text{промежуточное поле} & E_{e.e} \gg E_{кр} \gg E_{c-o}; \\
 \text{сильное поле} & E_{кр} \gg E_{e.e} \gg E_{c-o}.
 \end{array}$$

Таблица 3.5. Энергии атомных термов как функции параметров A, B, C

Электронная конфигурация	Термы	Энергия
d^2, d^8	^3F	$A - 8B$
	^3P	$A + 7B$
d^3, d^7	^4F	$3A - 15B$
	^4P	$3A$
d^4, d^6	^5D	$6A - 21B$
	^3H	$6A - 17B + 4C$
	^3G	$6A - 12B + 4C$
d^5	^6S	$10A - 35B$
	^4G	$10A - 25B + 5C$
	^4F	$10A - 13B + 7C$
	^4D	$10A - 18B + 5C$
	^4P	$10A - 28B + 7C$

Выделение таких вариантов упрощает теоретический анализ расположения энергетических уровней комплексов.

Первый вариант (слабое поле, $E_{кр}$ меньше двух других взаимодействий) реализуется в комплексах лантаноидов и актиноидов, в которых валентные

nf -электроны являются глубинными и экранированы от действия кристаллического поля внешними $(n + 2)s$ - и $(n + 1)d$ -электронами. Особенно это справедливо для лантаноидов.

Два других варианта (промежуточное и сильное поля) реализуются в комплексах nd -элементов. В этих вариантах спин-орбитальное намного меньше других взаимодействий. Они различаются соотношениями величин $E_{e.e}$, $E_{кр}$. В одном случае $E_{e.e} \gg E_{кр}$, и кристаллическое поле определяют как *слабое*. Такое соотношение взаимодействий наблюдается в многих комплексах $3d$ - и реже — в комплексах $4d$ -, $5d$ -элементов. В другом случае $E_{кр} \gg E_{e.e}$ (*сильное поле*), кристаллическое поле разрушает связь Рассела—Саундерса. Уровни центрального атома классифицируют как одноэлектронные, а не как рассел-саундерсовские многоэлектронные термы. Комплексы с сильным полем, чаще образуют $4d$ -, $5d$ -элементы, хотя оно бывает и в комплексах $3d$ -элементов.

Сначала рассмотрим комплексы со слабым полем. Анализируя систему рассел-саундерсовских термов для d^n -конфигураций, видим, что основными термами nd -элементов, определяющими многие их свойства, являются D или F , за исключением ионов с конфигурацией d^5 , в которых основной терм — S .

Количество уровней, на которые расщепляется атомный терм в электростатическом поле, определяется кратностью его вырождения $(2L + 1)$ и симметрией поля.

Терм S — невырожденный и поэтому не расщепляется. Терм P — трехкратно вырожденный; он не расщепляется только в полях кубической симметрии. В полях, например, с тетрагональной симметрией (D_{4h} , C_{4v}) он расщепляется на два уровня: один невырожденный и один двукратно вырожденный. В элек-

Таблица 3.6. Расщепление многоэлектронных атомных термов в полях разной симметрии

L или J^*	O_h	T_d	D_3	D_{4h}	C_{4v}	C_{2v}
0	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1
1	T_{1u}	T_2	$A_2 + E$	$A_{2u} + E_u$	$A_1 + E$	$A_1 + B_1 + B_2$
2	E_g T_{2g}	E T_2	E $A_1 + E$	$A_{1g} + B_{1g}$ $B_{2g} + E_g$	$A_1 + B_1$ $B_2 + E$	$2A_1$ $A_2 + B_1 + B_2$
3	A_{2u} T_{1g} T_{2g}	A_1 T_2 T_1	A_2 $A_2 + E$ $A_1 + E$	B_{1u} $A_{2u} + E_u$ $B_{2u} + E_u$	B_2 $A_1 + B_1$ $B_1 + E$	A_2 $A_1 + B_1 + B_2$ $A_1 + B_1 + B_2$
4	A_{1g} E_g T_{1g} T_{2g}	A_1 E T_1 T_2	A_1 E $A_2 + E$ $A_1 + E$	A_{1g} $A_{1g} + B_{1g}$ $A_{2u} + E_u$ $B_{2g} + E_g$	A_1 $A_1 + B_1$ $A_2 + E$ $B_2 + E$	A_1 $2A_1$ $A_2 + B_1 + B_2$ $A_2 + B_1 + B_2$
5	E_u T_{1u} T_{1u} T_{2u}	E T_2 T_2 T_1	E $A_1 + E$ $A_2 + E$ $A_2 + E$	$A_{1u} + B_{1u}$ $A_{2u} + E_u$ $A_{2u} + E_u$ $B_{2u} + E_u$	$A_2 + B_2$ $A_1 + E$ $A_1 + E$ $B_1 + E$	$2A_2$ $A_1 + B_1 + B_2$ $A_1 + B_1 + B_2$ $A_1 + B_1 + B_2$

* Для нечетных значений L (J) приведены расщепления, соответствующие нечетным термам.

тростатических полях с более низкой симметрией терм P расщепляется полностью, т. е. на три уровня.

Расщепление атомных термов приведено в табл. 3.6 и на примере термов D , F показано на рис. 3.43.

Информацию о расщеплении термов в полях разной симметрии получают без решения уравнения Шредингера, применяя теорию групп. Для нахождения свойств расщепленных термов определяют точечную группу симметрии, соответствующую симметрии координационного полиэдра.

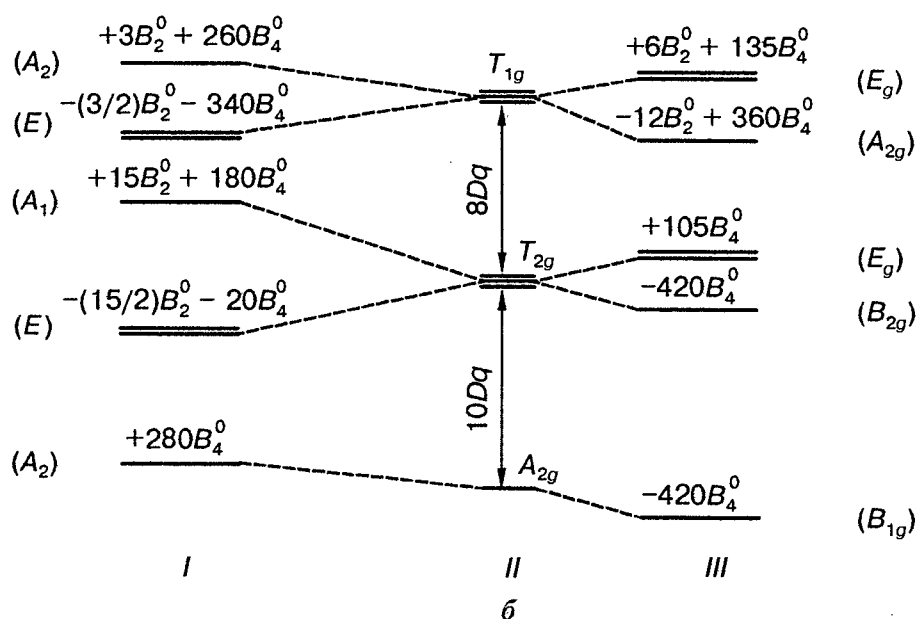
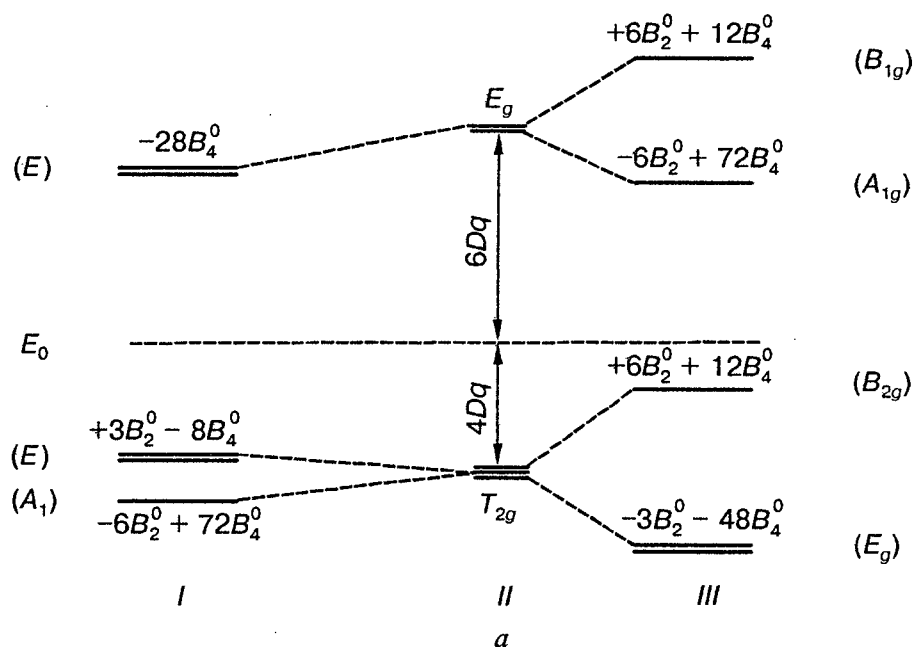


Рис. 3.43. Схемы расщепления D - (а) и F -термов (б) — в тригональном D_3 (I), октаэдрическом O_h (II) и тетрагональном D_{4h} (III) полях (в скобках указана симметрия уровней)

Название термов в полях разной симметрии такое же, как и неприводимого представления с такой же симметрией, принадлежащее данной точечной группе. Одномерные представления обозначаются буквами A или B (в зависимости от симметричности или антисимметричности относительно операций поворотов и отражения; двумерные — E , трехмерные — T . В группах с центром симметрии ставят нижний индекс g (от нем. *gerade* — четное состояние) или u (от нем. *ungerade* — нечетное состояние). Нижние индексы 1, 2 характеризуют симметричность (антисимметричность) относительно операций поворотов и отражения.

Для сопоставления расщепления термов в полях разной симметрии удобно пользоваться табл. 3.6 и корреляцией неприводимых представлений, например, кубической группы симметрии с представлениями групп с более низкой симметрией:

Группа симметрии	Представление			Группа симметрии	Представление		
O_h	A_{2g}	T_{1g}	T_{2g}	D_{3d}	A_{2g}	$A_{2g} + E_g$	$A_{1g} + E_g$
D_{4h}	B_{1g}	$A_{2g} + E_g$	$B_{2g} + E_g$	D_3, C_{3v}	A_2	$A_2 + E$	$A_1 + E$
C_{4v}	B_1	$A_2 + E$	$B_2 + E$	C_3	A	$A + E$	$A + E$

Перечислим основные факторы, определяющие характер расщепления и положение уровней в комплексах.

♦ Образование комплекса из-за взаимодействия электронов центрального атома с отрицательно заряженными лигандами дестабилизирует атомные уровни; энергия среднего отталкивания (E_0) возрастает с ростом координационного числа. Уровень (E_0) играет роль центра тяжести для расщепленного терма.

♦ Расстояние компонентов расщепленного терма от центра тяжести в кубическом поле зависит от кратности вырождения, величины расщепления ($\Delta \equiv 10Dq$) и кратности вырождения компонентов расщепленного терма. Например, положение компонентов расщепления терма D (E и T) относительно центра тяжести в октаэдрическом (тетраэдрическом) поле вычисляется так:

$$n_D = n_E + n_T; E_{E_g} = E_0 \pm \frac{n_T}{n_D} \Delta; E_{T_{2g}} = E_0 \pm \frac{n_E}{n_D} \Delta,$$

где n_D , n_E и n_T — кратности вырождения термов D , E и T соответственно (см. рис. 3.43, а). Плюс в формулах соответствует октаэдрическому полю, минус — тетраэдрическому.

♦ Величины расщепления ($\Delta \equiv 10Dq$) для разных кубических полей (тетраэдр — Т, октаэдр — О, куб — К) соотносятся так: $\Delta_T = (4/9)\Delta_O$; $\Delta_K = 2\Delta_T$.

♦ Энергия компонентов расщепления в некубических полях определяется дополнительными величинами B_k^0 (параметры Слетера—Кондона); для тетрагонально или тригонально искаженного кубического поля — это два параметра: B_2^0 и B_4^0 (см. рис. 3.43). Количество параметров, необходимых для описания действия кристаллического поля разной симметрии на атомы с орбиталями

разного типа, приведены в табл. 3.7. С понижением симметрии кристаллического поля и ростом орбитального квантового числа l количество параметров возрастает.

Таблица 3.7. Количество параметров Слетера—Кондона B_k^0 , описывающих расщепление орбиталей в полях разной симметрии

Орби- таль	Симметрия							
	K	O, T_d	D_3, D_{3v}	D_4, D_{4h}, C_{4v}	D_3, D_{3v}	C_4	C_3	C_1
p	0	0	1	1	1	1	1	5
d	0	1	3	3	2	4	4	14
f	1	2	6	5	4	7	9	27

Энергии компонентов расщепленных основных термов ионов с разным количеством d -электронов в октаэдрическом поле приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8. Расщепление рассел-саундерсовских термов в слабом октаэдрическом поле

Основное состояние иона		Расщепление		Основное состояние иона		Расщепление	
Конфигу- рация	Терм	Компо- ненты расщеп- ления	E, Dq	Конфигу- рация	Терм	Компо- ненты расщеп- ления	E, Dq
d^1	${}^2D$	${}^2T_{2g}$ ${}^2E_g$	-4 +6	d^6	${}^5D$	${}^5T_{2g}$ ${}^5E_g$	-4 +6
d^2	${}^3F$	${}^3T_{1g}$ ${}^2T_{2g}$ ${}^3A_{2g}$	-6 +2 +12	d^7	${}^4F$	${}^4T_{1g}$ ${}^4T_{2g}$ ${}^4A_{2g}$	-6 +2 +12
d^3	${}^4F$	${}^4A_{2g}$ ${}^4T_{2g}$ ${}^4T_{1g}$	-12 -2 +6	d^8	${}^3F$	${}^3A_{2g}$ ${}^3T_{2g}$ ${}^3T_{1g}$	-12 -2 +6
d^4	${}^5D$	${}^5E_g$ ${}^5T_{2g}$	-6 +4	d^9	${}^2D$	${}^2E_g$ ${}^2E_{2g}$	-6 +4
d^5	${}^6S$	${}^6A_{1g}$	0				

Из таблицы видно, что знак расщепления зависит от электронной конфигурации и является обратным для конфигураций d^n и $d^{(10-n)}$, $d^{(n+5)}$ и $d^{(5-n)}$; знаки расщепления для конфигураций d^n и $d^{(5-n)}$ ($d^{(5-n)}$ и $d^{(10-n)}$) совпадают. Например, расщепление терма ${}^2D$ в Ti^{3+} (d^1) и Fe^{2+} (d^6) одинаковое и отличается от расщепления такого же терма в Cu^{2+} (d^9) и Mn^{3+} (d^4) только знаком. В первой паре элементов основной терм — ${}^2T_{2g}$, а во второй — ${}^2E_g$. Знаком расщепления отличаются также основные термы Cr^{3+} (d^3) и Co^{2+} (d^7).

В других кубических полях расщепление будет отличаться от октаэдрического только знаком. Например, ионы с конфигурациями d^n и $d^{(n+5)}$ в октаэдрическом и тетраэдрическом полях будут иметь обратное по знаку расщепление, но такое же по знаку расщепление будут иметь ионы с конфигурациями $d^{(5-n)}$ и $d^{(10-n)}$.

Для оценки соотношения между величинами $E_{e.e}$ и $E_{кр}$ сравним экспериментально определенные разности энергий атомных термов с величинами их расщеплений в комплексах. Рассмотрим энергетические уровни ионов Ni^{2+} и Co^{2+} . В обоих ионах разность энергий основного терма F и ближайшего к нему терма с такой же мультиплетностью (терм P) равна $15 B$ (см. табл. 3.5). Используя значение параметра B (табл. 3.9), получим: для Ni^{2+} $E(F) - E(P) = 15 450 \text{ см}^{-1}$, для Co^{2+} $E(F) - E(P) = 14 565 \text{ см}^{-1}$. Эти величины являются оценкой величины межэлектронного взаимодействия $E_{e.e}$.

Таблица 3.9. Значения параметров B , C и λ (см^{-1}) некоторых ионов переходных металлов

Ион	B	C	λ	Ион	B	C	λ
Ti^{3+}	—	—	154	Fe^{2+}	917	4040	—100
V^{3+}	862	3815	104	Co^{2+}	971	4497	—180
Cr^{3+}	918	4133	87	Ni^{2+}	1030	4850	—335
Mn^{3+}	965	4450	3850	Cu^{2+}	1238	4659	—852
Mn^{2+}	860	3850	0				

Параметры кристаллического поля Dq , рассчитанные из электронных спектров акваионов металлов, приведены в табл. 3.10.

Таблица 3.10. Величины параметров расщепления термов акваионов, рассчитанные из спектров поглощения водных растворов солей, см^{-1}

Электронная конфигурация	Ион	E, Dq	Электронная конфигурация	Ион	E, Dq
d^1	Ti^{3+}	2030	d^6	Co^{3+} Fe^{2+}	1910 1000
d^2	V^{3+}	1800	d^7	Co^{2+}	1000
d^3	Cr^{3+}	1760	d^8	Ni^{2+}	800
d^4	Mn^{3+} Cr^{2+}	2100 1400	d^9	Cu^{2+}	1260
d^5	Fe^{3+} Mn^{2+}	1400 750			

Принимая во внимание, что расщепление терма F в октаэдрическом поле равно $18Dq$ (см. рис. 3.43) и учитывая экспериментально найденные значе-

ния Dq (см. табл. 3.10), находим: суммарное расщепление основного терма Co^{2+} равно $18 \cdot 1000 = 18\,000$, а $\text{Ni}^{2+} - 18 \cdot 800 = 14\,400 \text{ см}^{-1}$. Сравнивая эти значения с полученными выше оценками величин межэлектронного взаимодействия ($14\,565 \text{ см}^{-1}$ для Co^{2+} и $15\,450 \text{ см}^{-1}$ для Ni^{2+}), видим, что расщепление мультиплетов в поле лигандов и расстояние между рассел-саундерсовскими термами — величины одного порядка. Действие поля лигандов приводит к смешиванию компонентов мультиплетов, принадлежащих соседним термам.

Таким образом, величины $E_{e,e}$ и $E_{кр}$ в акваионах $3d$ -элементов соотносятся так: $E_{кр} \approx E_{e,e}$. Отметим, что величины Dq в трех- и двухзарядных ионах различаются приблизительно в 1,5...2,0 раза (см. табл. 3.10).

Если выполняется соотношение $E_{кр} \gg E_{e,e}$, система уровней центрального атома в комплексе строится исходя из одноэлектронных атомных уровней (табл. 3.11).

Таблица 3.11. Электронные конфигурации и основной терм ионов в сильном октаэдрическом поле

Конфигурация иона	Конфигурация ц. а. в поле лигандов	Основной терм
d^4	$(t_{2g})^4$	${}^3T_{1g}$
d^5	$(t_{2g})^5$	${}^2T_{2g}$
d^6	$(t_{2g})^6$	${}^1A_{1g}$
d^7	$(t_{2g})^6 (e_g)^1$	${}^2E_g$

Исходя из электронных конфигураций центрального атома (ионов), рассматривают сначала расщепление атомных d -орбиталей под действием поля лигандов и затем спин-орбитального взаимодействия. Система уровней иона с конфигурацией d^2 , возникающая при действии сильного октаэдрического поля с последующим добавлением межэлектронного и спин-орбитального взаимодействий приведена на рис. 3.44.

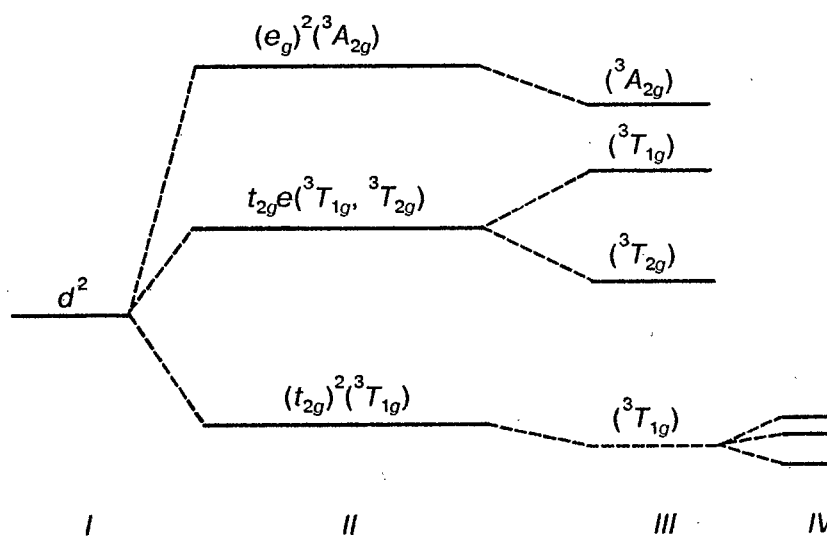


Рис. 3.44. Система уровней иона с конфигурацией $d^2(I)$, образующаяся при добавлении последовательно: сильного октаэдрического поля (II), межэлектронного (III) и спин-орбитального (IV) взаимодействий

Применимость моделей слабого или сильного полей устанавливается сравнением спектральных или магнитных свойств комплексов с оценками этих свойств, получаемыми исходя из схем расщепления атомных уровней.

Для nf -элементов справедливо соотношение $E_{e,e} \geq E_{c-o} \gg E_{кр}$. Поэтому энергетические уровни свободного иона классифицируются с учетом двух наиболее сильных взаимодействий в атомах — $E_{e,e}$ и E_{c-o} . Действие кристаллического поля добавляется как небольшое возмущение.

Система термов ионов с конфигурациями f^n и обозначение соответствующих LS - и LSJ -термов приведена в табл. 3.12.

Таблица 3.12. Система термов ионов с конфигурациями f^n

Конфигурация	Термы	Количество уровней	
		при разных L и S	при разных L, S, J
f^1, f^{13}	^2F	1	2
f^2, f^{12}	$^3(H, F, P); ^1(I, G, D, S)$	7	13
f^3, f^{11}	$^4(I, G, F, D, S); ^2(L, K, I, H(2), G(2), F(2), D(2), P)$	17	41
f^4, f^{10}	$^5(I, G, F, D, S);$ $^3(M, L, K(2), I(2), H(4), G(3), F(4), D(2), P(3));$ $^1(N, L(2), K, I(3), H(2), G(4), F, D(4), S(2))$	47	107
f^5, f^9	$^6(H, F, P);$ $^4(M, L, K(2), I(3), H(3), G(4), F(4), D(3), P(2), S);$ $^2(O, N, M(2), L(3), K(5), I(5), H(7), G(6), F(7), D(5), P(4))$	73	198
f^6, f^8	$^7F; ^5(L, K, I(2), H(2), G(3), F(2), D(3), P, S);$ $^3(O, N, M(3), L(3), K(6), I(6), H(9), G(7), F(5), D(6), P(2), S(2));$ $^1(Q, N(2), M(2), L(4), K(3), I(7), H(4), G(8), F(4), D(6), P, S(4))$	119	295
f^7	$^8S; ^6(I, H, G, F, D, P);$ $^4(N, M, L(3), K(3), I(5), H(5), G(7), F(5), D(6), P(2), S(2));$ $^2(Q, O, N(2), M(4), L(5), K(7), I(9), H(9), G(10), F(10), D(7), P(5), S(2))$	119	327

Рассмотрим схему уровней иона Pr^{3+} и их расщепление под действием тригонально искаженного кубического поля. Ион Pr^{3+} имеет электронную конфигурацию $4f^2$. Электростатическое взаимодействие ($E_{e,e}$) приводит к образованию системы LS -термов — трех триплетов $^3H_{4,5,6}$, $^3F_{2,3,4}$, $^3P_{0,1,2}$ и четырех синглетов $^1I_6$, $^1G_4$, $^1D_2$, $^1S_0$ (см. табл. 3.12). Спин-орбитальное взаимодействие (E_{c-o}) расщепляет эти термы в соответствии с величинами J .

Окончательно получается следующий порядок уровней иона Pr^{3+} по возрастанию энергии [в скобках указано количество уровней, соответствующее их кратности вырождения $(2J + 1)$]:

$^3H_4$, $^3H_5$, $^3F_2$, $^3H_6$, $^3F_3$, $^3F_4$, $^1G_4$, $^1D_2$, $^1I_6$, $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$, $^1S_0$
(9) (11) (5) (13) (7) (9) (9) (5) (13) (1) (3) (5) (1).

Как видно, спин-орбитальное взаимодействие изменяет порядок атомных энергетических уровней, образующихся при учете лишь кулоновского межэлектронного взаимодействия. *LSJ*-термы не располагаются по энергии в соответствии с правилами Гунда. Это существенно отличает природу уровней лантаноидов и актиноидов от уровней *3d*- и других «легких» элементов.

При образовании комплексов кристаллическое поле дополнительно расщепляет атомные уровни. Атомные термы расщепляются в кристаллическом поле в соответствии с их кратностью вырождения ($2J + 1$).

Таким образом, при полном расщеплении (это происходит в поле достаточно низкой симметрии) 13 атомных *LSJ*-термов Pr^{3+} образуют 91-уровневую систему.

Рассмотрим влияние расщепления термов Pr^{3+} в кристаллическом поле на электронные спектры его соединений, например, твердого раствора вольфрамата празеодима в вольфрамате кальция. Проанализируем структуру части спектра, связанную с переходами ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$ (рис. 3.45). В свободном ионе этот переход соответствует трем полосам. В вольфрамате ион Pr^{3+} находится в тригонально искаженном кубическом поле, что приводит к расщеплению основного терма на 6 уровней, и термов ${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$ на *J* уровней, т. е. на 1, 2 и 3 соответственно.

Три группы узких полос обусловлены переходами ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$. Узкие полосы в каждой группе обусловлены расщеплением атомных термов в кристаллическом поле. В определенной мере спектр усложнен проявлением колебательной структуры.

Рассмотрим теперь примеры анализа физико-химических свойств комплексов с позиций теории кристаллического поля.

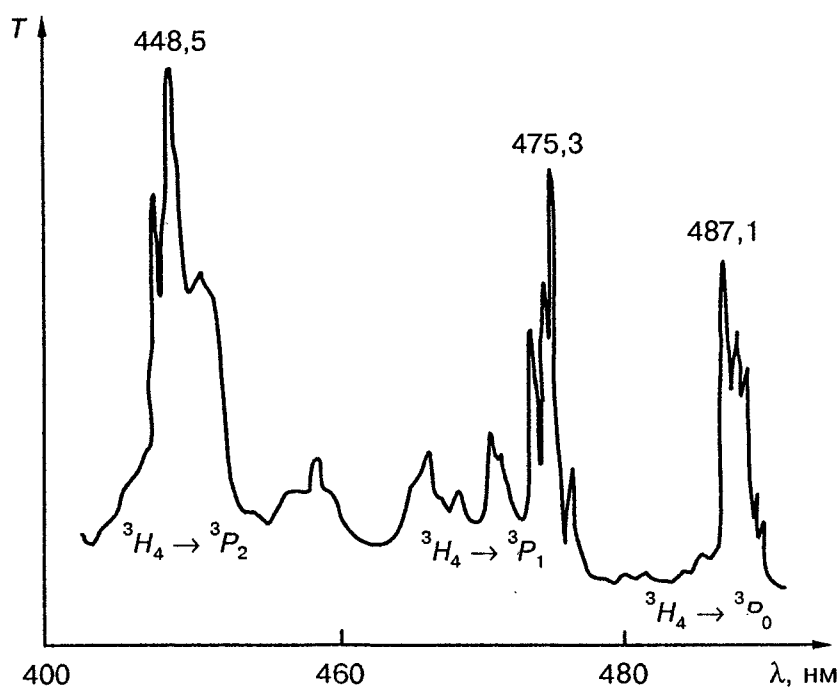


Рис. 3.45. Спектр поглощения твердого раствора вольфрамата празеодима(III) в вольфрамате кальция (шеелите) при 200 °С (цифры возле максимумов соответствуют длине волны)

Энергия стабилизации кристаллическим полем (экстрастабилизации) и относительная теплота образования комплексов. Экспериментальные данные по теплотам образования комплексов ряда переходных металлов IV периода с одинаковой степенью окисления приведены на рис. 3.46. Зависимость с двумя максимумами оказалась достаточно универсальной и реальной для комплексов со многими ионными (галогениды) и дипольными (гидраты, аммиакаты) лигандами.

Заполнение d -уровней, расположенных ниже центра тяжести E_0 приводит к дополнительной стабилизации комплексов. В комплексах с заполненными или пустыми валентными d -орбиталями такой стабилизации нет. Эта дополнительная энергия стабилизации еще называется *энергией экстрастабилизации* (E^{es}). Приблизительно эту энергию для октаэдрических и тетраэдрических комплексов можно оценить в единицах Δ_0 по формулам:

$$E^{es}_{O_h} = \frac{2}{5}n^b - \frac{3}{5}n^{ab};$$

$$E^{es}_{T_d} = \frac{3}{5}n^b - \frac{2}{5}n^{ab},$$

где n^b , n^{ab} — заселенность d -орбиталей, расположенных ниже и выше центра тяжести соответственно.

Данные, полученные вычитанием E^{es} из экспериментальных теплот гидратации ионов называют уточненными (см. кривые 2 на рис. 3.46). Энергия экстрастабилизации (в единицах Δ_0) комплексов $[ML_6]$ и $[ML_4]$ ряда ионов переходных металлов в слабом поле приведена в табл. 3.13. Из этих данных следует, что в слабом поле наибольшую дополнительную стабильность должны иметь комплексы металлов с электронными конфигурациями $d^3[(t_{2g})^3]$, $d^8[(t_{2g})^6(e_g)^2]$ при октаэдрической координации и $d^2[(e_g)^2]$, $d^7[(e_g)^4(t_{2g})^3]$ — при тетраэдрической. Этот вывод полностью согласуется с экспериментальными данными (см. рис. 3.46).

Таблица 3.13. Энергия экстрастабилизации комплексов $[ML_6]$ и $[ML_4]$ ряда ионов переходных металлов в слабом поле

M^{3+}	M^{2+}	Конфигурация	Октаэдрические комплексы ML_6			Тетраэдрические комплексы ML_4		
			Заселенность орбиталей		Энергия экстрастабилизации, Δ_0	Заселенность орбиталей		Энергия экстрастабилизации, Δ_0
Ti^{3+}	—	d	—	$(t_{2g})^1$	2/5	—	$(e_g)^1$	6/15
V^{3+}	—	d^2	—	$(t_{2g})^2$	4/5	—	$(e_g)^2$	12/15
Cr^{3+}	—	d^3	—	$(t_{2g})^3$	6/5	$(t_{2g})^1$	$(e_g)^2$	16/45
Mn^{3+}	Cr^{2+}	d^4	$(e_g)^1$	$(t_{2g})^3$	3/5	$(t_{2g})^2$	$(e_g)^2$	8/45
Fe^{3+}	Mn^{2+}	d^5	$(e_g)^2$	$(t_{2g})^3$	0	$(t_{2g})^3$	$(e_g)^2$	0
Co^{3+}	Fe^{2+}	d^6	$(e_g)^2$	$(t_{2g})^4$	2/5	$(t_{2g})^3$	$(e_g)^3$	6/15
—	Co^{2+}	d^7	$(e_g)^2$	$(t_{2g})^5$	4/5	$(t_{2g})^3$	$(e_g)^4$	12/15
—	Ni^{2+}	d^8	$(e_g)^2$	$(t_{2g})^6$	6/5	$(t_{2g})^4$	$(e_g)^4$	16/45
—	Cu^{2+}	d^9	$(e_g)^3$	$(t_{2g})^6$	3/5	$(t_{2g})^5$	$(e_g)^4$	8/45

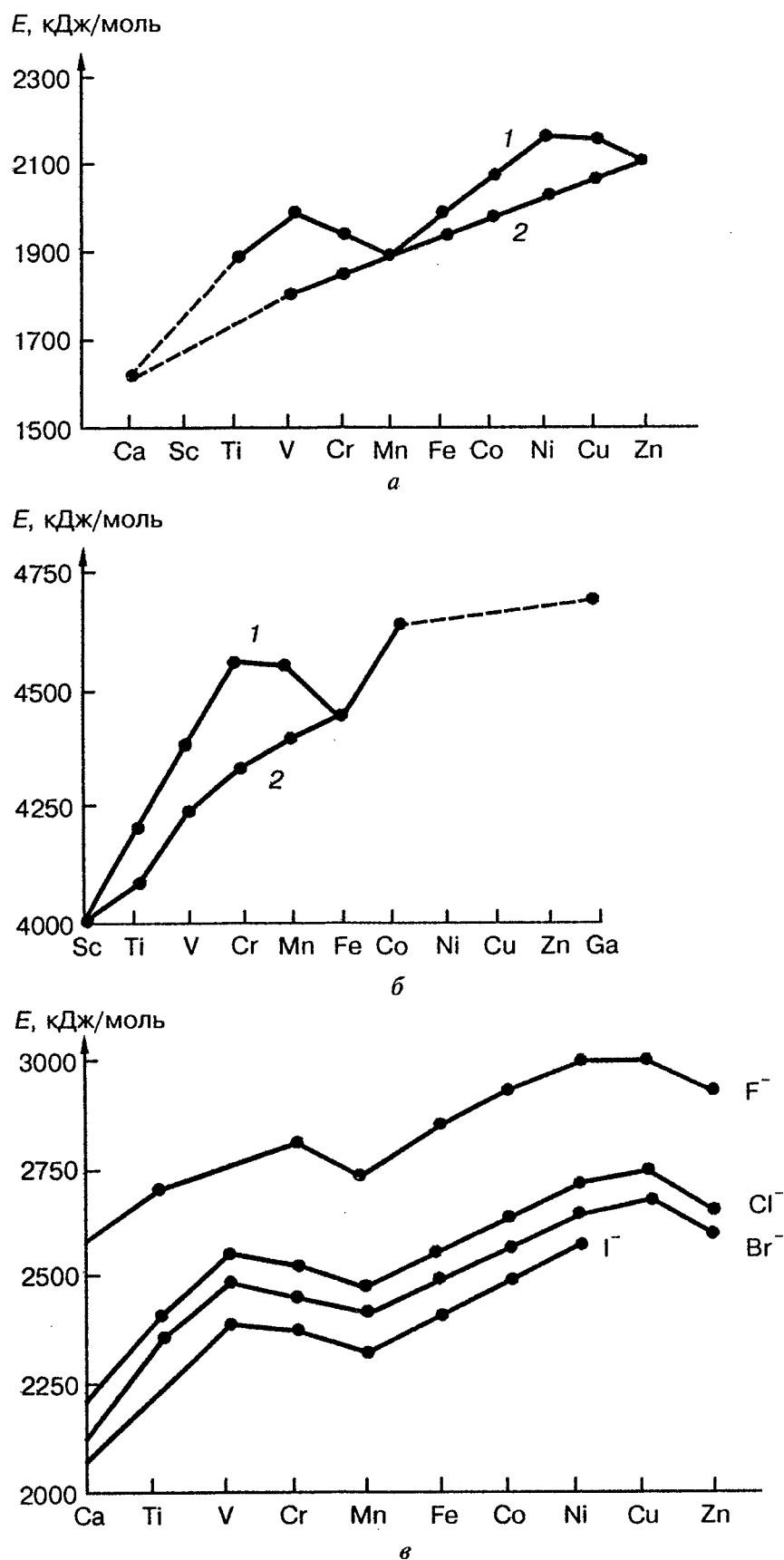


Рис. 3.46. Экспериментальные (1) и уточненные (2) теплоты гидратации двухзарядных (а) и трехзарядных (б) ионов; энергии кристаллических решеток галогенидов двухвалентных металлов (в)

Со значениями энергий экстрастабилизации можно связать также такие свойства, как предпочтительные значения координационных чисел и форм координационных полиэдров. Например, ион $\text{Co}^{2+}(d^7)$ часто образует тетраэдрические комплексы, в отличие от иона $\text{Ni}^{2+}(d^8)$, склонного к образованию октаэдрического полиэдра. Это согласуется с максимальной стабилизацией тетраэдрических соединений ионами с конфигурацией d^7 и максимальной стабилизацией октаэдрических соединений ионами с конфигурацией d^8 .

Другой пример влияния энергий экстрастабилизации на стереохимические свойства координационных соединений — распределение ионов в тетраэдрических и октаэдрических полостях плотной упаковки ионов кислорода в сложных оксидах типа шпинелей $\text{M}_3\text{O}_4(\text{M}^{2+}\text{M}_2^{3+}\text{O}_4)$.

Рассмотрим, например, распределение ионов металла в шпинелях марганца и железа. Для ионов $\text{Mn}^{2+}(d^5)$ энергия экстрастабилизации в октаэдрическом и тетраэдрическом полях равна нулю, тогда как $\text{Mn}^{3+}(d^4)$ более стабилен в октаэдрическом поле. Поэтому марганцевая шпинель должна иметь нормальное распределение, т. е. трехзарядные ионы занимают октаэдрические полости. Другая ситуация возникает в железной шпинели. Ионы $\text{Fe}^{2+}(d^6)$ стабилизируются в октаэдрических полостях (см. табл. 3.13), тогда как ионы $\text{Fe}^{3+}(d^5)$ не имеют дополнительной стабилизации. Принимая также во внимание, что $\Delta_T = (4/9)\Delta_0$, приходим к выводу, что железная шпинель должна быть обращенной, т. е. ионы Fe^{2+} должны занимать октаэдрические пустоты, а Fe^{3+} — тетраэдрические. Оба вывода полностью согласуются с экспериментальными данными.

Заселенность d -орбиталей может быть использована также для анализа магнитных свойств комплексов, обусловленных наличием и количеством неспаренных электронов в комплексе.

Ниже приведены электронные низкоспиновые конфигурации ионов в сильном октаэдрическом поле:

d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9
—	—	—	—	—	—	$(e_g)^1$	$(e_g)^2$	$(e_g)^3$
$(t_{2g})^1$	$(t_{2g})^2$	$(t_{2g})^3$	$(t_{2g})^4$	$(t_{2g})^5$	$(t_{2g})^6$	$(t_{2g})^6$	$(t_{2g})^6$	$(t_{2g})^6$

Конфигурации d^6 , как видим, например, соответствует диамагнитное соединение, в котором все электроны спарены.

Рассмотрим для примера магнитные свойства двух комплексов кобальта(III): $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Фторид-ион создает слабое поле, а NH_3 -группы — сильное. В соответствии с теорией кристаллического поля центральные ионы в этих комплексах будут иметь конфигурации: $(t_{2g})^4(e_g)^2$ и $(t_{2g})^6(e_g)^0$ соответственно. Поэтому следует ожидать, что фторидный комплекс будет парамагнитным (4 неспаренных электрона, $\mu_{\text{эфф}} \approx 5\mu_B$), а аммиакат — диамагнитным, что полностью согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, заниженный (в сравнении со свободным ионом) магнитный момент комплекса может свидетельствовать о том, что лиганды создали сильное поле, и количество неспаренных электронов в центральном атоме уменьшилось. (Напомним, что заниженное значение магнитного момента может быть обусловлено также образованием полиядерного координационного соединения со связями металл—металл.)

Теория кристаллического поля успешно объяснила не только факт наличия окраски у многих солей переходных металлов, но и дала теоретическое обоснование зависимости электронных спектров комплексов от состава, координационного числа и формы координационного полиэдра.

Почему соединения переходных металлов, в отличие от непереходных, чаще всего окрашены? Однозначный ответ на это дала теория кристаллического поля. Расщепление d - или f -уровней обуславливает возникновение нового типа электронных возбуждений, $d-d$ - и $f-f$ -переходов. Чтобы определить количество полос в электронных спектрах и их положение в шкале частот, нужно проанализировать диаграммы энергетических уровней.

Из системы термов иона металла выбираем для анализа спектров только те, мультиплетность которых совпадает с мультиплетностью основного терма. Эта система термов с учетом их расщепления в кристаллическом поле является основой для интерпретации спектров комплексов. Переходы электронов с изменением мультиплетности запрещены и потому в спектрах поглощения они проявляются как полосы с очень низкой интенсивностью ($\sim 0,01$). Такой анализ позволяет определить количество полос в электронном спектре. Эти полосы могут находиться как в видимой, так и в ближней инфракрасной частях спектра. Положение спектральных полос в шкале частот зависит от соотношения силы поля лигандов и межэлектронного взаимодействия в центральном атоме. Для практического анализа используют диаграммы Танабе—Сугано.

Проанализируем с позиции теории кристаллического поля природу окраски комплексов $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и CoCl_4^{2-} . В гексааквакомплексе создается слабое октаэдрическое поле, а в хлоридном — слабое тетраэдрическое поле. Основной терм Co^{2+} (электронная конфигурация d^7) — ${}^4F$. Другой квартетный терм — ${}^4P$. Таким образом, система термов свободного иона Co^{2+} представлена двумя квартетными термами ${}^4F$ и ${}^4P$. Терм ${}^4F$ в октаэдрическом поле расщепляется на три компонента: ${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$ и ${}^4A_{2g}$ (см. табл. 3.8, рис. 3.43). Вся система термов иона Co^{2+} в слабом октаэдрическом поле показана на рис. 3.47.

В соответствии с этой диаграммой, в спектре $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ должны наблюдаться три полосы, соответствующие электронным переходам: ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ и ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, обозначенные на диаграмме стрелками. Экспериментально наблюдаются две полосы: ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (8350 см^{-1}) и ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ($20\,000 \text{ см}^{-1}$). Возбужденное состояние ${}^4A_{2g}$, как показано на диаграмме, получается из основного одновременным переносом двух электронов с орбиталей t_{2g} на e_g .

Двухэлектронные возбуждения маловероятны. Интегральная интенсивность спектральной полосы этого перехода на два порядка меньше интенсивности двух других полос, соответствующих одноэлектронным переходам. Поэтому в спектре акваиона $\text{Co}(\text{II})$ в ближней инфракрасной и видимой областях наблюдаются лишь две полосы. Полоса, соответствующая переходу ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ($20\,000 \text{ см}^{-1}$), обуславливает розовое окрашивание водных растворов солей $\text{Co}(\text{II})$.

Расщепление термов иона Co^{2+} в тетраэдрическом поле отличается от расщепления в октаэдрическом поле лишь знаком (рис. 3.48). Наименьшие по энергии переходы между компонентами терма $F (A_2 \rightarrow T_2, A_2 \rightarrow T_1)$ соответствуют полосам поглощения, расположенным в ближней инфракрасной части спек-

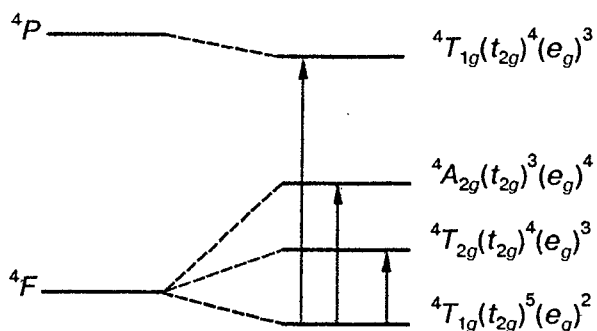


Рис. 3.47. Система термов иона Co^{2+} в слабом октаэдрическом поле

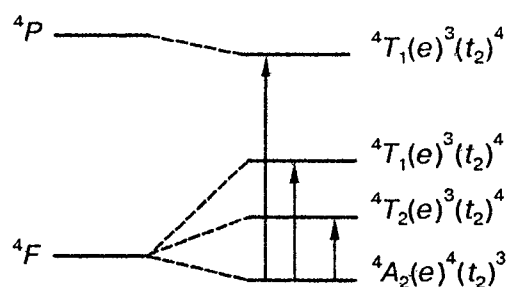


Рис. 3.48. Система термов иона Co^{2+} в тетраэдрическом поле

тра ($6000 \dots 8000 \text{ см}^{-1}$). Синее окрашивание комплекса CoCl_4^{2-} обусловлено наибольшим по энергии переходом $A_2 \rightarrow T_1(P)$ (около $15\,000 \text{ см}^{-1}$).

Для дальнейшего количественного анализа энергий переходов и формы полос в электронных спектрах комплексов, особенно для ионов d -, f -элементов V, VI и VII периодов, необходимо учитывать спин-орбитальное взаимодействие.

Рассмотрим пример применения теории кристаллического поля для анализа спектров f -элементов. Проанализируем фрагмент спектра поглощения Ho^{3+} в кристалле LaF_3 при температуре 4 К (рис. 3.49). Ион Ho^{3+} имеет электронную конфигурацию $4f^{10}$. Основной терм $^5I (L = 6, S = 2)$ расщепляется за счет спин-орбитального взаимодействия на 5 уровней (в порядке роста энергии): $^5I_8, ^5I_7, ^5I_6, ^5I_5, ^5I_4$. Под действием кристаллического поля симметрии C_{2v} основной терм $^5I_8$ расщепится на $2J + 1 = 17$ уровней, а следующий терм $^5I_7$ — на 15. Учитывая, что спектр измерялся при температуре 4 К, заселенным будет лишь самый низкий штарковский уровень. При таких условиях в спектре, обусловленном возбуждением $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$, должно наблюдаться 15 полос (по количеству штарковских уровней терма $^5I_7$). Спектр может усложниться колебательной структурой.

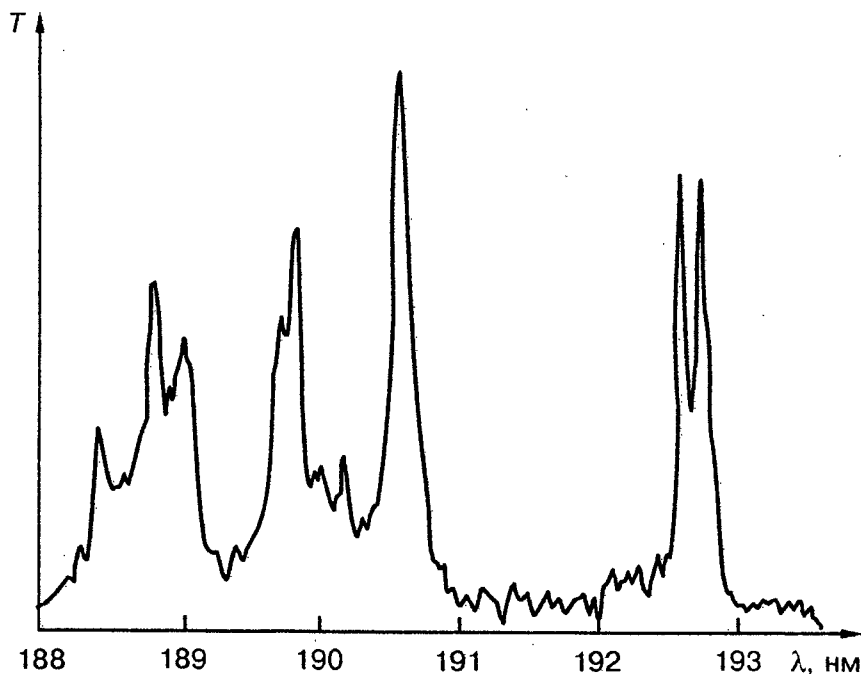


Рис. 3.49. Фрагмент электронного спектра поглощения Ho^{3+} в кристалле LaF_3 при $T = 4 \text{ К}$

Из приведенного спектра можно получить информацию о соотношении величин E_{c-o} и $E_{кр}$. Спин-орбитальное взаимодействие определяет расстояние между термами $^5I_8$ и $^5I_7$, равное, как видно из спектра, приблизительно 5000 см^{-1} . Кристаллическое поле обуславливает расщепление каждого LSJ -терма. Суммарное расщепление $^5I_7$ равно приблизительно 200 см^{-1} . Таким образом, в этом соединении действительно выполняется соотношение $E_{c-o} \gg E_{кр}$.

Спектр, приведенный на рис. 3.49, можно измерить на спектрометре с другим разрешением. Если использовать спектрометр с малой разрешающей способностью, получим спектр, отображающий $f-f$ -переходы между отдельными LSJ -термами.

Ион Er^{3+} имеет конфигурацию $4f^{11}$, которой соответствует LSJ -терму, расщепляющемуся на 41 уровень (см. табл. 3.12). Диапазон энергий переходов, представленный в спектре на рис. 3.50, охватывает часть возможных переходов.

Спецификой спектров соединений лантаноидов в сравнении со спектрами соединений $3d$ -элементов является сопоставимая интенсивность переходов между состояниями как с сохранением, так и с изменением мультиплетности (см. рис. 3.50). Это обусловлено большим спин-орбитальным взаимодействием у лантаноидов, снимающим запрет спектральных переходов с изменением спина.

Теория кристаллического поля применяется и для анализа многих других свойств координационных соединений, например, спектров ЭПР и γ -спектров.

В заключение отметим, теория кристаллического поля характеризует те свойства координационных соединений, которые в первую очередь определяются свойствами центрального атома. Если ограничиться качественным рассмотрением свойств, связанных с характером расщепления уровней центрального атома, то круг объектов теории кристаллического поля будет значительно шире, включая не только чисто ионные соединения, а и соединения с дипольными неорганическими и органическими лигандами.

Теория кристаллического поля не дает информации о донорно-акцепторных взаимодействиях и свойствах, обусловленных переносом (перераспределением) электронной плотности между центральным атомом и лигандами. Наконец, координационные соединения с преимущественно ковалентными связями, например, карбонилы металлов и другие соединения с нулевой степенью окисления центрального атома не могут быть объектами этой теории.

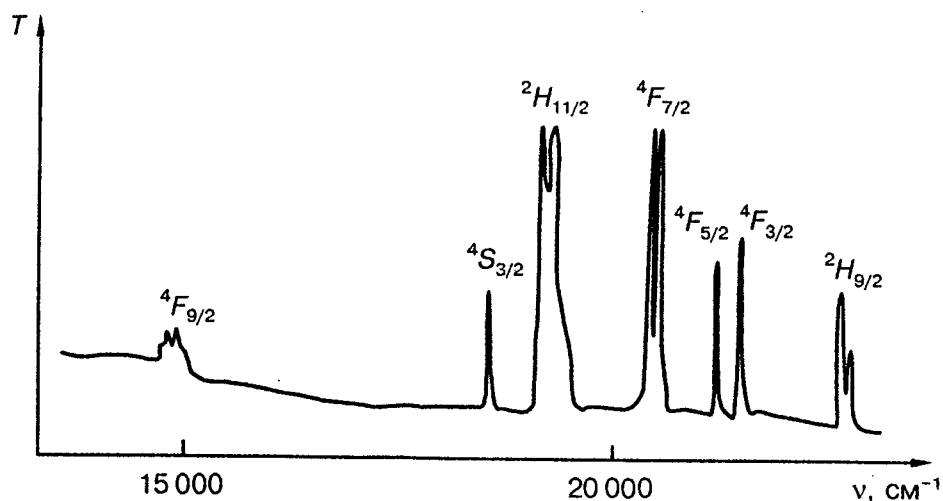


Рис. 3.50. Фрагмент спектра поглощения кристаллического $\text{Er}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Достигнув своего апогея в конце 70-х годов прошлого века, теория кристаллического поля в значительной мере утратила свое значение, уступив место быстро прогрессирующим *ab initio* методам, основанным на учете всех существенных взаимодействий в атомах, молекулах и конденсированных фазах.

Однако если речь идет о качественном понимании природы окраски, магнитных, стереохимических и некоторых других свойствах комплексов ионов переходных металлов, лантаноидов и актиноидов, теория кристаллического поля продолжает оставаться простым и полезным инструментом.

3.4.3. Свойства координационных соединений в приближении методов ССП ХФР и ТФП

Эти методы применимы к соединениям любого состава независимо от типа связи. При выполнении расчетов необходимо выбрать *атомный базис* и способ учета *энергии корреляции*. Точность расчетов, т. е. отклонение рассчитанных свойств от экспериментально измеренных, весьма чувствительна к указанным параметрам.

Выбор атомного базиса и способа учета энергии корреляции для веществ, состоящих из атомов первых трех периодов Периодической таблицы, оптимизирован и сформулирован в виде расчетных процедур Gaussian-2 (G2) и Gaussian-3 (G3). Эти процедуры обеспечивают достижение точности расчета энергии образования свободных молекул, равной 1 ккал/моль. Достаточно точными получаются также оценки длин связей и других параметров пространственного строения. Недостаток этих процедур — высокая стоимость расчетов, обусловленная необходимостью использования многопроцессорных вычислительных комплексов.

К настоящему времени опубликованы расчетные данные о свойствах большого числа соединений, состоящих из любых атомов Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, во всех агрегатных состояниях, в том числе с учетом влияния растворителей на свойства соединений. Опубликованы также рекомендации по выбору атомных базисов и способах учета энергии корреляции и релятивистских эффектов для соединений переходных металлов, лантаноидов и актиноидов.

Квантовохимические расчеты сегодня доступны большинству исследователей благодаря наличию на рынке сервисных программных комплексов, разработанных международными коллективами специалистов. В настоящее время популярны программы, например, GAUSSIAN03 — универсальный программный комплекс, в котором реализованы почти все известные квантовохимические методы и алгоритмы; ADF2000.02 — программный комплекс, специализированный для расчетов в приближении ТФП и др.*

Программы компилированы для вычислений с разными процессорами и популярными операционными системами. Кроме того, имеются варианты программ как для вычислений на однопроцессорных компьютерах, так и параллельных вычислений на многопроцессорных вычислительных комплексах.

* Получить информацию об этих программных комплексах можно на сайтах: www.GAUSSIAN.com, www.scm.com.

Отметим, что большинство квантовохимических расчетов свойств веществ выполняется в *адиабатическом приближении*. Оно подразумевает описание движения электронов при *фиксированном* положении ядер. Многие физико-химические свойства соединений достаточно точно описываются в этом приближении. Однако это приближение становится неадекватным, если разница энергий двух состояний близка к величине колебательного кванта. В этом случае не только движение электронов, но и динамика ядер определяет устойчивость форм соединений и, соответственно, их свойств. Свойства веществ, зависящие от динамики ядер, называют *вибронными эффектами*. К ним относится эффект Яна—Теллера, проявлению которого во многих свойствах координационных соединений посвящено большое количество работ.

Квантовохимические расчеты позволяют, во-первых, прямо вычислить ряд свойств: например, потенциалы ионизации и сродство к электрону, интенсивность и положение полос в электронных и колебательных спектрах, энергии образования соединений и некоторые другие свойства.

Во-вторых, их применяют для оценки химических свойств.

Можно ли прямо вычислить окислительно-восстановительный потенциал иона в конкретном растворителе, константы равновесий или константы скоростей реакций комплексообразования в растворе, константы распределения комплексов между двумя фазами и т. д.? Сегодня *ab initio*-расчеты констант равновесий сделаны только для простых реакций в газовой фазе, например, реакций протонирования (депротонирования) некоторых аминов. Эти расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Что касается учета влияния среды на свойства химических реакций, то сегодня испытаны лишь простейшие модели сольватации, не дающие достаточно точных результатов. Но влияние среды как на механизмы, так и на константы равновесия реакций огромно. Поэтому для анализа химических свойств, связанных с равновесиями в растворах, применяют корреляционный подход, давший много хороших результатов. Он основан на следующем. Испытывают химические свойства ряда соединений. Предполагается, что все соединения ряда реагируют однотипно: сохраняется механизм реакций или при исследовании физиологической активности реализуются одинаковые биохимические процессы. При этих условиях с помощью квантовохимических расчетов ищут параметр электронного или пространственного строения (эффективный заряд какого-либо атома или группы, энергии верхней заполненной или нижней свободной молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО соответственно), энергии разрыва связей, энергии конформационных переходов и др.), который бы коррелировал с измеряемым параметром химического свойства. Обнаружение такой корреляции позволяет свести дизайн соединения с нужным химическим свойством к дизайну соединения с нужным значением параметра электронного или пространственного строения. Часто провести расчет нескольких десятков соединений в поисках требуемого значения параметра электронного строения легче (дешевле), чем синтезировать и испытать все эти соединения. Поэтому экспериментально исследуют лишь те соединения, которые, согласно квантовохимическим расчетам, имеют требуемое значение параметров электронного или пространственного строения.

При использовании корреляционного подхода успешно проведен дизайн окислительно-восстановительных систем, в которых окислительно-восстановительный потенциал (измеряемое физико-химическое свойство) коррелировал с энергиями ВЗМО или НСМО (рассчитываемые свойства) восстановителей и окислителей соответственно. Корреляционный подход успешно применяется для дизайна физиологически активных веществ.

Наиболее часто используемыми параметрами электронного строения являются: одноэлектронные энергетические уровни и среди них — ВЗМО и НСМО, потенциалы ионизации и электронное сродство, эффективные заряды атомов в молекулах.

Диаграммы одноэлектронных уровней. Одним из параметров электронного строения является *диаграмма одноэлектронных уровней* (рис. 3.51).

Каждая диаграмма состоит из трех систем уровней: слева и справа горизонтальными линиями показаны уровни центрального атома и групповые уровни лигандов соответственно. Между ними (в центре) расположены уровни комплекса. Пунктирные линии соединяют молекулярные уровни с уровнями центрального атома и лигандов, вносящих главный вклад в образование молекулярных уровней данного типа. Тип уровней обозначается в соответствии с их симметрией в терминах теории групп.

Групповые орбитали лигандов октаэдрического комплекса являются линейными комбинациями σ (a_{1g} , t_{1u} , e_u) и π -орбиталей (t_{2g} , t_{1u} , t_{1g} , t_{2u}) отдель-

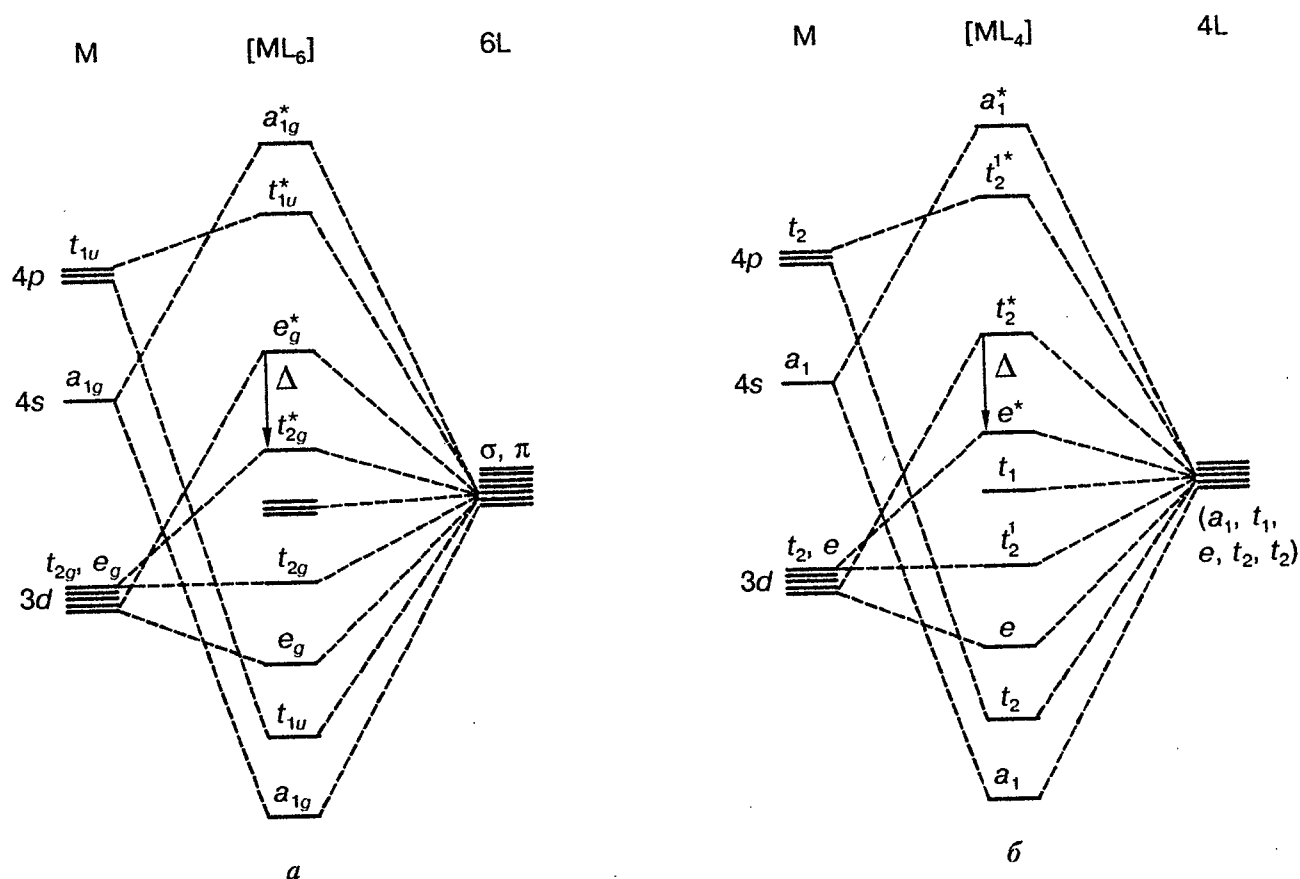
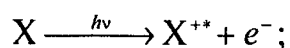


Рис. 3.51. Типовые диаграммы одноэлектронных энергетических уровней октаэдрического (а) и тетраэдрического (б) комплексов

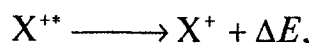
ных лигандов. Орбитали лигандов, имеющие симметрию e_u , t_{1g} , t_{2u} , функционируют как несвязывающие молекулярные орбитали. Стабильность одноэлектронных уровней (ϵ_i) понижается снизу вверх. Энергии одноэлектронных уровней определяют решением уравнения Шредингера. В химических превращениях наиболее активны верхняя заполненная и нижняя свободная молекулярные орбитали.

Потенциал ионизации. Отрыв электрона от атома, молекулы или вещества в конденсированной фазе связан с двумя процессами:

- отрывом электрона (процесс 1)



- релаксацией, вызванной ионизацией изменением распределения электронной плотности и пространственного строения вещества (процесс 2),



где X^{++} обозначает ионизированную нерелаксировавшую молекулу. Процесс релаксации сопровождается выделением энергии релаксации (ΔE). *Энергия релаксации* — изменение энергии ионизированной молекулы, обусловленное изменением равновесной конфигурации ядер при переходе от неионизированной к ионизированной форме.

В зависимости от относительной скорости этих двух процессов различают:

- *вертикальный потенциал ионизации* — энергия отрыва электрона в процессе 1, при котором не успевает произойти процесс 2. Фотоионизация, например, обеспечивает достаточную для этого скорость процесса ионизации ($\approx 10^{-18}$ с), тогда как для перехода ядер молекулы (вещества) в новое равновесное положение (процесс 2) необходимо время порядка 10^{-13} с;

- *адиабатический потенциал ионизации* — энергия отрыва электрона в процессе, при котором успевают произойти как отрыв электрона, так и релаксация иона. Адиабатический потенциал ионизации равен разности энергий ионизированной и неионизированной форм, находящихся в равновесных состояниях.

Поскольку в квантовохимических методах используется адиабатическое приближение, энергии одноэлектронных уровней (молекулярных орбиталей) соответствуют вертикальным потенциалам ионизации. Это утверждение доказывается теоремой Купменса: *потенциал ионизации равен энергии молекулярной орбитали с обратным знаком*:

$$E_i = -\epsilon_i,$$

где E_i — потенциал ионизации с i -го энергетического уровня; ϵ_i — энергия i -й молекулярной орбитали.

Адиабатический потенциал ионизации можно определить экспериментально или вычислить квантовохимически как разность энергий образования ионизированной и неионизированной форм молекулы, каждая из которых находится в своей равновесной конфигурации. Энергию релаксации можно вычислить как разность энергий образования ионизированной молекулы в двух равновесных конфигурациях ядер, соответствующих ионизированной и неионизированной формам.

Эффективные заряды атомов в молекулах (соединениях). В химии широко используется понятие *эффективный заряд атомов* для характеристики распределения электронной плотности, донорно-акцепторных взаимодействий, поляризованности связей в молекулах. Характеризуя это понятие, подчеркнем, во-первых, его принципиальную неопределенность. Нельзя однозначно выделить объем, занимаемый тем или иным атомом в молекуле. Все методы, теоретические и экспериментальные, применяемые для количественной характеристики заряда атома в соединении, используют разные способы выделения объема атома и основаны на определенных зависимостях свойств соединений от заряда атомов.

Среди теоретических методов наиболее распространен анализ распределения электронной плотности, предложенный Р. Малликеном. В приближении МО ЛКАО электронная плотность на атоме определяется формулой:

$$Q_r = \sum_k N_k \left[\sum_m \left(C_{km}^2 + \sum_S \sum_n C_{km} C_{kn} S_{mn} \right) \right],$$

где N_k — заселенность молекулярной орбитали (МО); C — коэффициенты разложения МО по атомным орбиталям (АО); S — интеграл перекрывания; r, s — номера атомов; m, n — номера АО; k — номер МО.

Эффективный заряд атома определяется как разность между количеством электронов в свободном атоме (т. е. порядковым номером атома) и рассчитанным значением электронной плотности (Q_r) на атоме в молекуле.

Второе слагаемое в круглых скобках определяет *заселенность перекрывания*, характеризующую электронную плотность в связевой области и иногда используемую как аналог химического понятия *кратность связи*.

Кроме того, формула Малликаена дает возможность распределить электронную плотность на атоме по атомным орбиталям, т. е. представить в виде электронной конфигурации атома в молекуле. Однако, используя формулу Малликаена и связанные с ней величины, следует помнить про их принципиальную ограниченность.

Примеры анализа распределения электронной плотности по Р. Малликену и рассчитанные эффективные заряды центральных атомов металлов приведены в табл. 3.14, 3.15.

Таблица 3.14. Эффективные заряды центральных атомов в комплексах (по данным расчетов)

Комплекс	Заряд ц. а.	Комплекс	Заряд ц. а.	Комплекс	Заряд ц. а.
NiF_6^{4-}	1,9	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	1,1	CrO_4^{2-}	0,6
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	0,5	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	1,7	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	0,7
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	0,2	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	0,8	$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3$	2,1
$\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$	0,7	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	1,2	$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	2,7
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NO}$	0,8	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$	1,4		

Примечание. C_3H_5 — аллил; C_5H_5 — цикlopentadiенил.

Таблица 3.15. Эффективный заряд атома никеля в комплексах $[\text{NiL}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$
(по данным расчетов)

Комплекс	Лиганд (L)	Эффективный заряд		
		Ni	L	C_2H_4
$[\text{NiL}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$	F^-	0,89	−0,45	0,01
	Cl^-	0,93	−0,50	0,07
	CN^-	1,20	−0,59	−0,01
	H_2O	0,56	0,12	−0,80
	NH_3	0,58	0,11	−0,78
	PH_3	0,35	0,07	−0,48
$[\text{NiL}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]^{2+}$	H_2O	1,15	0,23	0,38
	NH_3	1,12	0,25	0,38
	PH_3	0,93	0,34	0,39

Помня, что *эффективный заряд атома в соединении* — не точное понятие, его количественные оценки следует понимать лишь как относительное изменение этой величины в ряду соединений. Сравнивая эффективные заряды атомов в ряду соединений, необходимо использовать данные, полученные одним и тем же методом и применяя одинаковые приближения.

Проанализируем в качестве примера данные, приведенные в табл. 3.14 и 3.15.

♦ Сравнивая эффективные заряды центрального атома в соединениях, в которых никель (железо, хром) находится в разных степенях окисления, видим, что только в соединениях с существенно разным характером связи существует определенное соответствие между степенью окисления и величиной эффективного заряда. Заряд атома никеля лишь в гексафторидном комплексе $[\text{NiF}_6]^{4-}$ близок к степени окисления (1,9) и существенно отличается от заряда в других соединениях. Связи металл—лиганд в $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ менее полярные и, несмотря на одинаковую с гексафторидным комплексом степень окисления никеля в тетрацианиде, рассчитанный по Малликену заряд атома никеля ближе к величинам заряда в тетракарбониле и других соединениях со степенью окисления никеля, равной нулю.

♦ Интересным фактом является малое различие рассчитанных зарядов атома железа в гексацианидах $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и их существенное отличие от степеней окисления (см. табл. 3.14). Достаточно большой положительный заряд атома хрома контрастирует с его нулевой степенью окисления в π -комплексах.

♦ Проанализируем рассчитанные величины зарядов центрального атома и лигандов в разнолигандных комплексах никеля со степенями окисления 0 и 2 (см. табл. 3.15). Этилен в соединениях $\text{Ni}(0)$ имеет довольно большой отрицательный заряд, тогда как заряд этилена в соединениях $\text{Ni}(\text{II})$ — положитель-

Таблица 3.16. Электронная плотность и эффективный заряд атомов в $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ и CN^-

Атом	Атомная орбиталь	Электронная плотность	Эффективный заряд
[Ni(CN) ₄] ²⁻			
Ni	4s	0,21	+0,8
	4p	0,26	
	3d	6,75	
C	2s	1,39	-0,24
	2p(σ)	1,10	
	2p(π)	1,76	
N	2s	1,73	-0,46
	2p(σ)	1,46	
	2p(π)	2,27	
CN ⁻			
C	1s	1,62	-0,41
	2p(σ)	1,16	
	2p(π)	1,64	
N	2s	1,73	-0,59
	2p(σ)	1,49	
	2p(π)	2,36	

Таблица 3.17. Заселенность перекрывания орбиталей Ni и лиганда в $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

Перекрывающиеся орбитали	Заселенность перекрывания
3d-2s	0,08
3d-2p(σ)	0,06
3d-p(π)	-0,02
Σ	0,12
4p-2s	0,10
4p-2p(σ)	0,04
4p-2p(π)	-0,04
Σ	0,10
4s-2s	0,05
4s-2p	0,04
Σ	0,09

Таблица 3.18. Заселенность перекрывания углерода и азота в CN^-

Перекрывающиеся орбитали	Заселенность перекрывания C и N	
	в координированном CN^-	в свободном CN^-
2p(σ)-2s	0,11	0,14
2p(σ)-2p(σ)	0,27	0,31
2p(π)-2p(π)	1,07	1,03
2s-2s	-0,10	-0,11
2s-2p(σ)	0,27	0,02
Σ(σ)	0,55	0,37
Σ _{total}	1,62	1,40

ный или близкий к нулю. Такое изменение распределения электронной плотности существенно влияет на реакционную способность координированного этилена.

Интересную информацию о характере связывания в ионе тетрацианоникеля(II) можно получить из анализа распределения электронной плотности. Сравнивая распределение электронной плотности в $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ и свободном цианид-ионе (табл. 3.16, 3.17, 3.18), отметим следующее:

- электронная плотность на $2s$ - и $2p(\sigma)$ -орбиталях атомов углерода и азота цианид-иона уменьшается при его координации, а заселенность $2p(\pi)$ -орбиталей растет. Заряд цианид-иона при координировании уменьшается на 0,3. Эффективный заряд никеля в комплексе равен +0,8;

- заселенность перекрывания орбиталей никеля с орбиталями углерода можно интерпретировать так, что образование $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ осуществляется преимущественно благодаря σ -связям;

- сравнение заселенностей перекрывания связи C—N свободного и координированного цианид-иона также указывает на то, что основной вклад в образование комплекса дают σ -орбитали.

Таким образом, при всех ограничениях понятий *эффективный заряд атома* и *заселенность перекрывания*, о которых следует помнить, они являются полезным инструментом анализа свойств комплексов. Относительное изменение распределения электронной плотности на отдельных атомах или фрагментах молекул сегодня успешно используется для анализа и оценки реакционной способности комплексов при их применении в качестве катализаторов.

Экспериментальные методы также используют для оценок величин эффективных зарядов атомов. Применяют рентгеноспектральные методы, γ -резонансную спектроскопию, ЯМР и др.

Рассмотрим несколько примеров анализа природы химической связи в координационных соединениях по данным квантовохимических расчетов энергий и состава одноэлектронных молекулярных уровней.

Рассчитанные орбитальные энергии и измеренные потенциалы ионизации ацетилацетоната никеля(II), а также состав молекулярных орбиталей приведены в табл. 3.19. В третьей колонке «Тип МО соединения» сначала определяется симметрия МО, затем указываются типы орбиталей лигандов (n , σ , π) и d -орбиталей никеля, образующих МО комплекса.

Анализируя эти данные, отметим:

- хотя экспериментальные потенциалы ионизации и рассчитанные орбитальные энергии различаются приблизительно на 1,5 эВ, они хорошо коррелируют. Для приведенных данных коэффициент корреляции равен 0,990, а стандартное отклонение $E_{\text{эксп}}$ равно 0,26. Сравнительно малое значение стандартного отклонения свидетельствует, что теоретические расчеты в целом способны правильно воспроизвести относительное расположение молекулярных энергетических уровней;

- выпадение отдельных точек из корреляционной зависимости $E_{\text{эксп}}$ ($E_{\text{теор}}$) свидетельствует о больших энергиях релаксации иона, образовавшегося при отрыве электрона с этого уровня. Этот эффект наблюдается, например, при отрыве электрона с уровня с энергией 10,04 эВ. Для точной теоретической оценки потенциала ионизации молекулы комплекса в этом случае (при иони-

Таблица 3.19. Потенциалы ионизации и состав молекулярных орбиталей (вклад атомных орбиталей) ацетилацетоната Ni(II)

Потенциал ионизации, эВ		Тип МО соединения	Состав МО, %	
экспериментальный	рассчитанный		Ni(<i>d</i>)	O(<i>p</i>)
7,35	8,57	$5b_{2u}, n_-$	—	57
7,84	8,71	$3b_{2g}, \pi_3, d_{xz}$	4	59
8,01	9,17	$5b_{1g}, n, d_{xy}$	7	45
8,37	9,44	$2b_{1u}, \pi_3$	—	52
8,76	9,86	$6b_{3u}, n$	—	72
—	9,96	$8a_g, n, d_{x^2-y^2}$	12	61
9,23	10,02	$5b_{3u}, \sigma_+$	—	67
10,19	11,81	$2b_{3g}, \pi, d_{yz}$	40	35
10,04	11,87	$7a_g, \sigma, d_{z^2}$	23	39
—	12,05	$4b_{1g}, \sigma$	2	57
10,94	12,53	$1a_u, \pi_2$	—	65
11,32	13,30	$4b_{2u}, \sigma$	—	46
11,65	13,30	$2b_{2g}, d_{xy}$	89	—
—	13,42	$6a_g, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	70	5
—	13,54	$5a_g, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	81	4

зации с этого уровня) необходимо вычислить энергию релаксации. В рассмотренном случае энергия релаксации близка к 1 эВ, но может изменяться в диапазоне 5...6 эВ.

Природа молекулярных уровней (МО) характеризуется участием в их образовании орбиталей центрального атома и лигандов. Одни уровни комплекса являются слегка смещенными по энергии уровнями металла, другие — уровнями лиганда. Имеются также МО с сопоставимым вкладом орбиталей центрального атома и лигандов. Зная коэффициенты при атомных орбиталях в МО, можно вычислить вклад тех или иных орбиталей центрального атома и лигандов в молекулярные уровни (орбитали).

Проанализируем природу МО ацетилацетоната никеля (см. табл. 3.19). Верхняя занятая МО состоит преимущественно из атомных *p*-орбиталей кислорода ($\approx 60\%$), так называемых *n*-орбиталей, содержащих неподеленные электронные пары. Таким образом, при ионизации ацетилацетоната Ni(II) легче других отрываются электроны лигандов — неподеленные электронные пары донорных

атомов кислорода. Далее по росту стабильности располагаются: π -орбиталь лигандов, состоящая главным образом ($\approx 60\%$) из p -орбиталей атомов кислорода, с небольшим участием d_{xz} -орбитали никеля (4%); затем следует другая π -орбиталь лигандов, с вкладом p -орбиталей кислорода $\approx 45\%$ и небольшим вкладом ($\approx 7\%$) d_{xy} -орбитали никеля.

Рассмотрим природу уровней в двух плоскоквадратных комплексах $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.

Как видно из состава молекулярных орбиталей (табл. 3.20), восемь верхних занятых уровней являются преимущественно π -орбиталями лигандов с небольшим участием орбиталей металла. Молекулярные орбитали типа $1e_g$ и $1b_{2g}$ — практически чистые орбитали атома никеля. В общих чертах такая последовательность одноэлектронных уровней сохраняется и в комплексе $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ (табл. 3.21).

Таблица 3.20. Орбитальная энергия и состав молекулярных орбиталей $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (D_{4h})

Симметрия МО	Энергия МО, эВ	Состав МО, %						
		Ni			C		N	
		3d	4s	4p	2s	2p	2s	2p
$8e_u$	3,81	—	—	3	8	36	1	51
$1a_{2g}$	4,08	—	—	—	—	36	—	64
$2e_g$	4,35	7	—	—	—	39	—	54
$1b_{2u}$	4,35	—	—	—	—	43	—	57
$2b_{2g}$	4,90	6	—	—	—	42	—	52
$3a_{2u}$	5,17	—	—	1	—	50	—	51
$5b_{1g}$	5,44	19	—	—	4	19	15	44
$7e_u$	5,44	—	—	5	2	33	11	50
$9a_{1g}$	5,44	25	5	—	3	20	12	35
$8a_{1g}$	7,07	55	1	—	6	—	15	25
$1e_g$	8,16	92	—	—	—	5	—	2
$4b_{1g}$	8,43	21	—	—	32	10	19	18
$6e_u$	8,71	—	—	1	38	18	21	21
$1b_{2g}$	10,07	93	—	—	—	6	—	2
$7a_{1g}$	11,70	20	3	—	34	32	8	2
$3b_{1g}$	24,22	—	—	—	21	15	52	11
$5e_u$	24,22	—	—	2	26	12	52	11
$6a_{1g}$	24,22	—	1	—	26	10	52	11

Таблица 3.21. Энергия молекулярных орбиталей плоскоквадратного $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ (D_{4h})

Симметрия МО	$6b_{1g}$	$2a_{2g}$	$9e_u$	$2b_{2u}$	$3e_g$	$4a_{2u}$	$3b_{2g}$	$5b_{1g}$	$8e_u$	$9a_{1g}$	$8a_{1g}$	$2e_g$	$2b_{2g}$	$4b_{1g}$	$7e_u$	$7a_{1g}$
Энергия МО, эВ	1,25	1,50	2,29	2,48	2,83	3,54	3,81	3,84	4,27	5,11	12,16	12,60	13,71	17,52	17,96	18,58

Таким образом, анализируя состав молекулярных орбиталей и их энергию, получаем информацию о природе верхних занятых уровней. Это позволяет направленно изменять состав лигандов, влияя, например, на окислительно-восстановительный потенциал или другие свойства комплекса.

Донорно-акцепторное и дативное π -взаимодействие. Образование координационной связи традиционно объясняли как донорно-акцепторное взаимодействие. При этом лиганд является донором, а центральный атом — акцептором электронов.

Изучая строение и свойства комплексов металлов с алкенами М. Дьюар в 1951 г. и Дж. Чатт вместе Л. Данкансоном в 1952—1953 гг. предложили модель образования таких комплексов. Основная идея модели состоит в том, что в дополнение к донорно-акцепторному взаимодействию, приводящему к переносу электронной плотности от лиганда к металлу, в π -комплексах электронная плотность может переноситься и в обратном направлении, с d -орбиталей металла на нижнюю свободную антисвязывающую (НСМО) π -орбиталь лиганда. Это дополнительное взаимодействие получило название *дативной π -связи*.

Схема образования дативной π -связи платины с этиленом в соли Цейзе показана на рис. 3.52. Гибридная (d, s, p) вакантная орбиталь атома платины перекрывается с ВЗМО (связывающей π -орбиталью этилена), образуя σ -связь. При этом электронная плотность переносится, как и в традиционной донорно-акцепторной связи, в направлении с лиганда на металл. Другая, заполненная d_{xz} -орбиталь платины (принимая стандартное расположение плоского комплекса в плоскости xz) перекрывается с антисвязывающей НСМО π -орбиталью этилена, образуя связь с переносом электронной плотности с металла на лиганд (этилен). Позднее квантовохимические расчеты показали, что в целом модель дативной π -связи справедлива, но ее вклад в энергию образования комплекса не всегда существен. Оценки вклада дативной π -связи в энергию взаимодействия этилена с платиной в соли Цейзе дали величину $\approx 20\%$.

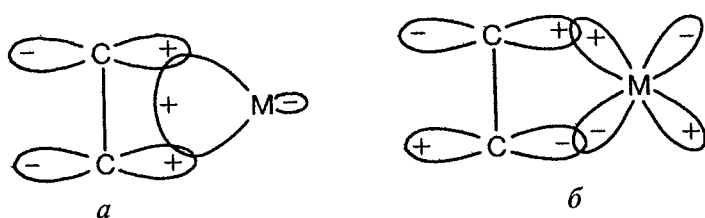


Рис. 3.52. Схема перекрывания π -МО этилена с АО металла:

а — перекрывание π -ВЗМО этилена с вакантной (d, s, p)-гибридной орбиталью металла; б — перекрывание НСМО этилена с заполненной d_{xz} -орбиталью металла

Приведем примеры квантовохимического анализа природы связей в комплексах переходных металлов с оксидом углерода, ненасыщенными и ароматическими углеводородами и их производными, для которых возможно образование дативной π -связи. Рассчитанные орбитальные энергии и потенциалы ионизации, а также состав МО комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ представлены в табл. 3.22 и 3.23.

Рассмотрим взаимодействие молекулярных орбиталей СО с атомными орбиталями Cr.

Молекула СО образуется при взаимодействии $2s$ - и $2p$ -орбиталей кислорода и углерода. Сопоставление электронной конфигурации $1\sigma^2(37,3)2\sigma^2(19,69)1\pi^4(16,92)3\sigma^2(14,02)$ и вертикальных потенциалов ионизации (приведены в скобках, эВ) молекулы СО с потенциалами ионизации $2s$ -, $2p$ -орбиталей углерода — 16,6, 11,3 и кислорода — 28,5, 13,6 эВ, показывает,

Таблица 3.22. Рассчитанные орбитальные энергии и потенциалы ионизации гексакарбонила хрома

Симметрия МО	Энергия МО, эВ	Потенциал ионизации, эВ	
		Расчет	Эксперимент
$2t_{2g}(d)$	10,7	8,9	8,40
$4t_{1u}(\pi)$	17,5	12,9	13,38
$1t_{1g}(\pi)$	18,5	14,6	14,21
$1t_{2u}(\pi)$	18,7	14,8	14,40
$3t_{1u}(\sigma)$	19,3	15,0	—
$1t_{2g}(\pi)$	19,3	15,2	15,12
$3e_g(3\sigma)$	17,9	13,9	15,60
$3a_{1g}(3\sigma)$	20,2	14,7	15,2
$2e_g(2\sigma)$	22,4	16,1	17,70
$2t_{1u}(2\sigma)$	22,7	16,2	19,7
$2a_{1g}(2\sigma)$	24,4	17,7	23,3
$1a_{1g}(1\sigma)$	42,7	32,9	—
$1e_g(1\sigma)$	42,7	32,8	35,65
$1t_{1u}(1\sigma)$	42,8	—	—

Таблица 3.23. Орбитальные энергии и состав молекулярных орбиталей симметрией t_{2g} и e_g гексакарбонила хрома

Тип МО	Энергия МО, эВ	Состав МО, %			
		Cr(3d)	CO(3σ)	CO(1π)	CO(2π*)
$4e_g^*$	1,90	51	31	—	—
$3t_{2g}^*$	2,23	21	—	—	79
$2t_{2g}$	6,22	74	—	6	19
$3e_g$	11,78	33	67	—	—

Примечание. * — возбужденное состояние.

что 3σ -орбиталь — слабо связывающая, и поэтому может быть донором электронов. Вакантная 2π -орбиталь имеет сравнительно небольшой антисвязывающий характер (≈ 3 эВ) и потому может быть π -акцептором.

В октаэдрическом комплексе (см. рис. 3.51) 1, 2 и 3 σ -орбитали, а также связывающая и антисвязывающая π -орбитали шести молекул CO образуют

18 групповых σ -орбиталей лигандов симметрии a_{1g} , e_g , t_{1u} и 24 π -орбитали лигандов симметрии t_{2g} , t_{1u} , t_{1g} и t_{2u} , взаимодействующих с орбиталями хрома с аналогичной симметрией: $3d(t_{2g}, e_g)$, $4s(a_{1g})$ и $4p(t_{1u})$.

Из рассчитанного состава молекулярных орбиталей (см. табл. 3.23) видим, что ВЗМО t_{2g} -орбитали π -типа на $3/4$ состоят из d -орбиталей хрома и на $1/4$ — из антисвязывающих π -орбиталей лигандов. Это подтверждает участие антисвязывающих π -орбиталей лигандов в π -связывании, где они частично заполняются (являются акцепторами), а d_π -орбитали металла — донорами.

Орбитали $3e_g$ комплекса — это орбитали σ -типа, состоящие на одну треть из d_σ -орбиталей хрома и на $2/3$ — из σ -орбиталей CO. При образовании этой молекулярной орбитали металл является акцептором, а лиганд — донором.

Таким образом, анализ образования связей в комплексе $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ свидетельствует о двух противоположных направлениях переноса электронной плотности: перенос σ -типа от лиганда к металлу и π -типа — в противоположном направлении.

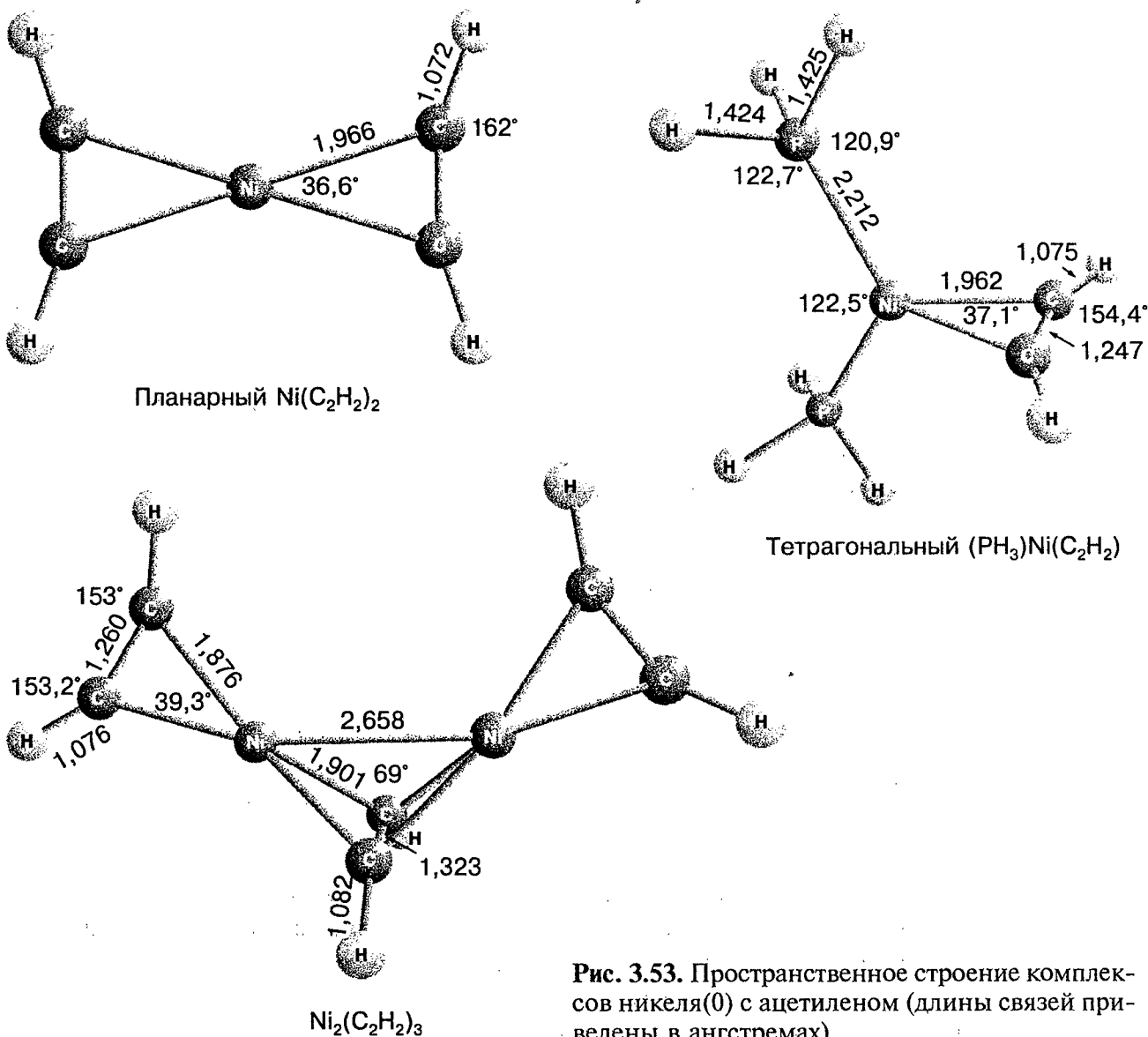
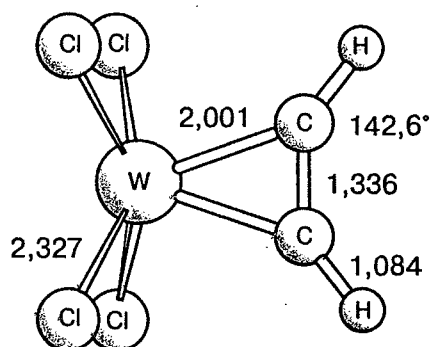
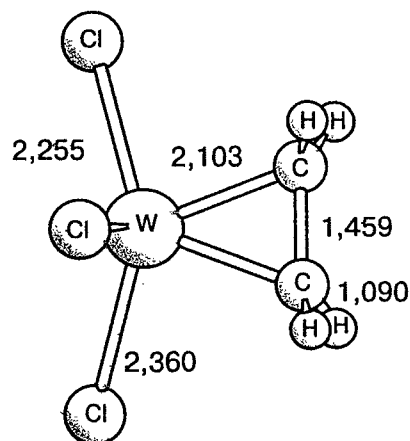


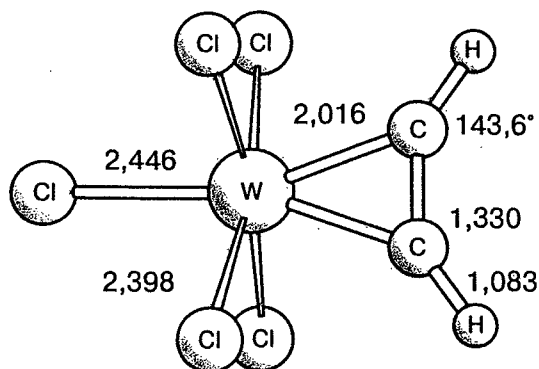
Рис. 3.53. Пространственное строение комплексов никеля(0) с ацетиленом (длины связей приведены в ангстремах)



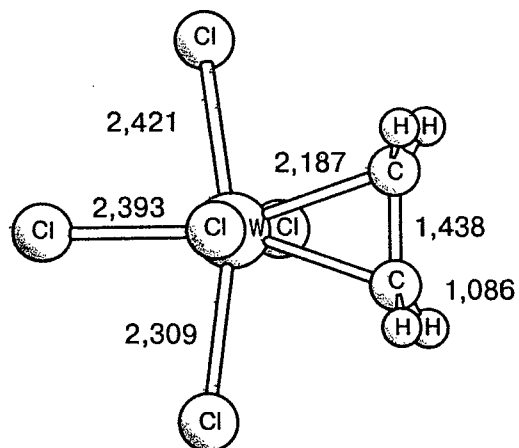
$[W(C_2H_2)Cl_4]$; $E_D = 36,6$ ккал/моль



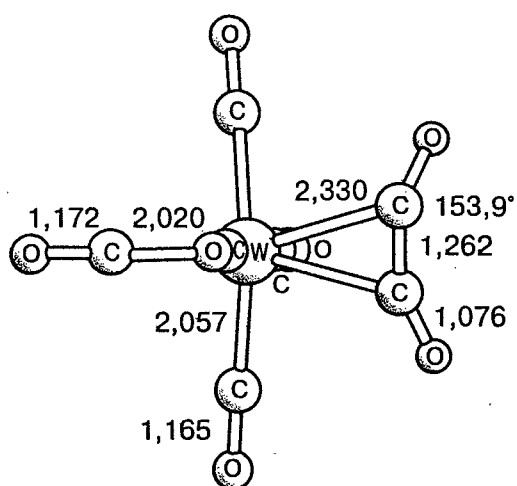
$[W(C_2H_4)Cl_4]$; $E_D = 12,1$ ккал/моль



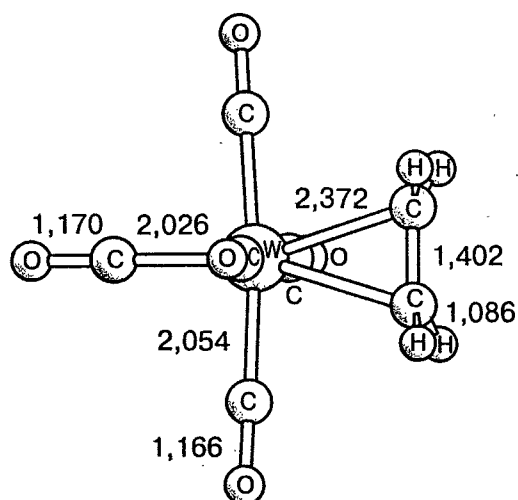
$[W(C_2H_2)Cl_5]^-$; $E_D = 22,3$ ккал/моль



$[W(C_2H_4)Cl_5]^-$; $E_D = 8,5$ ккал/моль



$[W(C_2H_2)(CO)_5]$; $E_D = 35,3$ ккал/моль



$[W(C_2H_4)(CO)_5]$; $E_D = 41,1$ ккал/моль

Рис. 3.54. Пространственное строение и рассчитанные энергии образования (E_D) разнолигандных комплексов вольфрама(IV) с этиленом и ацетиленом

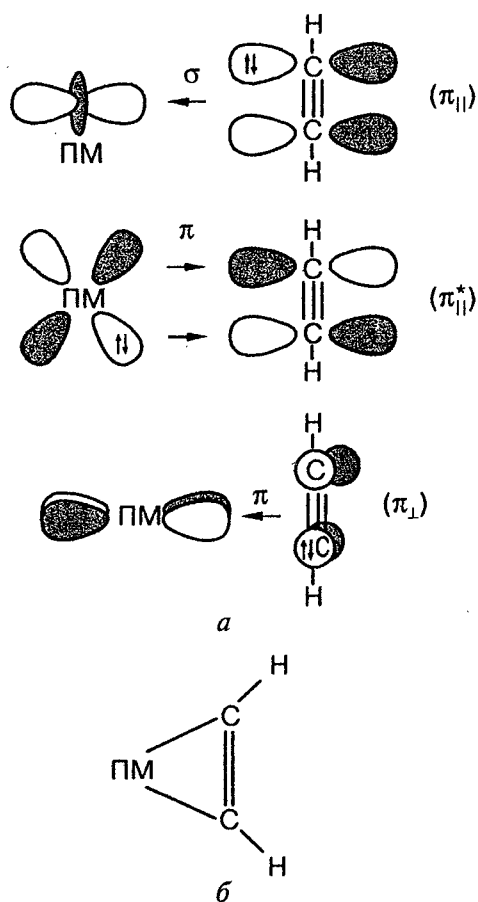


Рис. 3.55. Схема перекрывания атомных орбиталей с образованием донорно-акцепторной σ -связи, двух дативных π -связей (а); общая графическая формула комплекса переходных металлов (ПМ) с ацетиленом (б)

Группой немецких теоретиков из лаборатории профессора Г. Френкинга (Марбургский университет) методом ТФП рассчитано строение разнолигандных комплексов никеля(0) и вольфрама(IV) с ацетиленом и этиленом. Оптимизированное пространственное строение комплексов приведено на рис. 3.53, 3.54. Рассчитанные энергии образования комплексов равны 37,8 ккал/моль для планарного комплекса $Ni(C_2H_2)_2$ и ≈ 0 для тетрагональной формы. Для тетрагональной формы комплекса $[Ni(PH_3)_2(C_2H_2)]$ энергия образования равна 26,8 ккал/моль, а для планарной формы этого же комплекса близка к нулю.

Обращает внимание сравнительно малая длина связей $Ni-C$, особенно в биядерном комплексе $Ni_2(C_2H_2)_3$. Замещение одной молекулы ацетилена двумя фосфинами в координационной сфере $Ni(C_2H_2)_2$ мало влияет на длину связи $Ni-C$.

Расчеты показали, что в этих комплексах ацетилен является четырехэлектронным донором.

Рассчитанное пространственное строение, энергии образования и распределение электронной плотности в разнолигандных комплексах состава $X_4M(C_2H_2)$, $X_5M(C_2H_2)^-$ ($X = F, Cl, CO$; $M = Mo, W$) позволяет, по мнению авторов, представлять строение комплексов алкинов (алкенов) с металлами в виде трехчленных циклов (рис. 3.55, б). На основании проведенных расчетов авторы подтвердили также правильность предложенной М. Дьюаром и др. схемы перекрывания орбиталей с образованием дативных π -связей (рис. 3.55, а).

Концепции донорно-акцепторного и дативного π -взаимодействия нашли подтверждение в расчетах последнего десятилетия и остаются общими качественными моделями образования и стабильности координационных соединений переходных металлов с π -лигандами.

3.4.4. Вибронные взаимодействия. Эффект Яна–Теллера

Расчеты строения веществ проводятся в адиабатическом приближении из-за математических трудностей, связанных с учетом движения как электронов, так и ядер. Получаемый при этом адиабатический потенциал — это энергия движения электронов при фиксированном положении ядер. Кинетическая энергия движения ядер игнорируется.

Критерием возможности применения адиабатического приближения является малость квантов колебательной энергии по сравнению с энергией соседних электронных состояний:

$$\hbar\omega < \varepsilon_i - \varepsilon_k,$$

где $\hbar\omega$ — квант колебательной энергии; $\varepsilon_i, \varepsilon_k$ — энергии соседних электронных состояний, например, основного и нижайшего возбужденного.

Часто это условие соблюдается, и расчеты в адиабатическом приближении дают ценную информацию о пространственном строении и свойствах огромного числа соединений.

Но адиабатическое приближение несправедливо для вырожденных или квазивырожденных электронных состояний. В этом случае ядра атомов нельзя считать фиксированными, а квадрат волновой функции молекулы характеризует плотность вероятности распределения электронов и ядер в пространстве. Такие состояния называются электронно-колебательными или *вибронными* (от англ. *vibronic*, образованное объединением частей двух слов: *vibrational* — колебательный и *electronic* — электронный).

Поскольку решение уравнения Шредингера в неадиабатическом приближении затруднительно, величины вибронных эффектов оцениваются исходя из свойств адиабатического потенциала в разных электронных состояниях и энергий колебательных уровней в этих состояниях.

Особенности связи адиабатического потенциала вырожденного (квазивырожденного) электронного состояния системы с нормальными колебаниями рассматриваются в теореме Яна—Теллера, приведенной в редакции И.Б. Берсукера:

«Если адиабатический потенциал нелинейной многоатомной системы $\varepsilon(Q_1, Q_2, \dots, Q_n)$, являющийся формальным решением электронной части уравнения Шредингера, имеет несколько пересекающихся ветвей, то в точках пересечения $Q_\alpha = Q_\alpha^0$ ($\alpha = 1, 2, \dots, \mu$) всегда найдутся такие ядерные смещения Q_ν , для которых $(\partial\varepsilon/\partial Q_\nu) \neq 0$ в точке Q_α^0 ; следствием этого является то, что $\varepsilon(Q_1, Q_2, \dots, Q_n)$ в точке Q_α^0 не имеет минимума».

Вибронные взаимодействия проявляются во многих свойствах комплексов. Для детального ознакомления рекомендуем монографию И.Б. Берсукера [2].

Относительная устойчивость пространственных форм комплексов — одно из свойств, на которые могут повлиять вибронные взаимодействия. Наиболее простые объяснения относительной устойчивости пространственных форм, разработанные Косселем—Магнусом—Ламбертом, основаны на учете межлигандного взаимодействия в координационной сфере комплексов:

лиганды в координационной сфере комплексов стремятся расположиться на максимально далеком расстоянии один от другого, так как это уменьшает энергию их взаимного отталкивания.

Хотя этот вывод сделан на основе некантовой ионной модели строения комплексов, межлигандное взаимодействие остается важным фактором и в современных квантовых моделях.

Однако без учета квантовых эффектов не удастся ответить на многие вопросы, связанные с составом и пространственным строением комплексов, например:

• почему комплексы состава $[ML_4]$ могут иметь как тетраэдрическое, так и плоскочетырёхугольное строение? Например, комплексы платины(II) и палладия(II), а также большое количество комплексов никеля имеют плоскочетырёхугольное строение, а комплексы кобальта(II) — тетраэдрическое. Энергия прямого межлигандного взаимодействия в тетраэдре меньше чем в плоском квадрате. Значит, пространственная форма комплексов кобальта обусловлена отталкиванием лигандов, а в комплексах платины, палладия и никеля этот фактор не является определяющим;

• почему в смешанных оксидах металлов типа шпинелей $M(II)M(III)_2O_4$ распределение двух- и трехзарядных ионов между октаэдрическим и тетраэдрическим окружением зависит не только от заряда ионов, но и от их электронной конфигурации?

• почему комплексы $Cu(II)$ состава $[ML_6]$ никогда не имеют форму правильного октаэдра?

Какие же квантовые эффекты влияют на пространственное строение комплексов и делают ионную модель неадекватной?

Этих факторов может быть несколько.

Ответ на второй и частично первый вопрос был рассмотрен в разделе, посвященном теории кристаллического поля. Наблюдаемые эффекты стали понятны при учете эффекта Штарка — квантового эффекта, состоящего в расщеплении d -уровней центрального атома под действием поля лигандов. Изменение заселенности этих уровней в ряду переходных металлов изменяет энергию стабилизации кристаллическим полем (см. разд. 3.4.2).

Для ответа на третий вопрос (и частично первый) необходимо учесть *вибрационные взаимодействия*.

Соединения состава $[ML_4]$ могут иметь форму тетраэдра (T_d), квадрата (D_{4h}) или промежуточные формы с диагональной (D_{2d}) или тригональной (C_{3v}) деформацией. Диаграмма молекулярных уровней тетраэдрического комплекса $[ML_4]$, где M — непереходный металл, приведена на рис. 3.56.

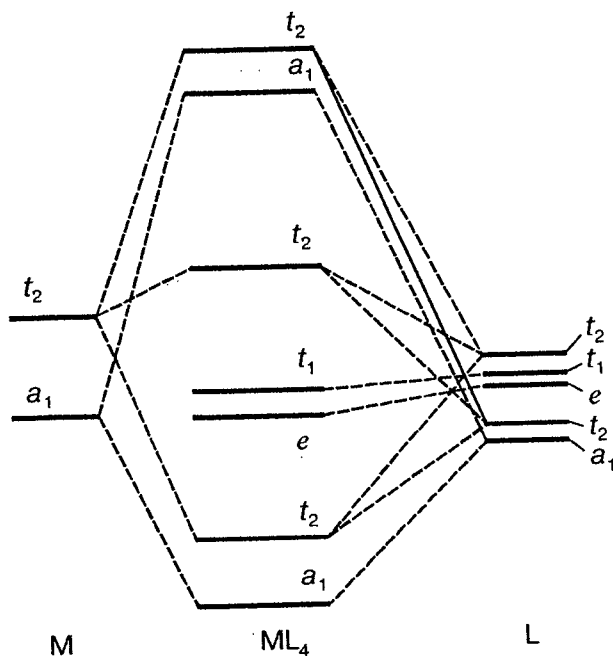


Рис. 3.56. Диаграмма молекулярных уровней тетраэдрического комплекса $[ML_4]$

Рассмотрим сначала ряд изоэлектронных соединений состава $[ML_4]$, в которых M — неперегородный элемент, а L — *sp*-лиганды, например, галогениды (Г) или кислород. Такие соединения металлов разных групп Периодической системы $[MG_4]^{2-}$, $[MG_4]^-$, $[MG_4]$, $[MO_4]^{3-}$, $[MO_4]^{2-}$ и $[MO_4]^-$ имеют полностью заполненную (замкнутую) электронную оболочку $(a_1)^2(t_2)^6(e)^4(t_1)^6(t_2)^6$, содержащую 24 электрона, с основным невырожденным термом A_1 (см. рис. 3.56).

Энергия возбуждения с верхнего занятого на нижний свободный молекулярный уровень довольно большая, поэтому основное и возбужденное состояния не смешиваются за счет энергии нормальных колебаний. Это, в свою очередь, означает, что тетраэдрическая форма должна быть устойчивой. Напротив, в плоскоквадратной форме расстояние между ВЗМО и НСМО достаточно мало. Это создает условия для реализации псевдоэффекта Яна—Теллера, вследствие чего плоскоквадратная пространственная форма этих соединений становится неустойчивой и деформируется. В рассмотренных соединениях стабилизация тетраэдрической формы достигается за счет межлигандного взаимодействия, а вибронное взаимодействие, дестабилизирующее плоскоквадратную форму, также способствует образованию тетраэдрической формы.

К аналогичным выводам приходим, рассматривая комплексы MO_4^{n-} переходных металлов в высших степенях окисления. Диаграмма энергий МО (см. рис. 3.51, б) не является общей для всех тетраэдрических комплексов переходных металлов, а отражает лишь типы уровней. Например, для оксианионов MO_4^{n-} ($M = V(V), Cr, Mo, W(VI), Mn, Re(VII)$) и $[MX_4]^-$ ($M(III) = Ga, In, Tl; X^- = Cl, I, Br, SCN$) наиболее вероятной считается конфигурация $...(2t_2)^6(1e)^4(3t_2)^6(2a_1)^2(1t_1)^6(4t_2)^0$ (основной терм A_1). Ближайшая к $1t_1$ свободная молекулярная орбиталь $4t_2$, возбуждение на которую могло бы активизировать деформацию тетраэдра, расположена достаточно высоко. Поэтому пространственное строение этих комплексов определяется лишь межлигандным взаимодействием.

Последовательность уровней в плоскоквадратных комплексах переходных металлов передается такой конфигурацией:

$$\left[\dots (a_{1g})^2 (b_{1g})^2 (e_u)^2 \{ (b_{2g})(e_g)(2a_{1g})(2b_{1g}) \} (a_{2u})^0 (3a_{1g})^0 \right],$$

где фигурными скобками отделены молекулярные орбитали, заселенность которых зависит от количества *d*-электронов в центральном атоме и силы поля лигандов. Если основной стан невырожденный, нестабильность плоскоквадратной формы может возникнуть вследствие возбуждений типа $e_u \rightarrow e_g$, $b_{1g} \rightarrow a_{2u}$, $b_{2u} \rightarrow 2a_{1g}$. Если орбитали e_g и $2a_{1g}$ заполнены, а $2b_{1g}$ свободна, то нет электронных возбужденных состояний, способных взаимодействовать с колебаниями типа B_{2u} , приводящих к искажению плоско-квадратной конфигурации в направлении тетраэдра. Поэтому в низкоспиновых соединениях d^8 -металлов Ni(II), Pd(II) и Pt(II), плоскоквадратная конфигурация стабильна. В высокоспиновых координационных соединениях (например, Co(II) чаще всего образует высокоспиновые комплексы) $2b_{1g}$ -орбиталь заселена. Энергетическая близость уровней $2b_{1g}$ и a_{2u} делает возможным проявление псевдо-эффекта Яна—Теллера, и вибронные взаимодействия приводят к нестабильности плоскоквадратной конфигурации.

Таким образом, в низкоспиновых комплексах d^8 -металлов типа $[MX_4]$ vibронные взаимодействия превышают энергию межлигандного взаимодействия в конкуренции за пространственную форму: плоский квадрат или тетраэдр.

3.4.5. Релятивистские эффекты в комплексах тяжелых элементов

Скорости движения электронов в атоме возрастают с ростом его порядкового номера пропорционально Z^2 . Например, скорость движения $1s$ -электрона в ^{79}Au приблизительно равна $1,6 \cdot 10^8$ м/с. Скорость движения $1s$ -электрона (v) вокруг ядра с зарядом Z относительно скорости света (c) можно оценить по формуле:

$$v/c \approx Z/137.$$

С ростом скорости движения электрона возрастает его масса (m), связанная с массой покоя m_0 известным уравнением:

$$m = m_0 / \sqrt{1 - v^2/c^2}.$$

Например, масса электрона на s -орбитали атома ртути больше его массы покоя приблизительно на 20 %.

Возрастание массы электрона, как видно из формулы для радиуса первой боровской орбиты

$$a_0 = 4\pi\hbar^2/mZ^2e^2,$$

приводит к уменьшению радиуса орбиты. Наибольшее (и близкое по величине) уменьшение радиуса имеют s - и $p_{1/2}$ -орбитали. Сжатие $p_{2/3}$ -орбитали значительно меньше.

Более компактное расположение s -, p -электронов вокруг ядра вызывает возрастание их экранирующего действия. Это, в свою очередь, приводит к дестабилизации d -, f -орбиталей, они становятся более диффузными. Таким образом, действие релятивистского эффекта на d -, f -орбитали — не прямое и вызывается усилением экранирующего действия s -, p -электронов. Рассчитанные величины релятивистской стабилизации $6s$ -, $6p$ -орбиталей и дестабилизации $5d$ -орбиталей атома золота показаны на рис. 3.57, а для ртути — на рис. 3.58.

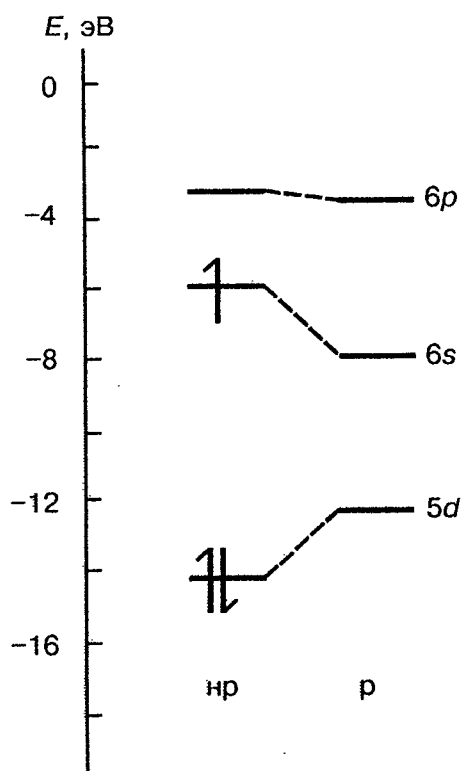
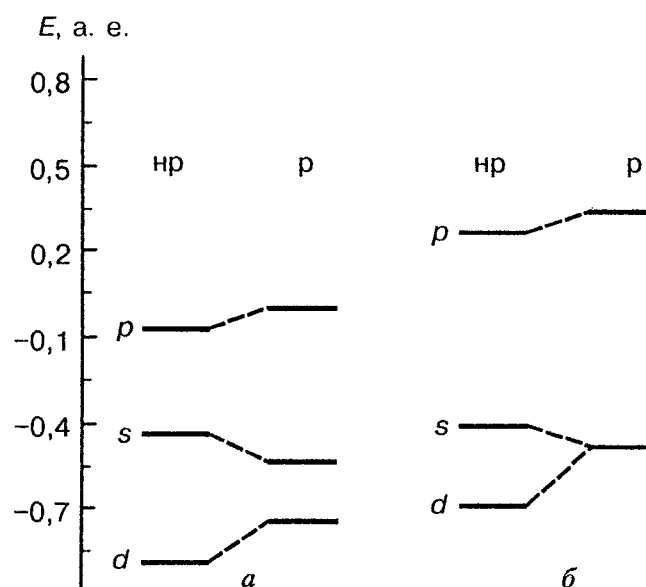


Рис. 3.57. Рассчитанные энергии атомных орбиталей атома золота с учетом (р) и без учета (nr) релятивистского эффекта

Рис. 3.58. Энергетические уровни, рассчитанные в нерелятивистском (нр) и релятивистском (р) приближениях:
a — атом ртути; *б* — кристаллическая фаза



Квантовохимические расчеты потенциалов ионизации и электросродства тяжелых атомов дают существенно лучшее совпадение с экспериментальными величинами при учете релятивистских эффектов (р. э.) — табл. 3.24.

Таблица 3.24. Рассчитанные и экспериментальные значения сродства к электрону и потенциалов ионизации серебра и золота

Свойство		Ag	Au
Сродство к электрону, эВ	Эксперимент	1,304	2,309
	Расчет:		
	без учета р. э.	1,140	1,283
	с учетом р. э.	1,350	2,295
Потенциал ионизации, эВ	Эксперимент	7,576	9,225
	Расчет:		
	без учета р. э.	6,948	7,057
	с учетом р. э.	7,512	9,197

Релятивистский эффект проявляется также в усилении магнитных взаимодействий, в частности, наиболее сильного из них — спин-орбитального взаимодействия, взаимодействия собственного (спинового) магнитного момента электрона с его орбитальным моментом. Это взаимодействие не влияет на химические свойства легких атомов (первая треть элементов Периодической системы).

Спин-орбитальное взаимодействие проявляется в расщеплении водородоподобных энергетических уровней атомов E_{nl} в соответствии со значениями квантового числа полного момента количества движения электрона — j . Рассел-саундерсовские термы E_{LS} также расщепляются в соответствии со зна-

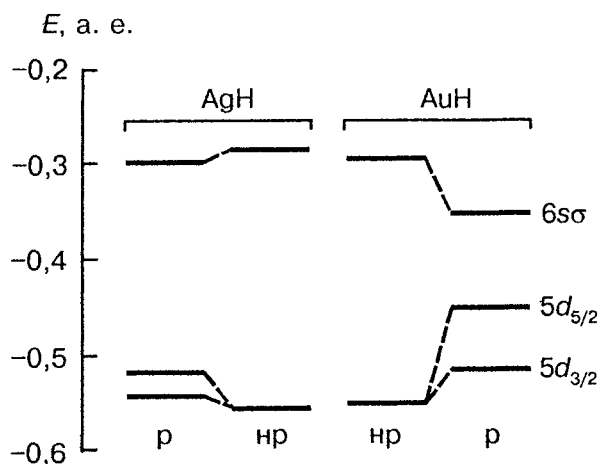


Рис. 3.59. Рассчитанные орбитальные энергии молекул AgH и AuH с учетом (p) и без учета (np) релятивистских эффектов

чениями J . Например, $5d$ -орбитали золота под действием спин-орбитального взаимодействия расщепляются на $5d_{3/2}$ и $5d_{5/2}$ (рис. 3.59).

Рассмотрим влияние релятивистских эффектов на радиусы атомов и длины связей в их комплексах.

Экспериментально установлено, что в рядах переходных металлов IV, V, VI периодов, лантаноидов и актиноидов радиусы атомов не только не растут с увеличением порядкового номера, но и даже немного уменьшаются. Это явление получило название d -сжатия, лантаноидного и актиноидного сжатия.

Возникновение этого эффекта связывают с двумя факторами. Заполнение d - или f -орбиталей значительно меньше влияет на экранирование заряда ядра, чем заполнение валентных s -, p -орбиталей. Более медленный рост эффективного заряда ядра в сравнении с ростом количества d -, f -электронов приводит к уменьшению радиусов атомов в этом ряду. Этот фактор называют *орбитальным*. Релятивистские эффекты стабилизируют внешние s - и p -орбитали, что также приводит к уменьшению радиусов атомов. Таким образом, оба фактора, орбитальный и релятивистский, действуют в одном направлении. Квантовохимические расчеты средних радиусов атомов позволили оценить относительную величину орбитального и релятивистского сжатия. Вклад орбитального сжатия оказался в несколько раз большим, чем релятивистского.

Ионные радиусы в ряду лантаноидов (от La до Lu) в комплексах с координационным числом 8 уменьшаются на 18,3 пм. Теоретические оценки показали, что 10% этой величины обусловлено релятивистскими эффектами. Актиниодное сжатие, естественно, больше. Оно равно приблизительно 30 пм. Влияние релятивистских эффектов на сжатие внешней s -электронной оболочки тяжелых элементов рассчитано финским профессором П. Пиикком и показано на рис. 3.60.

Как видим, величина релятивистского эффекта изменяется неравномерно и достигает наибольшего значения в атомах золота ($Z=79$) и фермия ($Z=100$).

Расстояние M—F в гексафторидных комплексах осмия, иридия, платины ($5d$ -элементы) на 4 пм меньше, чем в таких же комплексах более легких элементов-аналогов: рутения, родия, палладия ($4d$ -элементы).

Сравним экспериментально определенные длины связей M—M в двухатомных молекулах Cu_2 (0,2203 нм), Ag_2 (0,2530 нм), Au_2 (0,2472 нм). Как видим, межатомное расстояние в молекуле золота меньше межатомного расстояния в молекуле серебра.

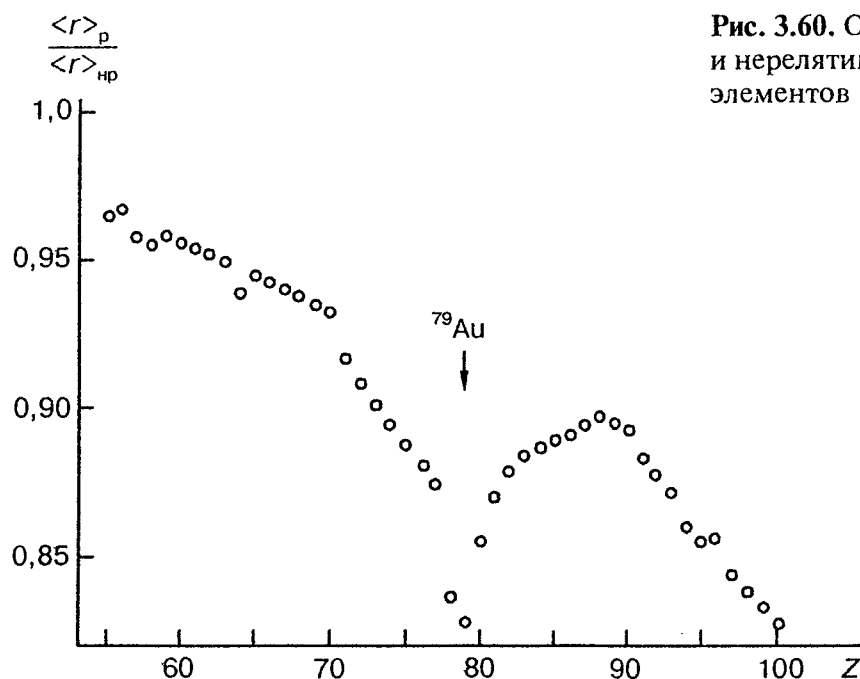


Рис. 3.60. Отношения релятивистских $\langle r \rangle_p$ и нерелятивистских $\langle r \rangle_{nr}$ радиусов атомов элементов с $Z = 55 \dots 100$

Рассмотрим примеры влияния релятивистских эффектов на физико-химические свойства комплексов. Отметим, что элементы Cu, Ag и Au существенно различаются по относительной стабильности степеней окисления. Это различие может быть обусловлено разной степенью участия d -орбиталей в образовании связей, которое определяется $nd/(n+1)s$ -расщеплением. Воспользуемся рассчитанными орбитальными энергиями (рис. 3.61) и составом молекулярных орбиталей (табл. 3.25) двухатомных молекул Cu_2 , Ag_2 , Au_2 . Из этих данных видно, что $nd/(n+1)s$ -расщепление в молекуле Ag_2 (3,8 эВ) существенно превосходит расщепления в Cu_2 (1,6 эВ) и в Au_2 (1,8 эВ). Такие же различия сохраняются и для разностей энергий двух ВЗМО $2\sigma_g/1\sigma_u$: Ag_2 (2,7 эВ) Cu_2 (0,6 эВ) Au_2 (0,5 эВ).

Таблица 3.25. Состав молекулярных орбиталей молекул Cu_2 , Ag_2 , Au_2

Орбитали	Состав МО, %		
	Cu_2	Ag_2	Au_2
ВЗМО, σ_u			
s	0,10	0,01	0,08
d	0,88	0,98	0,90
ВЗМО, σ_g			
s	0,62	0,97	0,78
d	0,38	0,03	0,22

В результате, в состав двух наивысших занятых молекулярных орбиталей меди и золота входят как nd -, так и ns -орбитали. Вместе с тем, ВЗМО молекулы серебра является чистой d -орбиталью, а следующая по энергии занятая моле-

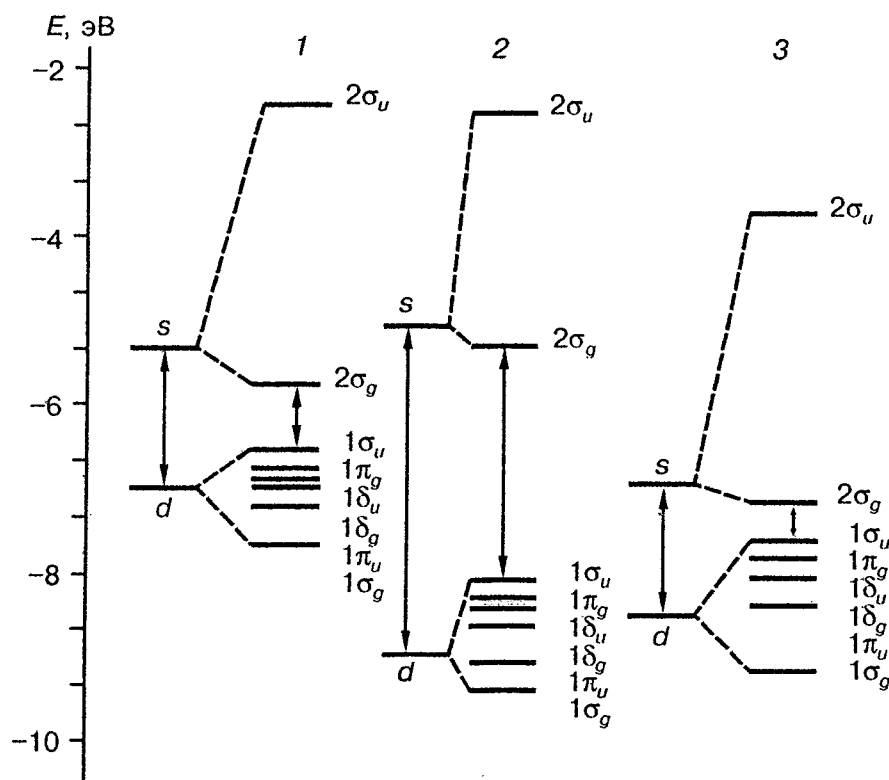
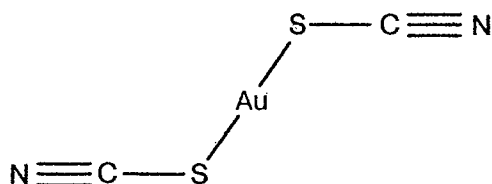


Рис. 3.61. Диаграммы орбитальных энергий молекул Cu₂ (1), Ag₂ (2), Au₂ (3)

кулярная орбиталь — чистой *s*-орбиталью. Отличие состава валентных орбиталей меди и золота от серебра объясняет образование соединений Cu(II) и Au(III), тогда как для серебра устойчивы лишь соединения Ag(I). В кристаллическом состоянии получены и исследованы комплексы, содержащие анион [AuF₆][−] — устойчивые, хотя и являющиеся сильными окислителями, кристаллические соединения. В газовой фазе AuF₅ образует димеры и тримеры.

Известно также много примеров влияния релятивистских эффектов на пространственное строение комплексов. Например, фрагмент Au—S—C в тиоцианатном комплексе [Au(SCN)₂][−] имеет угловую форму, стабилизируемую релятивистскими эффектами:



Высокая (в сравнении с медью и серебром) относительная стабильность комплексов Au(III) и Au(V) является результатом влияния релятивистской дестабилизации 5*d*-орбиталей. Существование устойчивых соединений Hg(I), как и иона Hg₂⁺ — также проявление релятивистских эффектов.

Таким образом, стабильность определенных степеней окисления и координационные числа тяжелых металлов «корректируются» релятивистскими эффектами.

Относительная стабильность разных степеней окисления комплексов лантаноидов и актиноидов также связана с релятивистскими эффектами, в частности, соотношением величины спин-орбитального взаимодействия и разностью энергий валентных *d*- и *f*-орбиталей (см. также рис. 3.31).

3.4.6. Принципы изоэлектронной и изолобальной аналогий

Принцип изоэлектронной аналогии формулируется так:

молекулы подобного состава с атомами, имеющими подобные атомные валентные орбитали и одинаковое количество валентных электронов, имеют подобные свойства.

Подобие атомных валентных орбиталей (атомного базиса) молекул подобного состава приводит к подобию диаграмм молекулярных энергетических уровней. Поэтому свойства соединений, зависящих прежде всего от качественных особенностей молекулярных энергетических диаграмм и заселенностей энергетических уровней, будут подобными.

Простейший пример использования изоэлектронной аналогии — сходство некоторых свойств двухатомных молекул и ионов, образованных атомами II периода: N_2 , CO, NO^+ , CN^- . Одинаковая заселенность связывающих и антисвязывающих орбиталей приводит к близким значениям энергии образования этих частиц (кДж/моль): N_2 — 904, CO — 1028, NO^+ — 1016, CN^- — 956. При всех отличиях многих физических и химических свойств этих соединений принцип изоэлектронности согласуется с близкими значениями такого важного свойства, как энергия образования. Структура электронных спектров — другое физико-химическое свойство, зависящее от типа молекулярных уровней и их заселенностей. Поэтому электронные спектры изоэлектронных частиц подобны.

Эффективно используется принцип изоэлектронной аналогии также в рассмотренном выше анализе пространственного строения 24-электронных комплексов типа $[ML_4]^{n-}$. Подобный состав, одинаковые атомный валентный базис и количество валентных электронов дают достаточное основание для однотипной трактовки стабильности тетраэдрической формы и некоторых других свойств комплексов элементов разных групп Периодической системы.

До создания квантовой теории химической связи устойчивость комплексов разного состава сопоставляли с количеством валентных электронов центрального атома и лигандов. Принималось, что лиганд, образуя координационную связь, предоставляет два «валентных» электрона. Так, принималось, что лиганды разного состава: галогенид-ионы, аммиак, оксид углерода, являются донорами двух валентных электронов. Состав многих комплексов формально согласуется с правилом *устойчивости комплексов с 18-электронной валентной оболочкой* (правило Сиджвика—Бейли). Для определения количества «валентных» электронов в вернеровских комплексах берется количество валентных электронов в центральном атоме и прибавляется по одной паре электронов от каждого донорного атома. Например, в ионе $[CoF_6]^{3-}$ Co^{3+} имеет конфигурацию $3d^6$; $6F^-$ поставляют 6 пар электронов; всего «валентная» оболочка комплекса содержит 18 электронов.

Для таких невернеровских соединений, как комплексы металлов с аренами, алкенами, алкинами, считается, что каждая двойная связь лиганда предоставляет в валентную оболочку комплекса одну пару электронов, например, в соединении $Cr(C_6H_6)_2Cr(0)$ имеет конфигурацию $3d^5 4s^1$: две молекулы бензола поставляют в комплекс шесть пар электронов. Таким образом, «валентная» оболочка комплекса содержит 18 электронов.

Много карбониллов металлов, таких как $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и др. имеют состав, определяемый 18-электронной оболочкой.

Причину устойчивости и, следовательно, распространенности 18-электронной оболочки легко понять, рассматривая диаграммы молекулярных уровней (см. рис. 3.51). Связывающие МО как октаэдрических, так и тетраэдрических комплексов заполнены восемнадцатью электронами:

октаэдрический комплекс — $(a_{1g})^2(t_{1u})^6(e_g)^4(t_{2g})^6$;

тетраэдрический комплекс — $(a_1)^2(t_2)^6(e)^4(t_2^1)^6$.

В соответствии с правилом 18 электронов возможный состав карбонильных комплексов состава $\text{M}_n(\text{CO})_m$ определяется следующими соотношениями:

$$n = Z^{\text{ин}} - \frac{nZ^{\text{М}} + 2m}{n} + 1;$$

$$m = \frac{n}{2}(Z^{\text{ин}} - Z^{\text{М}} - n + 1),$$

где $Z^{\text{ин}}$ — атомный номер ближайшего инертного газа; $Z^{\text{М}}$ — атомный номер металла.

Правило 18-электронной оболочки остается полезной закономерностью, позволяющей прогнозировать возможный состав кластеров, π -комплексов, карбониллов и координационных соединений других типов.

В плоскоквадратных комплексах $d_{x^2-y^2}$ (b_{1g})-орбиталь центрального атома может иметь высокую энергию, заполнение такой орбитали становится невыгодным, и устойчивыми могут быть комплексы, содержащие 16 валентных электронов.

Принцип изоlobalьной аналогии дает возможность обобщить такие свойства лигандов, как дентатность и способность образовывать координационное соединение определенного состава. Этот принцип сформулирован Р. Гофманом в 1976 г.:

лиганды называются *изоlobalьными*, если их граничные орбитали имеют близкую форму, симметрию, энергию и заселенности.

Как видим, понятие *изоlobalьность* пришло как дополнение и развитие понятия *донорные атомы* для вернеровских комплексов. Вернеровские лиганды всегда координируются металлом с помощью донорных атомов. Атомы O, N, S, P, Se и др. присоединяются с помощью *sp*-гибридных орбиталей, имеющих подобную форму, симметрию и энергию. Таким образом, все вернеровские лиганды *изоlobalьные*, кроме мостиковых лигандов. Их дентатность зависит от количества донорных атомов и общей структуры лигандов. Особенности образования координационных соединений с такими лигандами, как бензол, этилен, ацетилен, цикlopentadiенил, обусловлены не типом донорных атомов (все атомы в этих лигандах одинаковы, все упомянутые лиганды — углеводороды), а особенностями их электронного строения. В первом приближении особенность электронного строения соединения можно охарактеризовать свойствами граничных орбиталей. Можно определить *изоэлектронные ароматические молекулы* с 6-электронной π -системой (C_6H_6 , C_6H_5^- , C_7H_7^+ , $\text{C}_8\text{H}_8^{2+}$) как

изолиобальные лиганды, занимающие три координационных места по количеству пар электронов, поставляемых в координационную сферу комплекса. Одна молекула бензола изолиобальна трем молекулам CO, т. е. в координационной сфере молекула бензола может быть замещена тремя молекулами CO, молекула этилена — одной молекулой CO, CN⁻, фосфина, амина или другого монодентатного вернеровского лиганда. При указании способа присоединения не-вернеровских лигандов используют приставку гапто-, определяя общее количество атомов лиганда, непосредственно связанных с центральным атомом, например, бензол является гексагапто-лигандом в дибензолхроме и подобных комплексах.

Зная, какие лиганды являются изолиобальными, можно предвидеть возможный состав координационного соединения аналогично тому, как это делается для вернеровских координационных соединений при известной дентатности лигандов.

3.4.7. Магнитные свойства координационных соединений. Молекулярные магниты

Координационные соединения переходных металлов с частично заполненными *d*-или *f*-оболочками часто являются парамагнитными.

Магнитные свойства координационных соединений широко изучаются, так как содержат информацию о разных аспектах их строения. Создан отдельный раздел химии переходных металлов — *магнетохимия*. Становление молекулярной электроники стимулировало дизайн координационных соединений с магнитной бистабильностью, т. е. соединений, которые имеют два стабильных состояния с разными магнитными свойствами. Особенно перспективными среди них являются координационные соединения молекулярных размеров — *молекулярные магниты*.

Для исследования магнитных свойств применяются методы исследования статических и динамических магнитных свойств: магнитной восприимчивости, спектров электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонанса, параметров магнитной релаксации электронов и ядер. Точная теория магнитных свойств веществ основана на релятивистских уравнениях квантовой механики и довольно специфична. Поэтому в этой главе будут рассматриваться преимущественно «рабочие» формулы, связывающие экспериментально определенные магнитные величины с параметрами электронного строения комплексов.

Магнитная восприимчивость, магнитный момент соединения. *Магнитный момент* атомов, молекул в направлении приложенного поля определяется как частная производная энергии по напряженности поля *H*:

$$\mu = - \partial E / \partial H.$$

Магнитный момент обусловлен движением электронов и состоит из двух компонент — орбитальной и спиновой. В общем случае:

$$\mu_J = \left[1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right] \sqrt{J(J+1)} \mu_B,$$

где величина в квадратных скобках называется *g-фактором Ланде*; величина

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ — *магнетон Бора*, принятая за единицу измерения магнитных моментов: $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл.

Экспериментально измеряют *магнитную восприимчивость* χ , определяющую изменение напряженности магнитного поля в присутствии определенного вещества. Рассчитывают *удельную магнитную восприимчивость вещества* $\chi_{уд}$ (м³/кг), отнесенную к 1 кг вещества, или *молярную (атомную)* $\chi_{мол}$ (м³/моль), отнесенную к 1 моль вещества.

Магнитная восприимчивость вещества зависит от температуры. Это обусловлено тем, что в отсутствие магнитного поля вследствие теплового движения магнитные моменты атомов (молекул) в веществе ориентированы хаотично, а намагниченность (магнитный момент единицы объема вещества) равна нулю*.

Магнитное поле ориентирует магнитные моменты в направлении вектора напряженности. С ростом напряженности магнитного поля и понижением температуры пространственная упорядоченность магнитных моментов в веществе (а значит, и магнитная восприимчивость) возрастает. Температурная зависимость магнитной восприимчивости соответствует закону Кюри: $\chi = C/T$, где C — константа Кюри. Иногда эта зависимость усложняется и описывается законом Кюри—Вейса: $\chi = C/(T - \theta)$, где θ — константа Вейса. В других случаях наблюдается более сложная зависимость магнитной восприимчивости от температуры, что обусловлено фазовыми переходами и даже изменением магнитного типа вещества, например, одно и то же вещество может быть парамагнетиком при комнатной температуре и диамагнетиком при температурах, близких к нулю градусов Кельвина.

Зависимость магнитной восприимчивости парамагнитного вещества от температуры исследовал Дж. Ван Флек. Благодаря эффекту Зеемана атомные (молекулярные) уровни расщепляются в магнитном поле в соответствии с их мультиплетностью. Например, в магнитном поле основной терм $Mn^{2+} \ 6S$ ($S = 5/2$) расщепится на шесть уровней, энергия которых определяется соотношением:

$$E = M_S g H \mu_B,$$

где $g = 2$ (g — фактор Ланде).

Расстояние между компонентами мультиплета одинаково и равно

$$\Delta E = 2 H \mu_B.$$

В поле напряженностью 0,1 Тл имеем:

$$\Delta E = 2 \cdot 9,274 \cdot 10^{-24} \cdot 0,1 = 1,85 \cdot 10^{-24} \text{ Дж.}$$

Сравним эту величину с тепловой энергией при температуре 1 К:

$$kT = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж.}$$

Видно, что даже при такой низкой температуре тепловая энергия на порядок превышает величину расщепления атомных уровней, вызванного действием

* Рассматриваются только парамагнетики, не имеющие зон с одинаковой ориентацией магнитных моментов атомов в отсутствие магнитного поля.

магнитного поля. Это, в свою очередь, означает, что все зеемановские уровни, заселенность которых, в соответствии с распределением Больцмана, пропорциональна $\exp(\Delta E/kT)$, будут заселены приблизительно одинаково, и магнитные моменты будут компенсироваться. Таким образом, при действии поля напряженностью 0,1 Тл магнитные свойства вещества не будут наблюдаться, магнитная восприимчивость будет очень маленькой. Если напряженность поля будет 2 Тл, ΔE будет равно $4 \cdot 10^{-23}$ Дж, что превысит тепловую энергию при 1 К. При этих условиях заселенность основного уровня иона Mn^{2+} $M_S = -5/2$ будет равна приблизительно 95 %, что соответствует почти максимальной намагниченности вещества (полной ориентации магнитных моментов). Дальнейшее увеличение напряженности поля или понижение температуры почти не будут влиять на величину магнитной восприимчивости.

Дж. Ван Флек вывел общее уравнение, связывающее величину магнитной восприимчивости парамагнитного вещества с энергией уровней и их заселенностью при заданной температуре:

$$\chi = \frac{N_A \sum_i \left[(E_i^{(1)})^2 / kT - 2E_i^{(2)} \right] e^{-E_i^0/kT}}{\sum_i e^{-E_i^0/kT}},$$

где N_A — число Авогадро; E_i^0 — энергии уровней системы в отсутствие магнитного поля;

$$E_i^{(1)} = \langle \varphi_j | \hat{\mu} | \varphi_i \rangle, \quad E_i^{(2)} = - \sum_j \frac{(\langle \varphi_j | \hat{\mu} | \varphi_i \rangle)^2}{E_j^0 - E_i^0}$$

— матричные элементы, определяющие зеемановское расщепление энергетических уровней системы.

Учитывая, что зеемановское расщепление мультиплетов составляет приблизительно 1 см^{-1} , для анализа магнитных свойств нужно рассмотреть взаимодействия в комплексах, изменяющие энергию мультиплетов на такую же или большую величину. Для этих целей чаще всего применяется теория кристаллического поля. Порядок величин основных взаимодействий в комплексах переходных металлов IV периода:

- расщепление уровней центрального атома в кристаллическом поле $E_{кр}$;
- спин-орбитальное взаимодействие $E_{с-о}$;
- спин-спиновое взаимодействие $E_{с-с}$, обуславливающее вместе со спин-орбитальным взаимодействием расщепление мультиплетов в отсутствие внешнего магнитного поля;
- расщепление во внешнем магнитном поле — зеемановское расщепление E_3 можно представить таким рядом: $E_{кр} \approx 10^4 \text{ см}^{-1}$; $E_{с-о} \approx 10^2 \text{ см}^{-1}$; $E_{с-с} \approx E_3 \approx 1 \text{ см}^{-1}$.

В некоторых случаях следует учесть также вибронные взаимодействия, определяемые эффектом Яна—Теллера.

Как было рассмотрено в разд. 3.4.2, на тип и энергию основного состояния существенно влияет так же соотношение энергий кристаллического поля и межэлектронного взаимодействия. В ряде комплексов нужно учесть неадекват-

ность модели теории кристаллического поля, т. е. наличие переноса электронной плотности с лигандов на ион металла.

Отметим одну особенность магнитных свойств комплексов, связанную с «замораживанием» орбитального момента атома. Среднее значение оператора орбитального углового момента L для невырожденных состояний равно нулю. Если кристаллическое поле имеет достаточно низкую симметрию и снимает орбитальное вырождение, среднее значение орбитального момента равно нулю; тогда говорят, что кристаллическое поле «заморозило» его.

В атомах с большим спин-орбитальным взаимодействием, например, в редкоземельных элементах выполняется неравенство $\lambda^* \gg kT$ и значение магнитного момента соответствует определенному значению J .

При условии $\lambda \ll kT$ (выполняется в элементах переходных металлов IV периода, см. табл. 3.9) экспериментально наблюдается усредненное по всем значениям J «эффективное» значение магнитного момента $\mu_{\text{эф}}$. Для свободного атома (иона)

$$\mu_{\text{эф}} = \mu_B [L(L+1) + 4S(S+1)]^{1/2}.$$

Для иона в кристаллическом поле вследствие замораживания орбитального момента

$$\mu_{\text{эф}} = 2\mu_B [S(S+1)]^{1/2}.$$

Частичное проявление вклада орбитального момента в величину $\mu_{\text{эф}}$ может быть связано с неполным расщеплением атомных термов в кристаллическом поле. Это происходит только тогда, когда основной терм иона является трехкратно вырожденным, — т. е. лишь для ионов с конфигурациями d^1, d^2, d^6, d^7 в слабом октаэдрическом поле или для d^4, d^5 — в сильном поле. Магнитный момент определяется лишь спином для ионов с конфигурациями d^3, d^4, d^5, d^8, d^9 в слабом октаэдрическом поле и для конфигураций d^6, d^7 — в сильном.

Напомним, что в октаэдрическом поле для ионов с разными электронными конфигурациями существуют следующие основные термы (см. разд. 3.4.2, табл. 3.8): $d^1, d^6 - T_{2g}(3)$; $d^4, d^9 - E_g(2)$; $d^2, d^7 - T_{1g}(3)$; $d^3, d^8 - A_{2g}(1)$; $d^5 - A_{1g}(1)$. В скобках возле символа терма приведена кратность орбитального вырождения.

Магнитные свойства ионов металлов (комплексов) с позиций теории кристаллического поля удобно анализировать в зависимости от орбитальной вырожденности основного терма и его удаленности от остальных термов. Ниже рассмотрены магнитные свойства ионов с основными термами S, E и T .

1. Изолированный орбитальный синглет со спином S . Это определение соответствует соединениям Mn(II) . Основным термом иона Mn^{2+} является ${}^6S$, удаленный от ближайшего терма на несколько десятков тысяч см^{-1} . Это означает, что заселенностью возбужденных состояний можно пренебречь, и матричный элемент $E_i^{(2)}$ (см. формулу Ван Флека для магнитной восприимчивости) равен нулю. Поскольку терму S соответствует $L = 0$, имеем:

$$E_S^{(1)} = 2\mu_B M_S \quad (M_S = S, S-1, \dots, -S).$$

* λ — константа, характеризующая величину спин-орбитального взаимодействия в атоме.

С учетом этого уравнение Ван Флека запишется так:

$$\chi = \frac{N_A \mu_B^2}{3kT} g^2 S(S+1).$$

Эта формула определяет магнитную восприимчивость, обусловленную только спиновыми моментами.

Экспериментально эффективный магнитный момент находится из измеренной магнитной восприимчивости по формуле Кюри:

$$\chi = \frac{N_A \mu_{\text{эф}}^2}{3kT}.$$

Сравнивая два последних уравнения, получаем:

$$\mu_{\text{эф}}^2 = \mu_B^2 g^2 S(S+1).$$

Наряду с основным вкладом неспаренных электронов в магнитную восприимчивость парамагнитного вещества намного меньшие по величине вклады дают *диамагнетизм* и *температурно-независимый парамагнетизм*.

Диамагнетизм свойственен всем веществам. Он обусловлен магнитными моментами, возникновение которых в магнитном поле обусловлено полностью заполненными электронными оболочками атомов (молекул). Диамагнитная и парамагнитная восприимчивости имеют обратные знаки. Особенно актуальным является учет диамагнитной восприимчивости в комплексах с большими органическими лигандами. Подобный диамагнетизму по величине, но противоположный по знаку вклад в магнитную восприимчивость вещества может дать температурно-независимый парамагнетизм. Он обусловлен наличием в веществе низко расположенных возбужденных состояний, которые могут смешиваться с основным состоянием при действии магнитного поля. С учетом вклада диамагнетизма и температурно-независимого парамагнетизма в магнитную восприимчивость парамагнитного вещества формула для магнитной восприимчивости вещества с синглетным орбитальным состоянием и спином S записывается так:

$$\chi = \frac{N_A \mu_B^2}{3kT} g^2 S(S+1) + N\alpha,$$

где $N\alpha$ — суммарный вклад диамагнетизма и температурно-независимого парамагнетизма.

Поправка на диамагнетизм обычно рассчитывается по аддитивной схеме с использованием эмпирических вкладов атомов и связей (например, по схеме Паскаля).

Таким образом, магнитная восприимчивость парамагнитного комплекса, находящегося в орбитально-невырожденном состоянии, обусловлена суммарным спином с небольшой поправкой на диамагнетизм и температурно-независимый парамагнетизм. Приведем значения магнитных моментов соединений в соответствии с количеством неспаренных электронов n :

n	1	2	3	4	5
$\mu(\mu_B)$	1,73	2,83	3,87	4,90	5,92

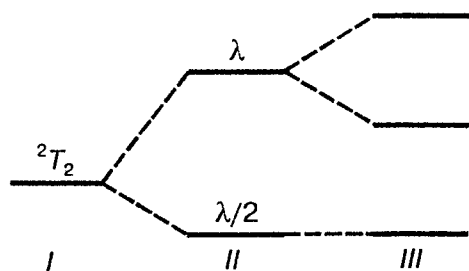
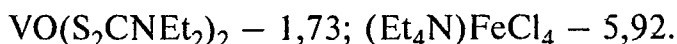


Рис. 3.62. Схема расщепления терма ${}^2T_2$ (I) при действии спин-орбитального взаимодействия (II) и магнитного поля (III)

Примерами соединений, в которых экспериментально измеренные магнитные моменты соответствуют чисто спиновым значениям, являются:



2. Магнитная восприимчивость комплексов с основным термом ${}^2T_2$ в кубическом поле лигандов. Основной терм ${}^2T_2$ имеют, например, комплексы Ti(III) и V(IV) в октаэдрическом поле. С учетом спин-орбитального взаимодействия и магнитного поля терм ${}^2T_2$ расщепится так, как показано на схеме рис. 3.62.

С учетом спин-орбитального расщепления формула Ван Флека для магнитной восприимчивости имеет вид:

$$\chi = \frac{N_A \mu_B^2 \{16kT/\lambda + (6 - 16kT/\lambda) \exp[-3\lambda/(2kT)]\}}{3kT \{4 + 2 \exp[-3\lambda/(2kT)]\}}.$$

После введения безразмерного параметра $kT/\lambda = 1/y$ это уравнение упрощается:

$$\chi = \frac{N_A \mu_B^2 [8 + (3y - 8) \exp(-3y/2)]}{3kT \{y [2 + \exp(-3y/2)]\}},$$

а для эффективного магнитного момента получаем:

$$\mu_{\text{эф}}^2 = \frac{8 + (3y - 8) \exp(-3y/2)}{y [2 + \exp(3y/2)]}.$$

При высоких температурах ($\lambda/kT \ll 1$)

$$\chi \approx \frac{5N_A \mu_B^2}{3kT}; \mu_{\text{эф}}^2 = \frac{3kT\chi}{N\mu_B^2} = 5\mu_B^2$$

и магнитный момент при условии $S = 1/2$; $L = 1$ определяется так:

$$\mu_{\text{эф}}^2 = 4S(S+1) + L(L+1).$$

Таким образом, анализ расщеплений уровней центрального атома в поле лигандов, спин-орбитального взаимодействия и магнитного поля при условии $\lambda/kT \ll 1$ определяет эффективный магнитный момент, соответствующий эффективному орбитальному моменту $L_{\text{эф}} = 1$. Уменьшение вклада орбитального момента центрального атома (основные термы Ti(III), V(IV) — терм F с $L = 3$) в магнитный момент комплекса получило название *замораживание орбитального момента*.

3. Магнитная восприимчивость комплексов с основным термом ${}^2E$ в кубическом и тетрагональном полях лигандов. Схема расщепления основного терма ${}^2D$ иона Cu^{2+} (d^9) приведена на рис. 3.63. Тетрагональное искажение соответству-

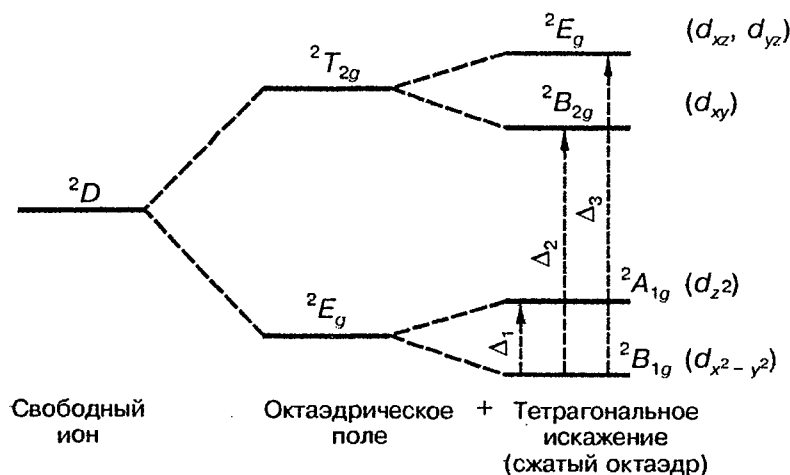


Рис. 3.63. Схема расщепления терма ^2D в полях разной симметрии

ет сжатому октаэдру. Магнитная восприимчивость иона в октаэдрическом поле, обусловленная спиновым магнитным моментом одного неспаренного электрона, определяется соотношением:

$$\chi = N_A g^2 \mu_B^2 / (4kT).$$

Энергии зеемановских уровней изменяются при дополнительном тетрагональном расщеплении Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 и спин-орбитальном взаимодействии λ .

Компоненты магнитной восприимчивости вдоль тетрагональной оси ($\chi_{\parallel}$) и перпендикулярно к ней ($\chi_{\perp}$) определяются соотношениями:

$$\chi_{\parallel} = \frac{N_A \mu_B^2}{kT} \left(1 - \frac{4k_z \lambda}{\Delta_2} \right)^2 + \frac{8N_A \mu_B^2 k_z^2}{\Delta_2};$$

$$\chi_{\perp} = \frac{N_A \mu_B^2}{kT} \left(1 - \frac{k_{x(y)} \lambda}{\Delta_3} \right)^2 + \frac{2N_A \mu_B^2 k_{x(y)}^2}{\Delta_3}.$$

В этих выражениях параметры k_z , $k_{x(y)}$ учитывают неадекватность ионной модели комплексов, поправки на диамагнетизм и температурно-независимый парамагнетизм. Вторые слагаемые в этих формулах обозначают $N_{\alpha\parallel}$ и $N_{\alpha\perp}$ соответственно.

Для параллельной и перпендикулярной компонент магнитной восприимчивости удобно ввести следующие обозначения:

$$g_{\parallel}^{\text{эф}} = 2 \left(1 - 4k_z \lambda / \Delta_2 \right);$$

$$g_{\perp}^{\text{эф}} = 2 \left(1 - k_{x(y)} \lambda / \Delta_3 \right).$$

Подстановка этих эффективных значений g -факторов в соответствующие формулы для магнитной восприимчивости (чисто спиновый магнетизм, $S = 1/2$) приводит к выражению:

$$\chi = N_A (g^{\text{эф}})^2 \mu_B^2 / (4kT).$$

Магнитная восприимчивость комплексов с произвольным спином (S) и с учетом диамагнетизма и температурно-независимого парамагнетизма определяется как:

$$\chi_{\parallel} = \frac{N_A \mu_B^2}{3kT} (g_{\parallel}^{\text{эф}})^2 S(S+1) + N\alpha_{\parallel};$$

$$\chi_{\perp} = \frac{N_A \mu_B^2}{3kT} (g_{\perp}^{\text{эф}})^2 S(S+1) + N\alpha_{\perp}.$$

Таким образом, все отклонения магнитной восприимчивости парамагнетика от чисто спиновой величины учитываются в соответствии с приведенными формулами величинами эффективных g -факторов.

Магнитная восприимчивость порошков с усредненной ориентацией молекул комплексов определяется соотношением:

$$g = \left[(g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2) / 3 \right]^{1/2}.$$

Использование эффективных g -факторов дает возможность применять унифицированные формулы для интерпретации экспериментальных данных по магнитной восприимчивости.

В схеме расщепления основного термина ^2D иона $\text{Cu}^{2+}(d^9)$, приведенной на рис. 3.64, тетрагональное искажение соответствует вытянутому октаэдру.

В этом случае для комплексов тетрагональной симметрии (вытянутый октаэдр) g -факторы определяются уравнениями:

$$g_{\parallel} = 2;$$

$$g_{\perp} = 2(1 - 3k_{x(y)} \lambda / \Delta_3),$$

а поправки на температурно-независимый парамагнетизм — соотношениями:

$$N\alpha_{\parallel} = 0;$$

$$N\alpha_{\perp} = 6N_A \mu_B^2 k_{x(y)}^2 / \Delta_3.$$

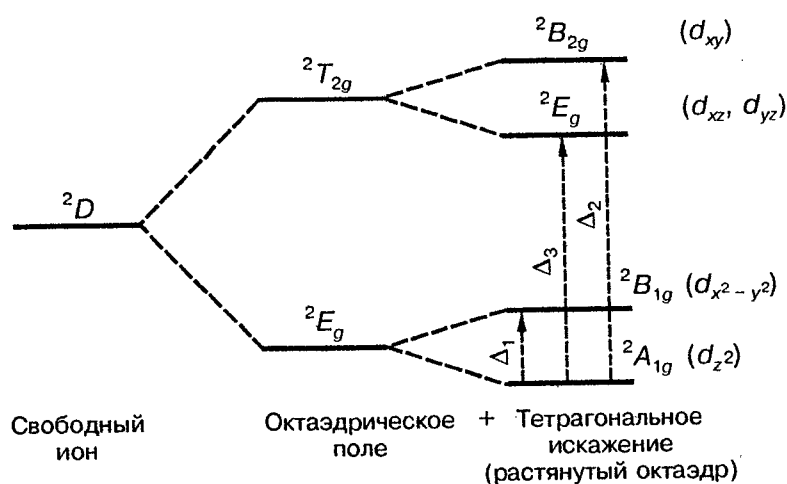


Рис. 3.64. Схема расщепления термина ^2D в полях разной симметрии

Таким образом, магнитная восприимчивость комплексов с учетом влияния расщепления уровней под действием поля лигандов (Δ), спин-орбитального взаимодействия (λ) и с учетом влияния малой поправки на диамагнетизм и температурно-независимый парамагнетизм описывается эффективным g -фактором:

$$g^{\text{эф}} = 2(1 - \alpha\lambda/\Delta),$$

где $\alpha \approx 1$.

Для комплексов ионов с конфигурациями d^1 , d^9 в октаэдрическом поле имеем оценки: $\lambda \approx 200 \dots 800 \text{ см}^{-1}$; $\Delta \approx 10^4 \text{ см}^{-1}$ (см. табл. 3.9, 3.10). Таким образом, $g^{\text{эф}}$ будут отличаться от 2 на величины в диапазоне 0,01...0,2. Поскольку для электронных оболочек, занятых меньше чем наполовину, $\lambda > 0$, а для оболочек, занятых больше чем наполовину, $\lambda < 0$, g -факторы для конфигурации d^1 имеют величину меньше чем 2, а для конфигурации d^9 — больше, чем 2.

Оценим, например, магнитную восприимчивость октаэдрического комплекса Ni(II). Основное состояние комплекса — ${}^3A_{2g}$ и g -фактор: $g = 2(1 - 4\lambda/10Dq)$. При конфигурации $\text{Ni}^{2+} (d^8)S = 1$ магнитную восприимчивость можно рассчитать по уравнению:

$$\chi = 8N_A \mu_B^2 \frac{\left(1 - \frac{4\lambda}{10Dq}\right)^2 + 8 \frac{N_A \mu_B^2}{10Dq}}{3kT}.$$

Величина $8N_A \mu_B^2/3k \approx 1$. Принимая, например, для соединения $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ $Dq = 1080 \text{ см}^{-1}$, $\lambda = -200 \text{ см}^{-1}$ и $T = 291 \text{ К}$, получаем $\chi = 4157 \cdot 10^{-6}$. Эта величина удовлетворительно согласуется (с учетом поправки на диамагнетизм 2Br^-) с экспериментальными данными $\chi = 4099 \cdot 10^{-6}$.

По величине магнитной восприимчивости координационного соединения можно определить некоторые параметры его электронного и пространственного строения: параметр расщепления кристаллическим полем Dq , константу спин-орбитального взаимодействия λ , симметрию поля.

Спиновые переходы. В некоторых комплексах переходных металлов лиганды создают поле промежуточной силы, т. е. сила поля близка по абсолютной величине межэлектронному взаимодействию, и их разность близка значению kT . Напомним, что для комнатной температуры $kT = 200 \text{ см}^{-1}$. При таких условиях мультиплетность основного состояния зависит от температуры. При комнатной температуре основной терм центрального атома соответствует слабому полю, а при низкой — сильному. Такие магнитные свойства обозначаются специальным термином *спиновые переходы*. Например, координационные соединения железа(II) (d^6) могут быть высокоспиновыми и низкоспиновыми. Ацидокомплексы, как правило, — высокоспиновые с основным термом ${}^3T_{2g}$. Такие лиганды, как 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин, цианид-ион образуют низкоспиновые соединения с основным синглетным термом ${}^1A_{1g}$. Вместе с тем, например, комплекс $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ при комнатной температуре имеет свойства высокоспинового парамагнитного соединения, а при низкой — низкоспинового, диамагнитного. Спиновые переходы сопровождаются определенными изменениями пространственного строения комплексов. Рентгеноструктурные исследования высоко- и низкоспиновых кристаллических фаз показали, например,

что в упомянутом соединении переход в низкоспиновое состояние сопровождается выравниванием длин связей Fe—N и уменьшением искажения октаэдрического координационного полиэдра.

Спиновые переходы возможны для октаэдрических координационных соединений с центральными атомами, имеющих электронные конфигурации d^4 , d^5 , d^6 , d^7 , а при искажении октаэдрической симметрии — и для d^8 .

Пример зависимости эффективного магнитного момента от температуры для трех соединений $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ и $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]$ показан на рис. 3.65. При комнатной температуре эти соединения имеют эффективный магнитный момент $5,2\mu_B$. С понижением температуры магнитный момент сначала изменяется в соответствии с законом Ван Флека, а затем быстро уменьшается до $\approx 2\mu_B$. Это переход обратимый — при нагревании вещества магнитный момент изменяется в обратном направлении. Для многих соединений такой переход не бывает полным. С понижением температуры магнитный момент уменьшается лишь до некоторого значения, разного для разных соединений, и далее не изменяется. Это связывают с особенностями кристаллического строения координационных соединений.

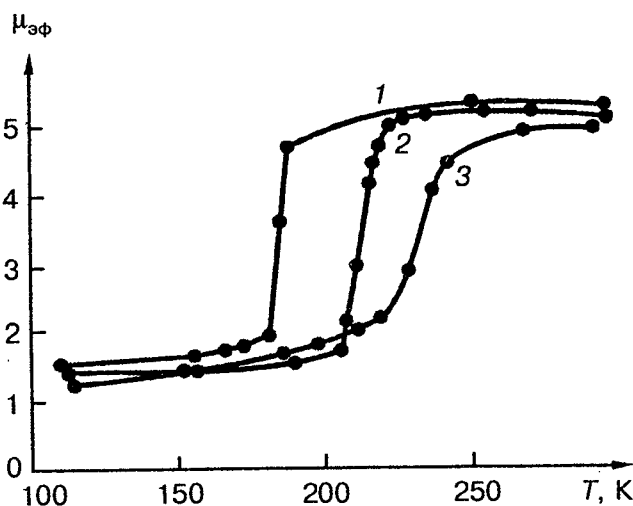


Рис. 3.65. Зависимость эффективного магнитного момента комплексов Fe(II) от температуры:

1 — $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$; 2 — $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]$; 3 — $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$

Основным термом октаэдрических комплексов кобальта(II), d^7 , в слабом поле является кваттет $^4T_{1g}$, а в сильном поле — дублет ^2E_g . Магнитный момент высокоспиновых комплексов Co(II) обычно имеет значения 4,8...5,30, а низкоспиновых — 1,70...2,0. Многие соединения Co(II) при комнатной температуре имеют промежуточные значения магнитного момента. Примеры комплексов, в которых проявляется спиновый переход, приведены в табл. 3.26.

Таблица 3.26. Магнитные моменты некоторых комплексов кобальта(II)

Соединение	Лиганд	μ_B	
		$T = 300 \text{ К}$	$T \ll 300 \text{ К}$
$[\text{Co}(\text{pmi})_3](\text{BP}_4)_2$	2-Пиридинальметилимин	4,31	2,16
$[\text{Co}(\text{terpy})_2]\text{I}_2$	2,2',2''-Терпиридин	3,97	2,31
$[\text{Co}(\text{tetrapy})_2](\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,3,5,6-Тетракис(2-пиридил)-пиазин	3,25	1,79

Интерпретация магнитных свойств методом спин-гамильтониана. Для анализа системы энергетических уровней координационных соединений в магнитном поле широко используют *метод спин-гамильтониана*. Спин-гамильтониан системы определяют исходя из полного гамильтониана усреднением электронных координат для определенного орбитального состояния. Спин-гамильтониан является функцией лишь оператора спинового момента S с коэффициентами — матричными элементами электронных координат. В спин-гамильтониан могут быть включены все взаимодействия, влияющие на взаимное расположение спиновых уровней: спин-орбитальное взаимодействие, эффект кристаллического поля, все типы магнитных электронно-ядерных взаимодействий. Матричные элементы спин-гамильтониана можно определять экспериментально и одновременно вычислять теоретически, что открывает большие возможности для исследования электронного строения соединений и повышает надежность сделанных на такой основе выводов.

Рассмотрим вид спин-гамильтониана для основных типов внутренних взаимодействий и внешнего магнитного поля.

Расщепление спиновых мультиплетов во внешнем магнитном поле (эффект Зеемана, зеемановское расщепление) определяется величиной g -фактора:

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \mu_B g_{i,j} H_i S_j,$$

где индексы i, j соответствуют декартовым координатам; H_i — напряженность внешнего магнитного поля в направлении i .

Для тетрагонального и тригонального полей лигандов ($g_{xx} = g_{yy}$) фактор Ландэ обозначается как $g_{\perp}$ (g перпендикулярное), а g_{zz} обозначается как $g_{\parallel}$ (g параллельное):

$$\hat{H} = \mu_B [g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y)].$$

Как уже отмечалось, спин-орбитальное взаимодействие может привести к дополнительному расщеплению спиновых мультиплетов, характеризующих уровни иона в поле лигандов. Например, ион Cr^{3+} (d^3) характеризуется основным термом ${}^4F_{7/2, 5/2, 3/2, 1/2}$, расщепляющийся в тригональном поле с образованием основного терма ${}^4A_{2g}$. Этот четырехкратно вырожденный по спину терм расщепляется под действием спин-орбитального взаимодействия на два дублета с $m_s = \pm 1/2$ и $m_s = \pm 3/2$. Это расщепление определяется константой D . В полях низкой симметрии такое расщепление в нулевом поле (т. е. в отсутствие внешнего магнитного поля), определяемое уже тензором D , проявляется в спектрах ЭПР и называется *тонкой структурой*.

Спин-гамильтониан, передающий тонкую структуру, записывается так:

$$\hat{H} = \sum_i D_{ij} S_i S_j.$$

Компоненты тензора D можно вычислить теоретически или определить экспериментально, что дает возможность проверить правильность теории.

Другую группу магнитных взаимодействий составляют сверхтонкие взаимодействия — взаимодействия спинов электронов и ядер.

Изотропное сверхтонкое взаимодействие (контактное взаимодействие Ферми) определяет энергию ядерного спина в магнитном поле, создаваемом спином электрона. Спин-гамильтониан для этого взаимодействия имеет вид:

$$H_i = aIS = a(I_x S_x + I_y S_y + I_z S_z),$$

где $a = 8(\pi/3)g_e \mu_B g_N \mu_N |\psi(0)|^2$ — константа сверхтонкого взаимодействия; g_e , g_N — факторы электрона и ядра; μ_B , μ_N , — электронный и ядерный магнетоны Бора; I и S — магнитные моменты ядра и электрона соответственно.

Диполь-дипольное сверхтонкое взаимодействие спиновых моментов электрона и ядра определяется спин-гамильтонианом (в скобках — скалярные произведения векторов):

$$\hat{H} = -g_e \mu_B g_N \mu_N \left[(\mathbf{I} \times \mathbf{S})/r^3 - 3(\mathbf{I} \times \mathbf{r})(\mathbf{S} \times \mathbf{r})/r^5 \right],$$

где r — расстояние между парамагнитным атомом и ядром лиганда, на котором наблюдается это взаимодействие; $\mathbf{r}$ — радиус-вектор.

Сверхтонкое псевдоконтактное взаимодействие — это комбинированное действие анизотропии g -тензора и диполь-дипольного сверхтонкого взаимодействия. При условии, что парамагнитный ион движется в растворе хаотически и поле лигандов имеет осевую симметрию, константа эффективного сверхтонкого взаимодействия определяется уравнением:

$$A = a + \frac{(3 \cos^2 \alpha - 1)(g_{\parallel} - g_{\perp}) \mu_B g_N \mu_N}{3r^3},$$

где α — угол между радиус-вектором и главной осью симметрии поля лигандов.

Обменное взаимодействие проявляется при перекрывании волновых функций неспаренных электронов разных центральных ионов. Это происходит, прежде всего, в полиядерных координационных соединениях (кластерах), например, в известном биядерном ацетате меди. Обменное взаимодействие описывается спин-гамильтонианом:

$$\hat{H} = JS_1 S_2.$$

Одинаковые по энергии спиновые уровни двух атомов благодаря обменному взаимодействию образуют два новых уровня — синглетный и триплетный. В ацетате меди, например, синглетный уровень — основной и расположен ниже триплетного на 300 см^{-1} . Это пример так называемого *антиферромагнитного взаимодействия* с отрицательным значением обменного интеграла J .

Иногда неспаренные электроны двух парамагнитных центральных ионов взаимодействуют не непосредственно, а через лиганды. Такое взаимодействие называется *сверхобменным*. Сверхобменное взаимодействие наблюдается с помощью спектров ЭПР, например, между парамагнитными комплексами $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, в 5 %-м твердом растворе в изоструктурной матрице диамагнитного соединения $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$.

Описанные магнитные взаимодействия и соответствующие спин-гамильтонианы определяют теоретическую квантовохимическую базу, позволяющую интерпретировать экспериментально полученные магнитную восприимчивость,

спектры ЭПР, ЯМР и ЯГР, формирующие современные представления об электронном строении координационных соединений.

Молекулярные магниты. Среди проблем бурно развивающейся молекулярной электроники отметим дизайн магнитных материалов нового поколения. В лабораториях всего мира ведется поиск веществ, получивших название *молекулярные магниты* или *магниты на отдельных молекулах*. Уже синтезирован ряд координационных соединений, сохраняющих намагниченность вплоть до температур, близких к 100 °С.

Исследуются три класса *парамагнитных* соединений, содержащих неспаренные электроны: многоядерные комплексы переходных металлов, органические радикалы и гибридные материалы, в состав которых входят как парамагнитные комплексы переходных металлов, так и органические радикалы. Спонтанная намагниченность таких материалов возникает вследствие взаимодействия парамагнитных центров и образования основного состояния с ненулевым магнитным моментом.

Строгая теория взаимодействия парамагнитных центров в системах с произвольным пространственным строением полностью не разработана. Поэтому рассмотрим лишь некоторые принципы дизайна магнитных материалов с требуемыми свойствами.

Взаимодействие парамагнитных центров в материале может быть двух типов. Магнитные моменты отдельных центров (молекул, ионов), взаимодействуя между собой, ориентируются в одном направлении (рис. 3.66, а). Такое взаимодействие называют *ферромагнитным*, а соответствующие материалы — *ферромагнетиками*. Если взаимодействие магнитных моментов отдельных центров приводит к их антипараллельному взаимному расположению (рис. 3.66, б), оно называется *антиферромагнитным*, а соответствующие материалы — *антиферромагнетиками* или *ферримагнетиками*. Противоположно направленные спины могут иметь разную величину и не полностью компенсировать друг друга. Тогда ферримагнетики также имеют ненулевой магнитный момент.

Рассмотрим магнитные свойства полиядерных цианидных соединений, являющихся аналогами турнбулевой сини и содержащих разные парамагнитные ионы в разных степенях окисления, например, соединения состава $M(II)_x[Cr(CN)_6]_3$, где $M(II) = Fe, Ni, Mn, V, Cr, Cu$.

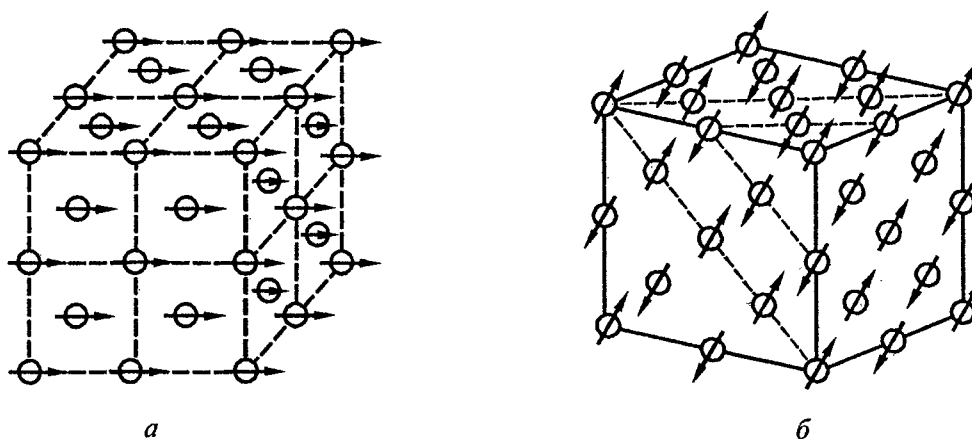


Рис. 3.66. Взаимная ориентация магнитных моментов в ферромагнетиках (а) и антиферромагнетиках (б)

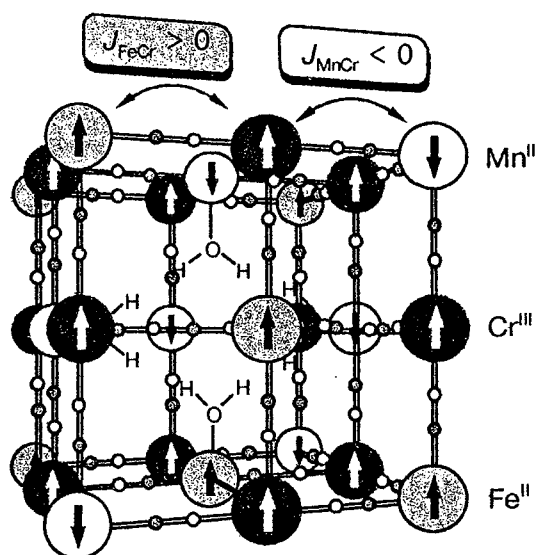
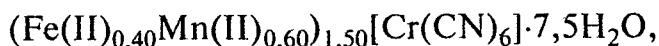


Рис. 3.67. Схематическое изображение ферромагнитного и антиферромагнитного взаимодействий в соединении $(\text{Fe(II)}_{0,40}\text{Mn(II)}_{0,60})_{1,50}[\text{Cr(CN)}_6] \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$

Кубическая кристаллическая решетка соединения



в котором атомы Fe, Cr и Mn связаны цианидными мостиками, схематически показана на рис. 3.67. Стрелки на атомах показывают ориентацию магнитных моментов ионов. Как видим, часть атомов имеет параллельно, а часть — антипараллельно расположен-

ные магнитные моменты. Таким образом, в этом соединении одновременно реализуются как ферромагнитные, так и антиферромагнитные взаимодействия.

Согласно приближению Гайзенберга—Дирака—ван Флека, энергия обменного взаимодействия определяется в теории величинами обменных интегралов (J_{AB}) и зависит от магнитных моментов (спинов) взаимодействующих центров. Знак обменного интеграла определяет характер взаимодействий. Положительное значение J_{AB} соответствует ферромагнитному взаимодействию, а отрицательное значение — антиферромагнитному. Взаимодействие суммарных спинов ионов железа и хрома (см. рис. 3.67) ферромагнитное, а марганца и хрома — антиферромагнитное. Величины обменных интегралов и их знаки обычно определяют экспериментально из температурных зависимостей магнитной восприимчивости веществ. В простых случаях (в соединениях с высокой симметрией) удастся сделать теоретические оценки обменных интегралов.

Таким образом, одно из необходимых свойств молекулярных магнитов — это наличие ненулевого магнитного момента в основном состоянии молекул. Для применения молекулярных магнитов как носителей информации (памяти) необходимо, чтобы такие молекулы были бистабильными. Экспериментально бистабильность проявляется в наличии гистерезиса в зависимости магнитной восприимчивости вещества от напряженности магнитного поля. Бистабильность может быть обусловлена расщеплением спинового мультиплета в нулевом поле под действием спин-орбитального взаимодействия.

Проиллюстрируем магнитные свойства некоторых полиядерных координационных соединений разных типов.

Первым синтезированным веществом, удовлетворяющим определению «молекулярные магниты», было 12-ядерное соединение Mn(II) состава $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OOCCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ (Mn_{12}Ac). Суммарный спин этого соединения в основном состоянии равен 10, а величина расщепления в нулевом поле $D/k_B = -0,61$ К. Синтезированы также 12-ядерный основной ацетат Mn(II) состава $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OOCCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ и тетраядерное соединение со структурой кубана $[\text{Mn(IV)Mn(III)}_3\text{O}_3\text{X}]^{6+}$ (X — однозарядный анион) также проявляющие свойства молекулярных магнитов.

Синтезировано поликристаллическое соединение, состав которого такой же, как и Mn_{12}Ac , где ацетатные группы заменены бензоатными. Структурным ядром соединения является кубаноподобная группа $[\text{Mn}(\text{IV})_4\text{O}_4]^{8+}$, окруженная неплоским кольцом из восьми атомов $\text{Mn}(\text{III})$, соединенных между собой и с центральной группой мостиковыми атомами кислорода ($\mu_3\text{-O}$). К восьми кольцевым атомам Mn присоединены периферийные лиганды — 16 остатков уксусной (или бензойной) кислоты и 4 молекулы воды. Координационные полиэдры всех атомов марганца имеют форму искаженного октаэдра. Критический фактор — взаимное расположение парамагнитных центров (атомов Mn). Расстояние между атомами марганца больше зависит от количества связывающих их мостиковых атомов кислорода и меньше — от степеней их окисления. Расстояние между атомами марганца ($R_{\text{Mn-Mn}}$), соединенных одним или двумя атомами кислорода, находится в интервале 3...3,3 Å. Эти же расстояния в центральном ядре Mn_4 различны и изменяются в пределах 2,820...3,000 Å. Строение ацетатного и бензоатного комплексов подобно и различается деталями координации молекул воды.

Зависимость молярного магнитного момента бензоатного комплекса марганца Mn_{12}bat , состав которого аналогичен приведенному выше составу ацетатного комплекса Mn_{12}Ac , от температуры приведена на рис. 3.68.

Точки, обозначенные на рисунке треугольниками, квадратами и кругами, соответствуют разным способам приготовления образцов вещества для исследования соответственно: порошок (поликристаллы), поликристаллы импрегнированные в парафиновую пленку и сольватированный дихлорметаном поликристаллический образец, импрегнированный в парафиновую пленку.

Рост магнитного момента с понижением температуры свидетельствует о наличии ферромагнитного взаимодействия в рассматриваемом полиядерном комплексе. Оцененное значение суммарного спина молекулы Mn_{12}bat в отсутствие магнитного поля равно 9, а основному состоянию в присутствии магнит-

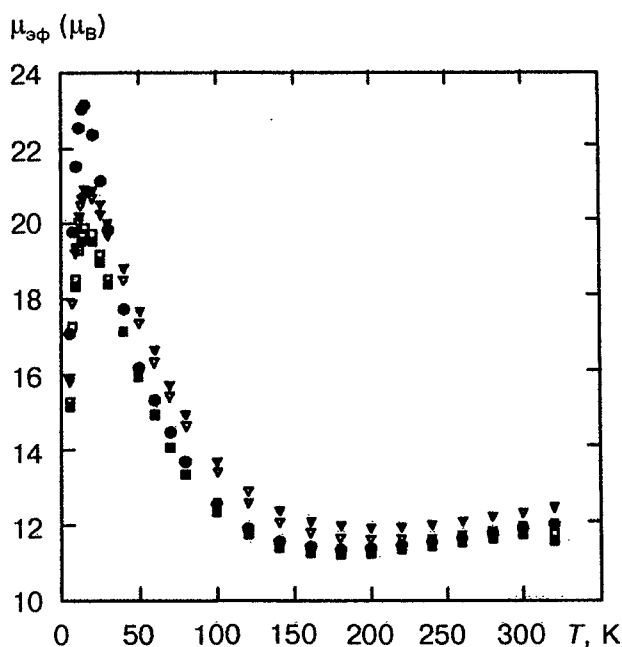
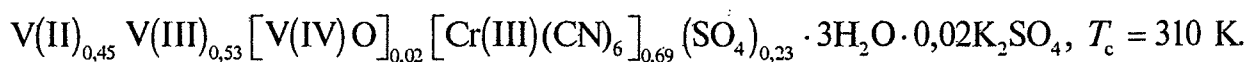
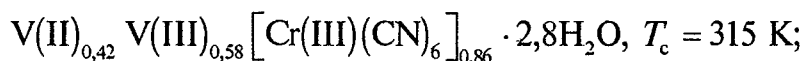
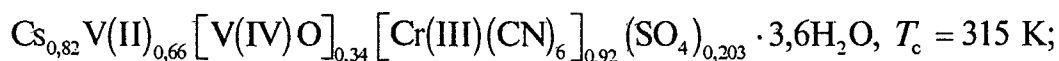


Рис. 3.68. Зависимость молярного магнитного момента Mn_{12}bat от температуры

ного поля соответствует $M_S = -10$. Исследование зависимости магнитной восприимчивости этого комплекса от напряженности магнитного поля показало наличие небольшого гистерезиса при температуре 4 К.

Низкая критическая температура (T_c , температура Кюри) этих координационных соединений марганца лишает их возможности практического применения.

Лишь в конце 90-х годов прошлого столетия были синтезированы полиядерные цианиды с $T_c \approx 100^\circ\text{C}$:

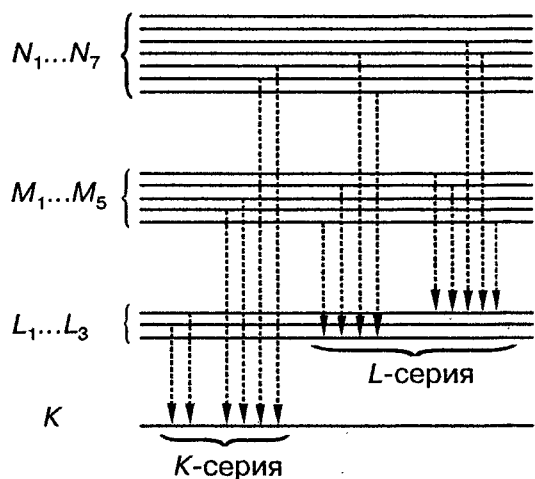


Таким образом, интенсивные исследования во многих лабораториях мира доказали возможность синтеза молекулярных магнитов.

3.4.8. Методы исследования электронного строения координационных соединений

Рентгеновская, рентгенэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия

Облучение веществ квантами рентгеновского или коротковолнового ультрафиолетового излучения приводит к отрыву электронов. Возбуждение или отрыв электрона, вызванное поглощенным квантом энергии, называют абсорбционным переходом. Атом (вещество) с образовавшимся вследствие абсорбционного перехода глубинным вакантным уровнем имеет короткое время жизни ($10^{-13} \dots 10^{-16}$ с) из-за большой вероятности перехода на него электрона с заполненного, более высокого по энергии уровня. Такой переход сопровождается излучением рентгеновского кванта, поэтому его называют эмиссионным. Эмиссионные и абсорбционные рентгеновские переходы связаны как с глубинными уровнями энергии (энергия ионизации порядка $n \cdot 1000$ эВ), так и с внешними (порядка $1 \dots 10$ эВ). Переходы, проявляющиеся в рентгеновских спектрах атомов (веществ), схематически показаны на рис. 3.69. Интенсивность переходов регламентируется правилами отбора: $\Delta l = 1$; $|\Delta j| = 1$; $\Delta n \neq 0$.



Образование химических связей изменяет энергию глубинных уровней не более, чем на $10 \dots 20$ эВ, при этом характеристичность рентгеновских спектров атомов в молекулах сохраняется. Изменение порядкового номера ато-

Рис. 3.69. Схема рентгеновских переходов в атомах

ма сопровождается изменением энергии глубинных электронов на величину порядка $n \cdot 100$ эВ. Например, энергии $1s(K)$, $3s(M_1)$, $3p(M_2)$ уровней атомов фосфора (серы) соответственно равно 2149 (2472), 16 (16), 8 (10) эВ.

Трудности интерпретации экспериментальных энергий переходов в рентгеновских спектрах как переходов с участием определенных молекулярных орбиталей связаны, во-первых, с ограниченной применимостью теоремы Купменса и, во-вторых, с необходимостью квантовохимического расчета не только основного, но и разных возбужденных (в том числе и ионизированных) состояний молекул.

Оценки энергий релаксации $E_{\text{рел}}$ при ионизации атомов (табл. 3.27) приводят к следующему выводу: наибольшую $E_{\text{рел}}$ вызывает ионизация глубинных уровней. Энергия релаксации при отрыве электронов с валентных уровней равна нескольким электрон-вольтам.

Таблица 3.27. Энергия релаксации атомов при ионизации с разных атомных уровней

Атом	$E_{\text{рел}}$, эВ					
	1s	2s	2p	3s	3p	3d
Al	26,1	6,1	7,1	1,0	0,2	—
P	28,3	7,8	8,8	1,4	0,9	—
Ti	35,4	13,0	14,4	3,6	3,4	2,0
Cu	48,2	23,7	25,7	7,7	7,2	5,3

Изменения энергий глубинных (атомных) уровней при образовании химических связей называют *химическими сдвигами* и коррелируют с изменением электронной плотности на атоме, т. е. с эффективными зарядами атомов.

Один из вариантов использования химических сдвигов в рентгеновских спектрах веществ для определения эффективного заряда атома в соединении состоит в том, что выбирают несколько соединений, содержащих этот атом, заряд которого известен из дополнительных данных. Например, при исследовании заряда атома хлора можно выбрать кристаллический хлорид щелочного металла, принимая, что заряд на атоме хлора равен -1 , и молекулярный хлор, в котором заряд равен 0 . Измеренные химические сдвиги хлора в хлоридных комплексах разных металлов можно сопоставить со сдвигами для этих эталонных соединений и оценить заряды на атоме хлора для исследуемых соединений. Трудность этого метода состоит в выборе эталонных соединений.

Метод эффективного иона, разработанный Л.Н. Мазаловым и др., лишен этого недостатка. В соответствии с этим методом теоретически, например, в приближении МО ЛКАО, рассчитываются химические сдвиги для ионов с разными зарядами, например -2 , -1 , $+1$, $+2$, $+3$ для атома хлора. Затем находится функция в виде полинома 2...4-й степени, которая с необходимой точностью аппроксимирует зависимость химического сдвига от эффективного заряда атома и дает возможность по значениям сдвига рассчитать заряды в нужном диапазоне значений. Преимущество этого метода состоит в том, что такие зависимости можно определить для выбранных объемов вокруг ядра атома. Приведем

пример расчетов заряда атомов фосфора и серы в разных соединениях (табл. 3.28), проведенного Л.Н. Мазаловым, В.Д. Юматовым и В.В. Мурахтановым с использованием зависимости химического сдвига от заряда для атома фосфора в виде квадратного полинома:

$$\Delta E_{K_\alpha} = 0,00045 + 0,179767q + 0,115842q^2.$$

Заряды в табл. 3.28 вычислены для разных объемов. Для сравнения ковалентные радиусы атомов фосфора и серы равны 0,110 нм и 0,104 нм соответственно.

Таблица 3.28. Значения эффективных зарядов атомов фосфора и серы в разных соединениях в зависимости от радиуса выделенного объема r (нм)

Соединение	Химический сдвиг	Эффективный заряд				
		$r = 0,111$	$r = 0,106$	$r = 0,100$	$r = 0,095$	$r = 0,090$
(Bu) ₃ PO	0,35	0,25	0,22	0,15	0,07	—
(Bu) ₂ BuOPO	0,50	0,4	0,3	0,21	0,12	—
C ₆ H ₁₃ (EtO) ₂ PO	0,65	0,52	0,4	0,31	0,18	—
(BuO) ₃ PO	0,8	0,62	0,40	0,38	0,24	—
Et ₂ SO	0,3	0,49	0,35	0,3	0,21	0,14
Ph ₂ SO	0,4	0,61	0,46	0,39	0,28	0,19
PdCl ₂ ·2(C ₆ H ₁₃) ₂ SO	0,38	0,59	0,4	0,37	0,27	0,18
Et ₂ SO ₂	0,82	1,04	0,83	0,71	0,55	0,39
Ph ₂ SO ₂	0,93	1,14	0,92	0,78	0,62	0,44

Особенности исследования веществ методами рентгенэлектронной (РЭС) и фотоэлектронной (ФЭС) спектроскопии. В качестве источников УФ-излучения в ФЭС используют газоразрядные лампы с резонансными линиями: He(I) $h\nu = 21,2$ эВ, He(II) $h\nu = 40,8$ эВ и Ne(I) $h\nu = 16,8$ эВ. Возможности фотоэлектронной спектроскопии значительно возрастают при использовании источника непрерывного спектра, каким является синхротрон.

В фотоэлектронных спектрометрах измеряется кинетическая энергия выбитых электронов, связанная с потенциалом ионизации I уравнением:

$$I = h\nu - E_{\text{кин}}.$$

В фотоэлектронных спектрах может проявляться колебательная структура (рис. 3.70). Положение максимума интенсивности фотоэлектронной полосы определяет вертикальный потенциал ионизации. Начало полосы, первый максимум колебательной структуры определяет величину адиабатического потенциала ионизации. Разрешающая способность ФЭС-спектрометров $\approx 0,1$ эВ.

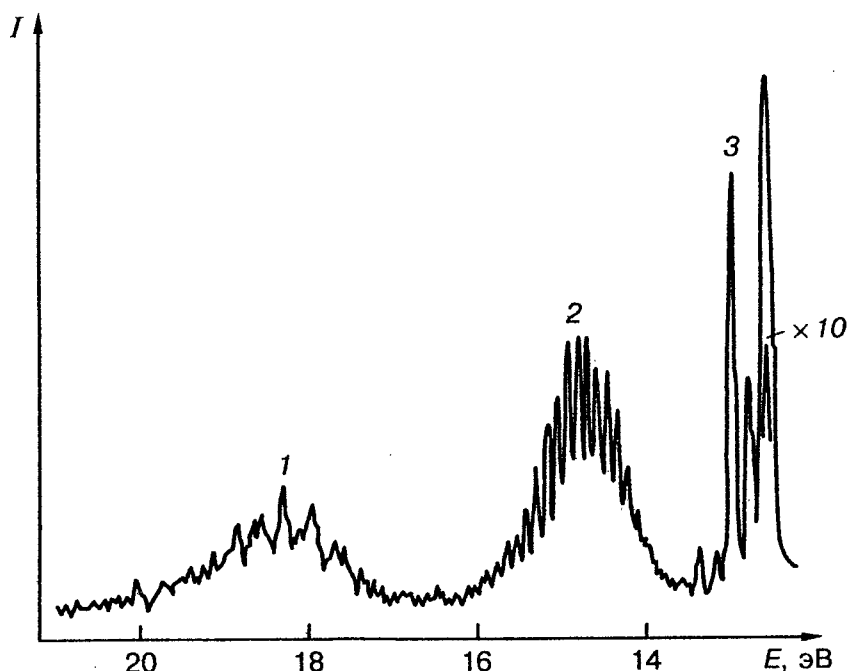


Рис. 3.70. Фотоэлектронный спектр молекулы воды

В РЭС-спектрометрах в качестве источника излучения используют рентгеновские трубки с разными анодами:

$$\text{Al}(K_{\alpha} = 1486,6 \text{ эВ}); \text{Mg}(K_{\alpha} = 1253,6 \text{ эВ});$$

$$\text{Zr}(M_{\xi} = 151,4 \text{ эВ}); \text{Y}(M_{\xi} = 132,3 \text{ эВ}).$$

Рентгенэлектронный спектр молекулы воды приведен на рис. 3.71. Колебательная структура в этом спектре проявляется слабо, что видно при сравнении РЭС-спектра (а) с фрагментом ФЭС-спектра (б). Колебательные полосы А, В в фотоэлектронном спектре разделены значительно лучше, чем в РЭС-спектре. На рисунке 3.71, а обозначены молекулярные орбитали молекулы воды, связанные с образованием спектральных полос.

За последнее десятилетие синхротронное излучение стало доступно во многих европейских странах и была существенно развита теория фотоэлектронных спектров. Благодаря этому рентгеновская и фотоэлектронная спектроскопия стали шире использоваться для изучения строения веществ. Усовершенствова-

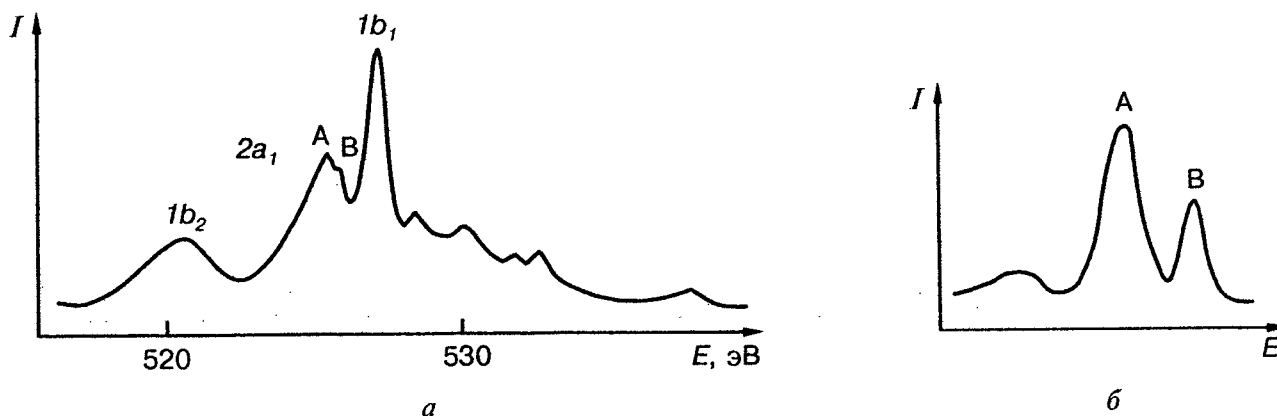


Рис. 3.71. Рентгеновский спектр молекул воды (а) и фрагмент фотоэлектронного спектра (б)

ны известные и разработаны новые методы рентгеновской спектроскопии: EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure — дальняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения), XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectra — рентгеновское поглощение вблизи границы спектра). Первый метод успешно применяется для исследования состава и пространственного строения координационной сферы комплексов в аморфных веществах и растворах. Фотоэлектронная спектроскопия сегодня — это мощный метод исследования электронного строения координационных соединений.

Электронная спектроскопия

Электронные спектры поглощения и люминесценции дают информацию об энергии образования и свойствах возбужденных состояний, образующихся при поглощении веществами квантов электромагнитного излучения в ближней ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной частях спектра, что соответствует диапазону длин волн 180...1200 нм. Электронные спектры являются мощным источником информации о строении соединений. Электронные спектры поглощения (люминесценции) характеризуются количеством полос и их положением в шкале длин волн. Полезную информацию дают также формы контуров полос: колебательная структура, ширина, асимметрия и др. Электронные спектры дают информацию о природе возбужденных состояний. Природа энергетических уровней координационных соединений обсуждалась в разд. 3.4.2, 3.4.3. На обобщенной диаграмме электронных энергетических уровней октаэдрического комплекса (рис. 3.72) показаны возбуждения (электронные переходы) трех типов:

- в ионе металла (в центральном атоме) ($d \rightarrow d$, $f \rightarrow f$);
- в лиганде (внутрилигандные), самые распространенные из которых — это $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы;
- с переносом заряда (лиганд $\rightarrow$ металл или металл $\rightarrow$ лиганд).

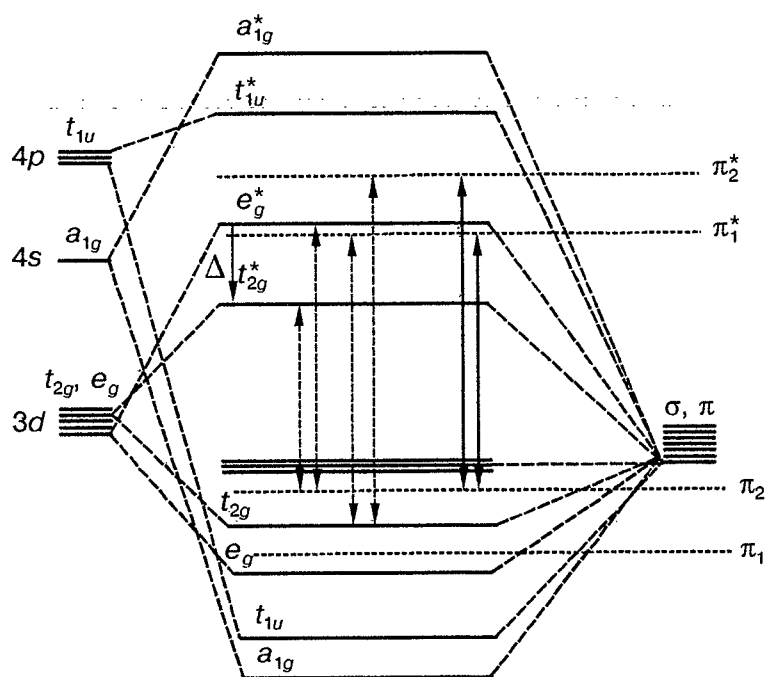


Рис. 3.72. Схема одноэлектронных молекулярных уровней октаэдрического комплекса (пунктирными горизонтальными линиями обозначены π -уровни лигандов, не принимающие участия в образовании связей с центральным атомом)

Разделение природы переходов на эти три группы справедливо в той мере, в какой уровни, принимающие участие в электронном переходе, являются уровнями только центрального атома (металла) или лиганда.

В приведенных данных о составе молекулярных орбиталей (см. табл. 3.19, 3.20) есть молекулярные уровни (МО), состоящие на 90 % и более из d -орбиталей металла или $\sigma(\pi)$ -орбиталей лигандов. Это дает основание для классификации рассматриваемых типов электронных переходов в электронных спектрах координационных соединений металлов. В пределах ионной модели строения координационных соединений, основанной на теории кристаллического поля, такая классификация является точной.

Электронные спектры поглощения комплексов чаще измеряются в растворах, но могут измеряться во всех агрегатных состояниях. Твердотельные образцы часто исследуются с помощью спектров диффузного отражения.

Каждая спектральная полоса характеризуется интегральной интенсивностью, пропорциональной площади полосы, интенсивностью в максимуме и полушириной — шириной полосы на середине ее высоты. Последний параметр имеет точный смысл только для симметричных полос. В общем случае (асимметричные полосы) спектр характеризуется большим числом параметров. Поскольку форма полосы определяется вероятностями франк-кондоновских электронно-колебательных (вибронных) переходов, то ее удобно характеризовать начальными (M_n'') и центральными моментами (M_n'') статистических распределений:

$$M_n'' = \int v^n \epsilon(v) dv;$$

$$M_n'' = \int (v_0 - v)^2 \epsilon(v) dv, n = 0, 1, 2, \dots,$$

где v_0 — частота полосы в максимуме; ϵ — коэффициент экстинкции.

Из приведенных формул моментов легко понять их смысл как параметров формы полосы: M_0'' численно равен площади полосы и определяет ее интегральную интенсивность; M_1'' — центр тяжести контура полосы, определяет положение ее максимума в шкале частот (при условии, что полоса симметрична); центральный момент M_2'' — среднеквадратичное отклонение точек контура полосы от положения ее максимума, характеризует ширину полосы. Гауссов контур $\Gamma(v)$ определяется двумя моментами: M_1'' и M_2'' ; первый характеризует положение максимума, а второй — ширину полосы:

$$\Gamma(v, v_0, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(v - v_0)^2}{2\sigma^2}\right),$$

где $v_0 = M_1''$; $\sigma = M_2''$.

Количественной мерой асимметрии спектральной полосы может быть величина $\gamma_1 = M_3'' / (M_2'')^3$. Для симметричных полос (в частности, имеющих гауссову форму) $\gamma_1 = 0$. Мерой крутизны контура является эксцесс: $\gamma_2 = [M_4'' / (M_2'')^4] - 3$,

равный нулю для гауссовой полосы; для контуров другой формы $\gamma_2 > 0$ при большей крутизне, $\gamma_2 < 0$ при меньшей крутизне.

Интенсивность полос (вероятность спектральных переходов) определяется *моментом перехода* (не путать с приведенными выше статистическими моментами):

$$M_{n,m} = \int \psi_n \hat{R} \psi_m d\nu,$$

где ψ_n, ψ_m — волновые функции основного и возбужденного состояний соответственно; $\hat{R}$ — оператор момента перехода.

При обычных, нелазерных методах возбуждения электронных спектров наблюдаются, как правило, электрические диполь-дипольные переходы, для которых оператор момента перехода имеет вид:

$$\hat{R} = \sum_i q_i r_i,$$

где q_i, r_i — заряды и радиус-векторы частиц системы соответственно.

Экспериментально интегральная интенсивность спектральных полос определяется как сила осциллятора:

$$f_{n,m} = \frac{1,15 \cdot 10^3 m_e c}{\pi^2 e N_A} \int \epsilon_{n,m}(\nu) d\nu,$$

где $\epsilon_{n,m}$ — коэффициент экстинкции соответствующего перехода; ν — частота; m_e, e — масса и заряд электрона соответственно; c — скорость света; N_A — число Авогадро.

В соответствии с этой формулой силу осциллятора можно вычислить как произведение площади полосы и константы. Сила осциллятора изменяется в пределах 1...0.

Силу осциллятора можно также вычислить теоретически по формуле

$$f_{n,m} = 2m_e \nu / (3he^2) |M_{n,m}|^2.$$

В некоторых случаях и не вычисляя, можно определить, что момент перехода равен нулю или близок к нему. Существуют правила отбора, суммированные в табл. 3.29.

Таблица 3.29. Порядки величин сил осцилляторов и коэффициентов экстинкции для разных типов электронных переходов

Типы электронных переходов	Сила осциллятора	Экстинкция
Разрешенные электрические диполь-дипольные (э.д.п.)	1...10 ⁻²	10 ⁵ ...10 ³
Запрещенные по четности э.д.п.	10 ⁻⁴ ...10 ⁻⁵	10 ³ ...10
Магнитные диполь-дипольные	10 ⁻⁶	1
Электрические квадрупольные	10 ⁻⁷	10 ⁻¹
Интеркомбинационные э.д.п. (с изменением мультиплетности)	10 ⁻⁶ ...10 ⁻⁷	1...0,1

Теория групп позволяет по симметрии волновых функций основного и возбужденного состояний и симметрии оператора момента перехода определить запрещенные переходы без решения уравнения Шредингера. Для этого находят неприводимые представления группы симметрии соединения и вычисляют представления, являющиеся прямым произведением трех представлений (Γ), функций в основном и возбужденном состояниях ($\Gamma_{\text{осн}}$, $\Gamma_{\text{возб}}$) и компонент x , y , z диполь-дипольного момента перехода: $\Gamma_{\text{осн}}\Gamma_{\text{возб}}\Gamma_x$; $\Gamma_{\text{осн}}\Gamma_{\text{возб}}\Gamma_y$; $\Gamma_{\text{осн}}\Gamma_{\text{возб}}\Gamma_z$. Если такие произведения содержат полносимметричное представление, то матричный элемент момента перехода не равен нулю, т. е. переход не запрещенный. В противном случае матричный элемент момента равен нулю и переход является запрещенным по симметрии.

Рассмотрим, в качестве примера, разрешенность диполь-дипольных переходов в тетрагональных комплексах (D_{4h}) состава MX_6 с диаграммой уровней, изображенной на рис. 3.43, *а*. С учетом симметрии компонентов оператора перехода (x , $y - E_u$, $z - A_{2u}$) произведения неприводимых представлений для нижайшего по энергии перехода $A_{1g} - B_{2g}$ равны:

$$A_{1g} \cdot B_{2g} \cdot E_u = E_u; \quad A_{1g} \cdot B_{2g} \cdot A_{2u} = B_{1u}.$$

Произведения не содержат полносимметричного представления. Значит моменты переходов как в плоскости xu , так перпендикулярной к ней равны нулю, и являются запрещенными. Рассмотренные переходы запрещены как электрические диполь-дипольные, но они могут проявиться в спектрах как электронно-колебательные. Возможность таких переходов анализируется аналогично с учетом симметрии колебаний, которые могут быть связаны с электронным переходом. Например, возбуждение одновременно с рассматриваемым электронным переходом колебаний с симметрией E_u изменяет общую симметрию вибронного состояния:

- для компонентов x , y

$$E_u \cdot E_u = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g};$$

- для z

$$B_{1u} \cdot E_u = E_g.$$

Как видим, среди компонентов первого произведения есть полносимметричное представление A_{1g} , а во втором — нет. Таким образом, вибронный переход в плоскости xu не запрещен и может наблюдаться.

Итак, отметим, что для электронных диполь-дипольных переходов в комплексах, имеющих центр инверсии, переходы между электронными состояниями с одинаковой четностью являются запрещенными. Такой запрет действует на $d-d$ - и $f-f$ -переходы в комплексах переходных металлов. Интенсивность этих полос, однако, не нулевая, так как запрет частично снимается за счет смешивания с нечетными колебаниями. Поэтому эти переходы характеризуются малоинтенсивными полосами (см. табл. 3.29).

Рассмотрим несколько примеров интерпретации полос в электронных спектрах комплексов, обусловленных $d-d$ -переходами (см. также разд. 3.4.2). Исходя из обобщенной в приближении МО ЛКАО диаграммы электронных уровней, $d-d$ -переходам соответствует возбуждение $t_{2g} \rightarrow e_g^*$ (см. рис. 3.72).

Спектры поглощения комплекса Cr(III) с тетрагональной симметрией (D_{4h}), приведены на рис. 3.73, а. Основной терм конфигурации $d^3 - {}^4F$ — расщепляется в октаэдрическом поле на три уровня: ${}^4A_{2g}$, ${}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g}$ (см. табл. 3.8), что обусловливает наличие двух полос в электронных спектрах октаэдрических комплексов (${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ и ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$). В тетрагональном поле ${}^4F$ расщепляется на 5 уровней. Четыре перехода с основного уровня ${}^4A_{2g}$ на ${}^4E_g^a$, ${}^4E_{2g}$, ${}^4E_g^b$ и ${}^4A_{2g}$ в порядке возрастания энергии перехода показаны на рис. 3.73, а вертикальными линиями. Положения максимумов полос, соответствующих отдельным переходам, определены с помощью разложения спектрального контура на четыре контура гауссовой формы.

Диаграмма зависимости величин расщепления от силы кристаллического поля и межэлектронного взаимодействия, или диаграмма Танабе—Сугано (рис. 3.73, б), дает возможность оценить энергии $d-d$ -переходов.

Спектры поглощения акваиона Mn(II) и кристаллического MnF_2 и диаграмма Танабе—Сугано для атомных термов Mn^{2+} (d^5 , основной терм ${}^6S$) приведены на рис. 3.74. Терм ${}^6S$ не расщепляется в кристаллических полях, поэтому возможны лишь спектральные переходы с изменением мультиплетности. Поскольку такие переходы запрещены, интенсивность спектральных полос комплексов Mn(II) мала (табл. 3.30).

Таблица 3.30. Характеристика полос $d-d$ -переходов в электронных спектрах октаэдрических координационных соединений переходных металлов IV периода по симметрии переходов

d^n	Ионы	Интерпретация $d-d$ -переходов		Количество полос
d^1	$\text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+}$	${}^2T_2$	${}^2E$	1
d^2	V^{3+}	${}^3T_1(t^2)$	${}^3T_2(t^1e^1); {}^3T_1(P)(t^1e^1); A_2(e^2)^*$	2
d^3	Cr^{3+}	${}^4A_2(t^3)$	${}^4T_2(t^2e^1); {}^4T_1(t^2e^1); {}^4T_1(t^2e^1)$	3
d^4	$\text{Mn}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$	${}^5E$	${}^5T_2$	1
d^5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$[{}^6S] {}^6A_1(t^3e^2)$	$[{}^4G]; {}^4T_1; {}^4T_2; {}^4A_1; {}^4E;$ $[{}^4D]; {}^4T_2; {}^4E;$ $[{}^4P]; {}^4T_1;$ $[{}^4F]; {}^4A_2; {}^4T_1$	9**
d^6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	${}^5T_2$ ${}^1A_1$	${}^5E$ ${}^1T_1; {}^1T_2; {}^1T_2(P)$	1 3
d^7	Co^{2+}	${}^4T_1$	${}^4T_2; {}^4T_1(P); {}^4A_2$	3
d^8	Ni^{2+}	${}^3A_2$	${}^3T_2; {}^3T_1; {}^3T_1(P)$	3
d^9	Cu^{2+}	${}^2E_2$	${}^2T_2$	1

* Двухэлектронные переходы (малоинтенсивные).

** Очень малоинтенсивные полосы.

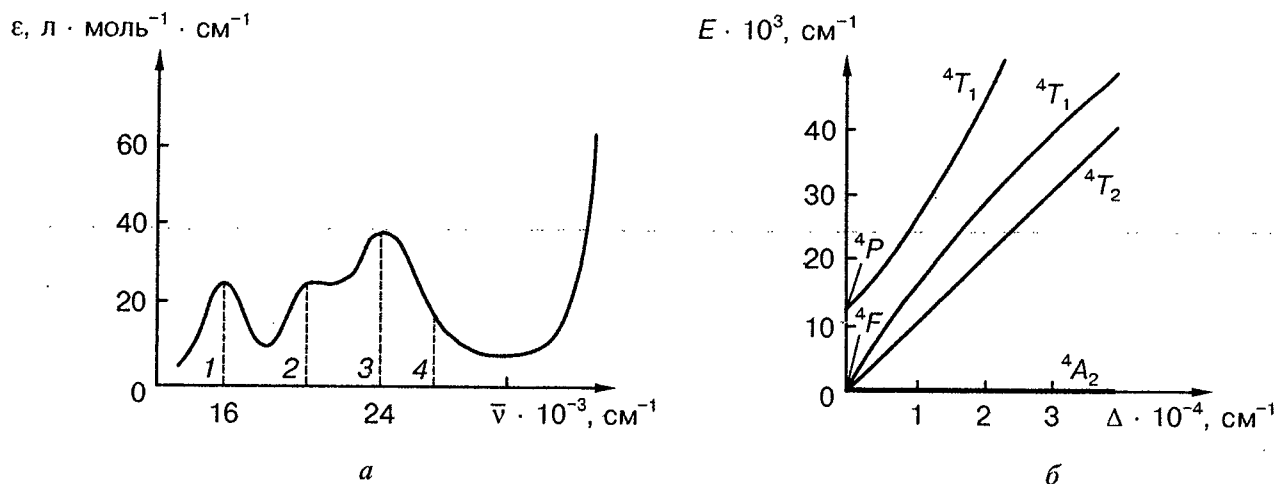


Рис. 3.73. Спектр поглощения *транс*- $[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ (а); диаграмма Танабе—Сугано (б) (для упрощения показано расщепление только кваттетных термов)

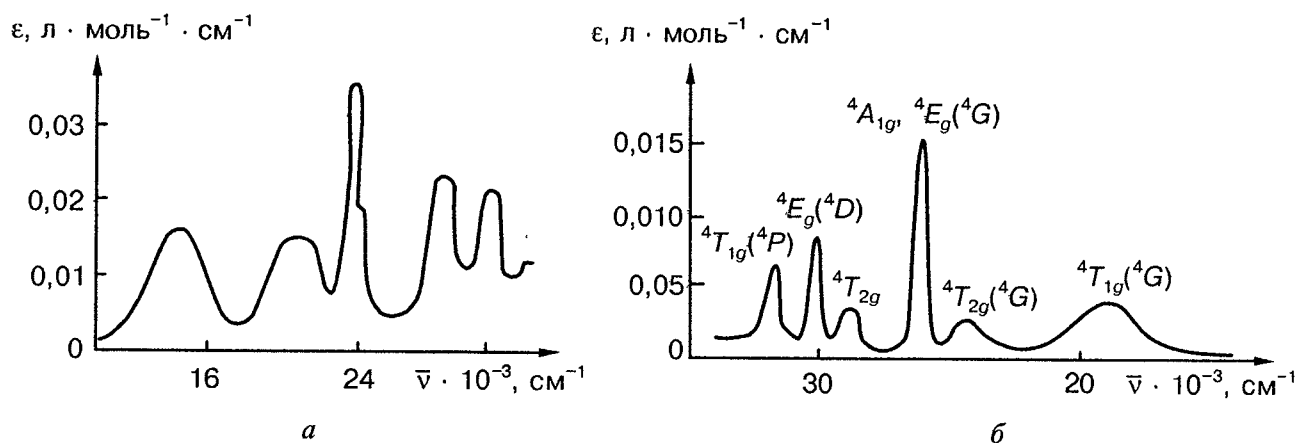


Рис. 3.74. Спектры поглощения водного раствора MnCl_2 (а) и кристаллического MnF_2 (б); диаграмма Танабе—Сугано (в)

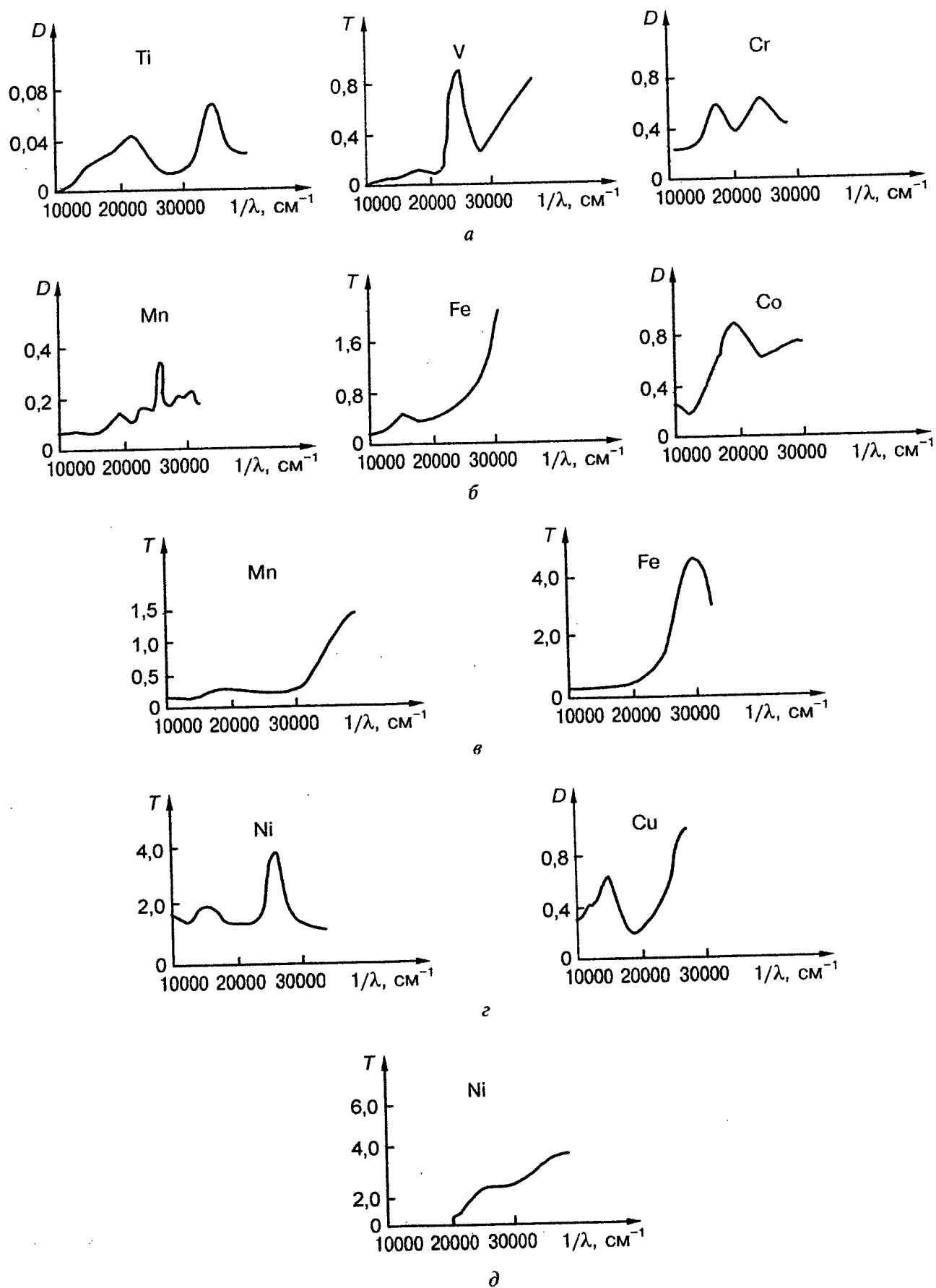


Рис. 3.75. Спектры поглощения кристаллических оксидов металлов:
a, *б*, *г* — степень окисления (+3); *б*, *г* — степень окисления (+2)

Другое отличие этих полос в сравнении с полосами $d-d$ -переходов, в которых мультиплетность сохраняется, — значительно меньшая ширина. Отметим также, что в спектрах кристаллов наблюдаются более узкие полосы, чем в спектрах растворов.

Общий вид электронных спектров вернеровских комплексов $3d$ -переходных металлов с координационным числом 6 и симметрией, близкой к октаэдрической, приведен на рис. 3.75.

Спектры, обусловленные $f-f$ -переходами в комплексах лантаноидов, во многом отличаются от спектров переходных металлов:

- спектры соединений лантаноидов, хотя и содержат полосы, соответствующие электронным $f-f$ -переходам, но эти полосы узкие и больше напоминают линейчатые атомные спектры. Это обусловлено тем, что $4f$ -орбитали — глубинные, и поэтому значительно меньше участвуют в образовании молекулярных орбиталей с орбиталями лигандов, чем $3d$ -орбитали атомов переходных элементов;

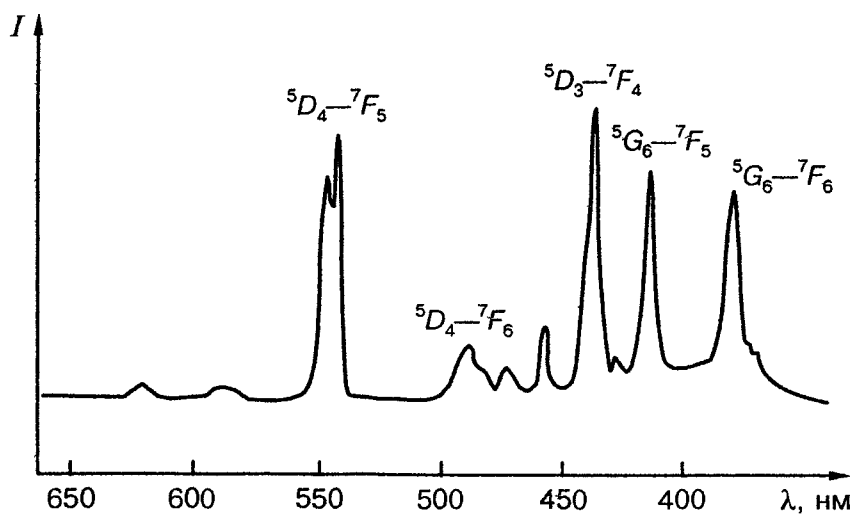


Рис. 3.76. Спектр флуоресценции $TbCl_3$ в газовой фазе ($T = 535\text{ K}$)

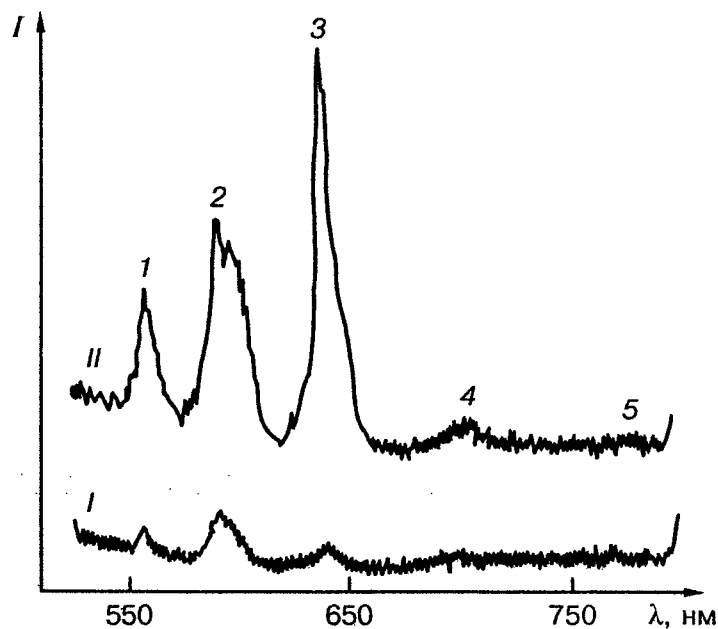


Рис. 3.77. Спектры флуоресценции:

I — акваионов $Sm(III)$; II — карбонатного комплекса $[Sm(CO_3)_4]^{5-}$ (максимумам соответствуют переходы $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ (1); $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ (2); $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (3); $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ (4); $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (5))

- глубинное расположение f -орбиталей обуславливает также сравнительно слабое действие кристаллического поля. В соединениях лантаноидов реализуется лишь слабое поле, а расщепление ионных термов определяется как спин-орбитальным, так и межэлектронным электростатическим взаимодействиями;
- взаимодействие f -электронов создает очень много состояний (уровней энергии). Например, конфигурация f^7 образует 327 уровней $E_{S, L, J}$ с разными значениями J , что обуславливает сложность (многополосность) спектров комплексов лантаноидов. Еще более сложны спектры актиноидов. Большая экранированность f -орбиталей (в сравнении с d -орбиталями) обуславливает еще одну особенность спектральных свойств комплексов лантаноидов — способность флуоресцировать. Примеры спектров флуоресценции комплексов лантаноидов в водных растворах и в газовой фазе приведены на рис. 3.76—3.78.

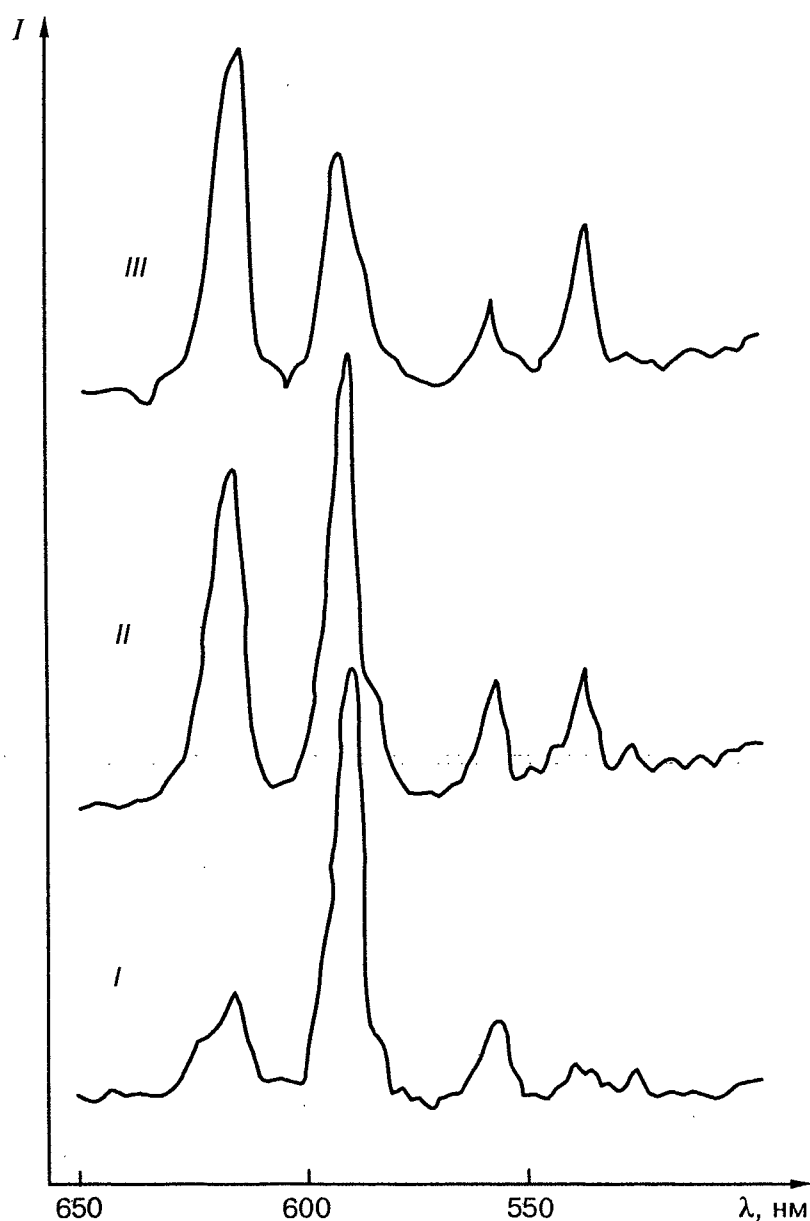


Рис. 3.78. Спектры флуоресценции Eu^{3+} :

I — 0,011 *M* водный раствор соли $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$; *II* — раствор *I* + 3 *M* раствор KNO_3 ;
III — раствор *I* + 3 *M* раствор KNCS

Комплексообразование влияет на спектры флуоресценции, что позволяет использовать их для исследования комплексообразования.

Полосы переноса заряда. Окраска координационных соединений переходных металлов часто обусловлена полосами переноса заряда, переходом электронов с орбиталей лигандов на металл или наоборот — с металла на лиганд. Например, желтое окрашивание ионов VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , фиолетовый цвет MnO_4^- , интенсивное окрашивание β -дикетонатов, фенолятов, салицилатов Fe(III), Ti(IV) Nb(V), красный цвет тиоцианатных комплексов Fe(III), Mo(V), желтый или коричневый цвет многих бромидов и иодидов переходных и непереходных металлов $\text{M(II)} = \text{Sn, Pb, Cd, Hg, Ni}$; $\text{M(III)} = \text{Sb, Bi, Fe}$; $\text{M(IV)} = \text{Sn, Ti}$ и др. обусловлено полосами переноса заряда. Для таких переходов экстинкция, как правило, — величина порядка 10^3 .

Для интерпретации полос переноса заряда воспользуемся обобщенной диаграммой молекулярных орбиталей октаэдрических комплексов (см. рис. 3.72). Штриховыми стрелками на этом рисунке показаны переходы с переносом заряда между t_{2g} , t_{2g}^* -орбиталями комплекса, являющиеся в значительной мере d_π -орбиталями центрального атома и π , π^* -орбиталями лиганда. Направление переноса, т. е. $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ или $\pi \rightarrow t_{2g}^*$, для разных комплексов может быть разным.

Экспериментально полученные значения энергий самого длинноволнового спектрального перехода комплексов Fe(III) и Ti(IV) с ароматическими оксикислотами, оксиальдегидами и фенолами приведены в табл. 3.31. Интенсивное окрашивание этих комплексов часто используется для аналитического определения Fe(III) и Ti(IV).

Таблица 3.31. Экспериментальные значения энергий спектральных переходов E_S комплексов Fe(III) и Ti(IV) и рассчитанные энергии ϵ_π ВЗМО лигандов

Лиганд	ϵ_π , эВ	E_S , эВ	
		Fe(III)	Ti(IV)
Салициловая кислота	−9,9	2,34	3,02
2-Гидрокси-3-нафтойная кислота	−9,2	2,10	2,61
1-Гидрокси-2-нафтойная кислота	−9,0	2,0	2,50
2-Гидрокси-1-нафтовый альдегид	−9,3	2,29	2,48
Пирокатехин	−9,3	1,70	—
Хромотроповая кислота	−7,9	1,61	—

Для комплексов Fe(III) и Ti(IV) наблюдаются линейные зависимости $E_S(\epsilon_\pi)$ с коэффициентами корреляции 0,95 и 0,90 соответственно (рис. 3.79). Окрашивание этих комплексов обусловлено переносом электрона с лиганда на металл.

Экспериментальные энергии спектральных переходов комплексов Fe(II) с α -дииминовыми лигандами (2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином и их аналогами) и рассчитанные квантовохимически в π -приближении энергии нижних

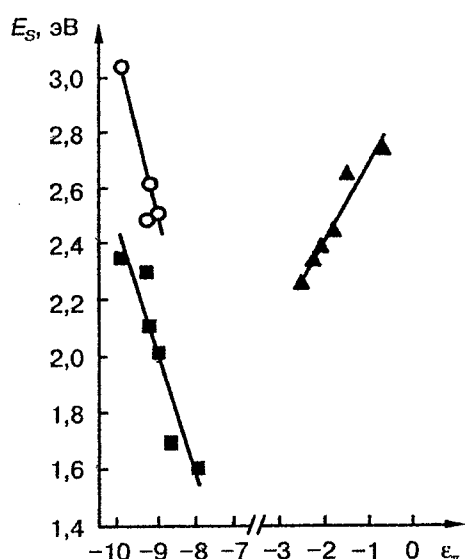


Рис. 3.79. Корреляционные зависимости энергий спектральных переходов с переносом заряда от энергий граничных π -орбиталей лигандов для комплексов:

Fe(III) с оксиглигандами (■); Ti(IV) с оксиглигандами (○); Fe(II) с α -дииминами (▲)

вакантных π^* -молекулярных орбиталей лигандов приведены в табл. 3.32. Окрашивание этих комплексов обусловлено переносом электрона с центрального атома на лиганд. Энергии переходов E_S также линейно зависят от ϵ_π с коэффициентом корреляции 0,9 (см. рис. 3.79).

Таблица 3.32. Экспериментальные значения энергий спектральных переходов E_S комплексов Fe(II) и вычисленные энергии ϵ_π НВМО лигандов, эВ

Лиганд	ϵ_π , эВ	E_S , эВ
2-Пиридил-N-метилальдимин	-2,53	2,25
2-Батофенантролин	-2,22	2,33
2,2'-Бипиридин	-2,15	2,37
1,10-Фенантролин	-1,88	2,43
2,4-Диамино-6-пиридил-1,3,5-триазин	-0,75	2,72
2,4-Диамино-6-(4-фенил)пиридил-1,3,5-триазин	-1,57	2,64

Спектры поглощения растворов пентаамингалогенокобальт(III)-комплексов показаны на рис. 3.80, а интерпретация полос $d-d$ -переходов приведена в табл. 3.33. Из-за неполного разделения полос в спектрах положения максимумов полос их интенсивность не удается определить с высокой точностью. Однако интерпретацию полос как $d-d$ -переходов или переноса заряда можно сделать уверенно из-за различающихся на два порядка их интенсив-

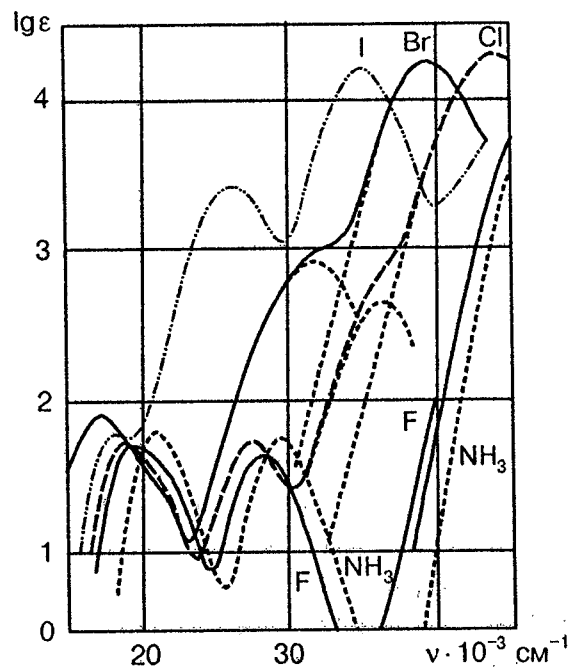


Рис. 3.80. Электронные спектры поглощения комплексов $[\text{CoHal}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

ностей. Для сравнения пунктиром показан спектр гексааминового комплекса. Спектры водных растворов этих комплексов обусловлены как $d-d$ -переходами, так и переносом заряда с несвязывающих орбиталей лиганда-галогена на НСМО комплексов, являющуюся в значительной мере орбиталью центрального атома.

Таблица 3.33. Положение максимумов полос ν и их интенсивность $\lg \epsilon$ в спектрах поглощения водных растворов пентаамингалогенидов Cr(III) и Co(III)

Комплекс	$\nu \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1} (\lg \epsilon)$				
	$d-d$ -переходы			Полосы переноса заряда	
	$^1A_1-^1T_2$	$^1A_1-^1T_1$	$^1A_1-^1T_2(P)$		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]^{2+}$	17,25 (1,90)			26,11 (3,43)	34,93 (4,22)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$	18,23 (1,77)	21,47 (1,09)	—	31,80 (2,91)	39,45 (4,27)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	18,72 (1,71)	21,35 (1,08)	27,50 (1,72)	36,50 (2,65)	43,96 (4,31)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$	19,45 (1,70)	21,95 (1,15)	28,27 (1,63)		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	21,05 (1,78)	—	29,50 (1,74)		
	$^4A_2-^4T_2$	$^4A_2-^4T_1$	$^4A_2-^4T_1(P)$		
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{I}]^{2+}$	18,50 (1,73)	21,25 (1,40)		34,40 (3,60)	
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$	19,05 (1,58)	21,77 (1,07)	26,49 (1,66)		
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	19,40 (1,58)	22,10 (0,90)	26,60 (1,64)		
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	21,55 (1,62)		28,49 (1,57)		

При интерпретации полос $d-d$ -переходов следует учитывать: термы основных состояний Cr^{3+} и Co^{3+} — $^4A_2$ и $^1A_1$ соответственно. В комплексах кобальта реализуется сильное поле, а комплексах хрома — слабое.

К.К. Йоргенсен провел интерпретацию спектральных полос в спектрах поглощения гексабромидов и иодидов переходных металлов пятого и шестого периодов. Положение уровней анализировалось с учетом релятивистских эффектов, очень существенных для этих соединений. Идентифицированы четыре нижайших по энергии перехода, являющихся, согласно К.К. Йоргенсену, переходами с групповых π -орбиталей лигандов на свободные d -орбитали металлов (табл. 3.34).

Таблица 3.34. Положения максимумов полос переноса заряда в гексагалогенидных комплексах переходных металлов IV, V и VI периодов*

Комплекс	Электронная конфигурация	$\nu \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1}$			
		$\Gamma_{8g}-t_{2g}$	${}^a\Gamma_{8u}-t_{2g}$	$\Gamma_{7u}-t_{2g}$	${}^b\Gamma_{8u}-t_{2g}$
TiBr_6^{2-}	$3d^0$	17,7	21,7	24,9	27
NbBr_6^-	$4d^0$	21,5	23,8	26,7	29,0
OsBr_6^{2-}	$5d^4$	17,3	18,85 19,55 20,3	22,0	23,75 25,1
OsI_6^{2-}	$5d^4$	9,35	11,6 12,4	14,55 15,3	18,2 18,6
RuBr_6^{3-}	$4d^5$	19,3	21,3 22,5 23,0	25,2	27,2
OsBr_6^{3-}	$5d^5$	21,5	25,6 27,4 28,2	28,8	31,0 32,0
OsBr_6^{3-}	$5d^5$	16,5	18,4 19,15	21,75 22,6	25,0 25,6
IrBr_6^{3-}	$5d^5$	11,5	13,3 14,05 14,6	16,65	18,15 18,7

* Названия переходов даны в обозначениях Р. Малликена.

Внутрилигандные переходы проявляются в спектрах координационных соединений лигандами-красителями или лигандами, имеющими систему сопряженных двойных связей.

Для окраски разных материалов еще с IX в. используют координационные соединения металлов Cr(III) и Cu(II) с азокрасителями.

Одноэлектронные уровни, обуславливающие внутрилигандные переходы, как правило $\pi-\pi^*$ -переходы, показаны на рис. 3.72 сплошными двунаправленными стрелками. Общая особенность спектров, обусловленных внутрилигандными переходами, — это более слабая зависимость от типа металла в сравнении со спектрами, обусловленными $d-d$ -переходами или переносом заряда. Например, положение максимума самой длинноволновой полосы в спектрах поглощения комплексов большинства металлов (Mn(II) , Ni(II) , Zn(II) , Cu(II) , Al(III) , Fe(III) и др.) с 4-(2-пиридилазо)резорцином изменяется в узком диапазоне длин волн 530...550 нм. Эта полоса обусловлена внутрилигандным $\pi-\pi^*$ -переходом, на который природа центрального атома влияет сравнительно слабо.

В то же время, длина волны и интенсивность полос переноса заряда непосредственно зависят от энергий уровней центрального атома. Поэтому, например, спектры иодидов Zn(II) и Hg(II) существенно различаются. Известно также довольно

специфичное окрашивание тиоцианатных комплексов Fe(III) и Mo(V); в аналитической химии для определения Ti(IV) используют его окрашенный в желтый цвет комплекс с пероксидом водорода. Окраска перманганат- и хромат(бихромат)-ионов, специфическое окрашивание комплекса иода с крахмалом — все это примеры использования спектров переносом заряда для идентификации комплексов.

γ-Резонансные спектры координационных соединений

В 1958 г. Р. Мессбауэр открыл резонансное поглощение и излучение γ-квантов ядрами атомов в твердых телах без потери ядрами части энергии на отдачу. Это явление получило название *эффект Мессбауэра*, а автору за это открытие в 1961 г. была присуждена Нобелевская премия.

Остановимся на основных параметрах γ-резонансной спектроскопии и рассмотрим несколько примеров ее применения для исследования строения координационных соединений. Эффект Мессбауэра наблюдается только в твердых телах. Сегодня он обнаружен в более чем в ста нуклидах 44 элементов.

Основными параметрами γ-резонансной спектроскопии являются: вероятность эффекта Мессбауэра, энергетический сдвиг спектра, квадрупольное расщепление в магнитном поле.

Вероятность эффекта Мессбауэра определяет интенсивность полосы в γ-резонансном спектре:

$$f = \exp\left[-(4\pi^2\chi^2/\lambda^2)\right],$$

где χ^2 — средний квадрат смещения ядер с положения равновесия в твердотельных колебаниях в направлении пучка γ-квантов; λ — длина волны γ-кванта.

С уменьшением длины волны γ-кванта вероятность *эффекта Мессбауэра* уменьшается. Эффект Мессбауэра уменьшается с уменьшением порядкового номера элемента, поскольку при этом сильно возрастает энергия первого возбужденного состояния ядра. Поэтому на ядрах легких элементов, например С, N, O, эффект Мессбауэра не наблюдается. Он также уменьшается с ростом квадрата смещения ядра из положения равновесия $\{\chi^2\}$. Эти смещения растут с ростом температуры, что приводит к уменьшению вероятности эффекта Мессбауэра, интенсивности полос в γ-резонансных спектрах.

Исследование зависимости $f(T)$ дает возможность определять координационные числа.

Энергетический сдвиг спектра излучения относительно спектра поглощения состоит из двух компонент: *температурного* сдвига (δ_T) и *изомерного* (химического) сдвига (δ). Температурный сдвиг определяется релятивистским изменением массы ядер, излучающих или поглощающих γ-кванты. Вклад этой компоненты в величину энергетического сдвига мал и маскируется температурно-независимым изомерным сдвигом.

Величины δ определяются по отношению к определенному стандарту, выбираемому так, чтобы он был стабильным и имел простой спектр. Например, при изучении γ-резонансной спектроскопии соединений ^{55}Fe как стандарт часто выбирают нитропруссид натрия $\text{Na}_2[^{55}\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при изучении соединений ^{119}Sn — $^{119}\text{SnO}_2$.

Значения химического сдвига можно связать с эффективным зарядом атома в соединении. Используя экспериментальные химические сдвиги на ядрах ^{119}Sn , И.Б. Берсукер с сотрудниками рассчитали эффективные заряды центрального атома в галогенидах олова: SnI_4 (+0,05), SnBr_4 (+0,15); SnCl_4 (+0,22).

Квадрупольное расщепление возникает вследствие взаимодействия квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля, создаваемым электронами атома и кристаллической решеткой. Расщепление возникает, если спин ядра $> 1/2$.

Квадрупольное расщепление можно определить из экспериментальных спектров. По количеству компонентов и величине расщепления судят о симметрии и силе поля лигандов.

Расщепление в магнитном поле возникает из-за магнитного дипольного взаимодействия магнитного момента ядра с магнитным полем, создаваемым электронами атома, и наблюдается, как правило, в магнитоупорядоченных веществах. Количество компонентов расщепления определяется спином ядра и правилами отбора.

γ -Резонансная спектроскопия в магнитном поле используется для изучения спиновой структуры (высокоспиновые, низкоспиновые) и магнитных свойств веществ. Измерение спектров Мессбауэра при разных напряженностях магнитного поля позволяет экспериментально определить параметры спин-гамильтониана:

$$\hat{H} = H_{\text{кп}} + H_3 + H_{\text{дд}} + H_{\text{обм}} + H_{\text{ст}} + H_{\text{кв}},$$

где составляющие характеризуют вклад разных взаимодействий в энергию системы: $H_{\text{кп}}$ — действие кристаллического поля; H_3 — эффект Зеемана; $H_{\text{дд}}$ — магнитные дипольные взаимодействия мессбауэровского иона с соседними ионами Fe(III) и лигандами; $H_{\text{обм}}$ — обменное взаимодействие с соседними ионами; $H_{\text{ст}}$ — магнитное сверхтонкое взаимодействие; $H_{\text{кв}}$ — ядерное квадрупольное взаимодействие.

Рассмотрим несколько примеров. Были изучены спектры γ -резонансной спектроскопии замороженных экстрактов комплексов железа $[\text{FeX}_4]^-$, где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , SCN^- , приготовленных экстракцией диэтиловым эфиром водных растворов с концентрацией $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,03...0,1 моль/л, HCl и HBr — 6 моль/л, NH_4SCN — 0,5 моль/л. Спектры измеряли при температуре 5 К в магнитных полях с разной напряженностью.

Вид мессбауэровских спектров тиоцианатных комплексов железа приведен на рис. 3.81, а, мессбауэровские спектры замороженных водных растворов с разными соотношениями концентраций $\text{Fe}(\text{III}) : \text{HCl} : \text{HNO}_3$ — на рис. 3.81, б. Измеренные параметры спектров и некоторые рассчитанные параметры спин-гамильтониана сведены в табл. 3.35.

Таблица 3.35. Рассчитанные параметры спин-гамильтониана для тетрагалогенидных и тетраизотиоцианатных комплексов железа(III)*

Лиганд	B_0 , Тл	Изомерный сдвиг, мм/с	Константа квадрупольного взаимодействия, мм/с	Параметры кристаллического поля		
				D , см^{-1}	$\Delta\lambda$	a , см^{-1}
Cl^-	48,2	0,35	0,0	0,041	0,20	0,0041
Br^-	43,7	0,37	0,0	0,160	0,19	0,0026
SCN^-	56,8	0,55	-0,6	-0,270	0,12	0,0000

* Изомерный сдвиг определялся относительно металлического железа.

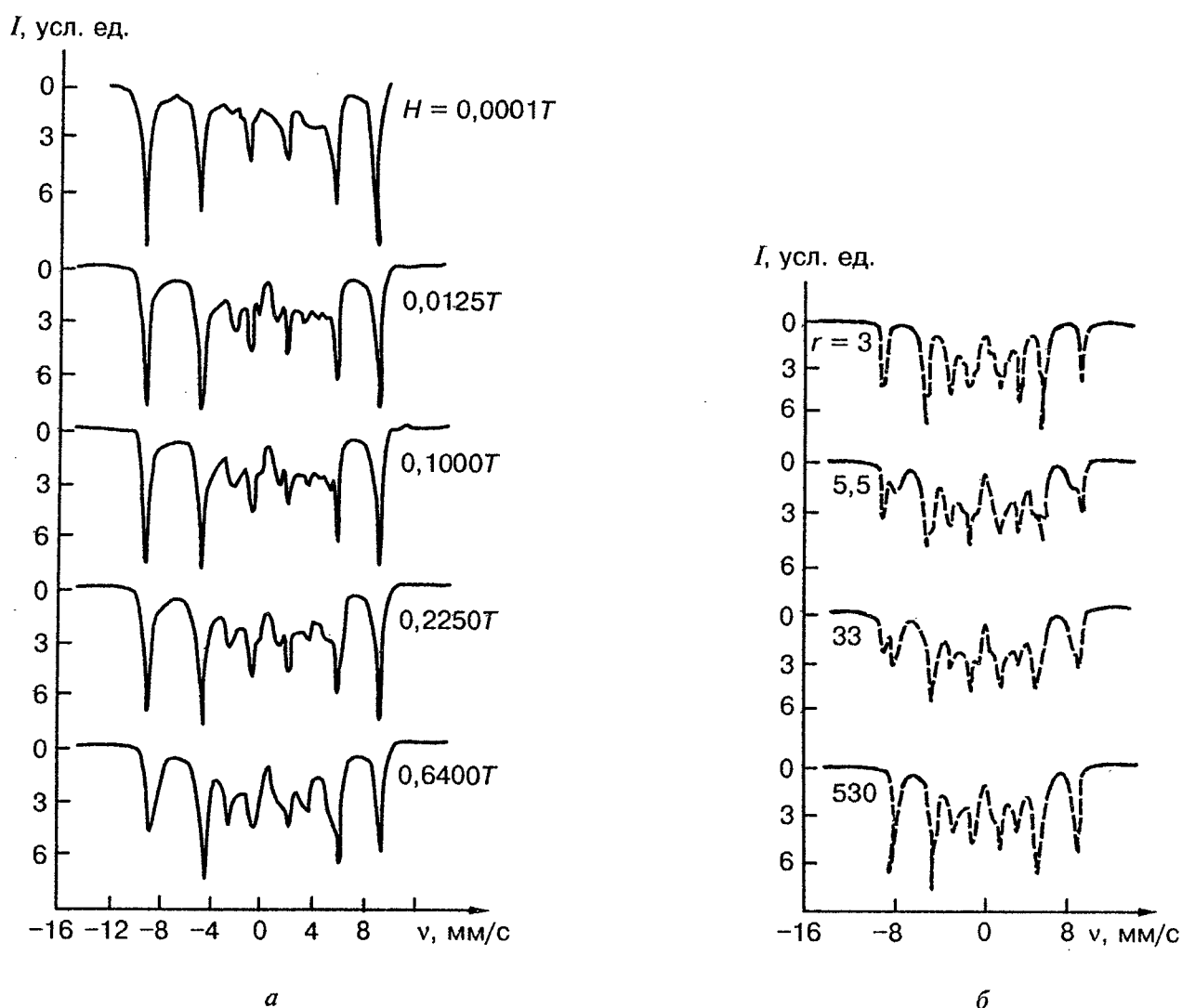
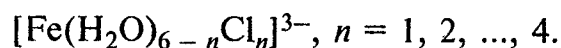


Рис. 3.81. Мессбауэровские спектры замороженных водных растворов:

a — тиоцианатных комплексов железа(III) при разных напряженностях магнитного поля ($T = 5$ K); *б* — хлоридных комплексов железа(III) ($r = [\text{Cl}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$; магнитная индукция $B_0 = 0,620$ Тл)

Кислотность растворов поддерживалась постоянной (7 моль/л). Концентрация железа была 0,03 или 0,02 моль/л. Соотношение общих концентраций железа и хлорид-иона $r = [\text{Cl}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$, изменялась от 3 до 530. В таких условиях допускалось образование разных аквахлоридных комплексов железа:



Спектры измерялись при температуре 5 K и нескольких напряженностях внешнего магнитного поля. В спектрах хорошо проявляется сверхтонкое взаимодействие, из чего сделан вывод, что соединения в растворе мономерные. Из приведенных спектров можно так же сделать вывод, что, кроме гексааквакомплекса ($n = 0$), в заданных условиях в растворах существуют комплексы с $n = 1, 2, 3$. Рассчитанные параметры спин-гамильтониана приведены в табл. 3.36.

Таблица 3.36. Параметры мессбауэровских спектров аквахлоридных комплексов железа(III)

Комплекс	B_0 , Тл	Изомерный сдвиг, мм/с	Константа квадруполь- ного взаимо- действия, мм/с	Параметры кристаллического поля		
				D , см ⁻¹	$\Delta\lambda$	a , см ⁻¹
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	58,5	0,50	0,00	0,10	0,20	0,017
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$	58,1	0,52	-0,20	0,50	0,00	0,000
<i>цис</i> - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$	55,0	0,53	0,18	-0,60	0,07	0,000
<i>транс</i> - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$	55,0	0,53	-0,28	0,90	0,00	0,000
<i>цис-цис</i> - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$	53,7	0,55	-0,20	0,20	0,45	0,000
<i>транс-транс</i> - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$	53,7	0,55	0,10	0,10	0,01	0,020

Магниторезонансные спектры координационных соединений

Влияние внешнего магнитного поля (эффект Зеемана) и внутренних магнитных и электростатических взаимодействий на систему энергетических уровней парамагнитных комплексов переходных металлов, а также схема теоретического расчета магнитных взаимодействий рассмотрены выше. Методы магниторезонансной спектроскопии позволяют экспериментально исследовать систему уровней парамагнитных комплексов, обусловленную магнитными взаимодействиями.

Таким образом, дополняя данные электронной спектроскопии, магниторезонансная спектроскопия позволяет получить более полную картину электронного строения комплексов. Для общего анализа системы уровней обычно используют метод спин-гамильтониана, параметры (матричные элементы) которого можно рассчитать, например, в приближении теории кристаллического поля или МО ЛКАО, а также определить экспериментально из спектров ЭПР и ЯМР.

Во внешнем магнитном поле магнитные моменты электронов и ядер ориентируются в направлении поля так, что разные ориентации моментов становятся энергетически неэквивалентными. Ориентации моментов задаются их проекциями (квантовыми числами проекций M_H , H — вектор напряженности поля), имеющими значения M , $M - 1$, $M - 2$, ..., $-M$. Например, при $M = 3/2$ (система с тремя неспаренными электронами или ядро меди со спином $3/2$) M_H имеют значения $3/2$, $1/2$, $-1/2$, $-3/2$, которые в отсутствие магнитного поля энергетически эквивалентны. В магнитном поле четырехкратно вырожденный энергетический уровень такой системы расщепится на четыре уровня. Спектры парамагнитного резонанса возникают при переходах между уровнями с разными значениями проекции магнитного момента (спина).

Чем определяется вид спектра парамагнитного резонанса? Как и в любой спектроскопии, для ответа на этот вопрос нужно проанализировать:

- систему энергетических уровней, расстояние между которыми соответствует энергетическому диапазону парамагнитного резонанса;
- заселенность уровней; зеемановское расщепление может быть малым по сравнению с kT , и спин основного состояния не будет соответствовать одной ориентации магнитного момента иона во внешнем поле;

- время жизни соединения в возбужденном состоянии; время релаксации, определяемое в методе парамагнитного резонанса двумя параметрами — T_1 и T_2 ;
- величина магнитного дипольного момента перехода, количественно определяющего интегральную интенсивность спектральной полосы (разрешенность перехода).

При исследовании парамагнитного резонанса часто расстояние между энергетическими уровнями, соответствующих разным величинам проекции спина, сопоставимы с тепловой энергией kT . Таким образом, первый фактор, определяющий вероятность переходов (интенсивность спектральных полос), — относительная заселенность уровней в магнитном поле. При известной величине расщепления заселенность рассчитывают по формуле Больцмана. Другой фактор — время жизни системы в возбужденных энергетических состояниях, которое зависит от механизмов релаксации, превращения энергии возбуждения в тепловую энергию.

Скорость процессов релаксации описывают двумя параметрами: параметром *спин-спиновой релаксации* T_2 (временем *поперечной релаксации* T_{xy}) и параметром *спин-решеточной релаксации* T_1 (временем *продольной релаксации* T_z), описывающим скорость обмена энергией спиновой системы с внешней средой (решеткой). Параметры T имеют размерность времени, а обратные величины $1/T_1$ и $1/T_2$ являются мерой скорости релаксации.

Таким образом, форма полосы в спектрах парамагнитного резонанса определяется относительной заселенностью зеэмановских уровней и скоростью релаксационных процессов. Поскольку и заселенность уровней, и скорость релаксации связаны с составом и строением исследуемого вещества, информация о форме полосы используется как для идентификации химических форм веществ в растворах, так и для исследования их строения.

Важными параметрами спектров является также количество полос и их положения в шкале частот (энергий). Количество полос определяется количеством и заселенностью уровней и правилами отбора, а положение полос в шкале энергий — величиной расщепления спиновых мультиплетов в магнитных полях.

Спектры ЭПР на стандартных спектрометрах измеряются в X -диапазоне (частота СВЧ излучения $f \approx 9500$ МГц, длина волны $\lambda \approx 3$ см) или Q -диапазоне ($f \approx 35000$ МГц, $\lambda \approx 0,8$ см). Изменяя магнитное поле, достигают условий резонанса, при котором выполняется соотношение $h\nu = g\mu_B H$.

Спектры ЭПР координационных соединений можно измерять в разных агрегатных состояниях. Наиболее полную структурную информацию дают парамагнитные комплексы, содержащиеся в малых концентрациях в диамагнитных монокристаллических матрицах. Магнитное разбавление, т. е. замещение диамагнитных ионов парамагнитными в изоструктурных соединениях с концентрацией парамагнитных ионов $< 1\%$, дает возможность избавиться от обменного спин-спинового взаимодействия и получить узкие спектральные линии.

Большую информацию о строении и составе комплексов получили при изучении спектров ЭПР растворов. Спектроскопию ЭПР жидких растворов применяют также для исследования скоростей реакций комплексообразования.

Рассмотрим влияние соотношения величин электростатических и магнитных взаимодействий на вид спектров парамагнитного резонанса. Приве-

дем оценки энергий (см^{-1}) различных взаимодействий в переходных металлах IV периода: поле лигандов — 10000, спин-орбитальное взаимодействие — 100, спин-спиновое взаимодействие — 10, расщепление в магнитном поле — 1. Как увидим далее, даже небольшие изменения в соотношении этих величин могут существенно повлиять на вид спектра. Наиболее критичным является соотношение энергий межэлектронного взаимодействия в свободном ионе ($E_{e,e}$) и кристаллического поля ($E_{кр}$). На практике наблюдаются все три возможных соотношения: $E_{e,e} \gg E_{кр}$ (слабое поле), $E_{e,e} \approx E_{кр}$ (промежуточное поле), $E_{e,e} \ll E_{кр}$ (сильное поле), что зависит от степени окисления центрального иона, координационного числа и типа лигандов.

Поскольку из приведенных оценок энергий взаимодействий лишь энергия поля лигандов намного больше тепловой энергии (при комнатной температуре $kT = 200 \text{ см}^{-1}$), при анализе магнитных взаимодействий в первом приближении рассматривают лишь основной орбитальный уровень иона в комплексе.

Сначала рассмотрим спектры ЭПР монокристаллов, в которых проявляется больше деталей электронного и пространственного строения координационных соединений.

Проанализируем типовые спин-гамильтонианы для комплексов переходных металлов и примеры определения параметров спин-гамильтониана.

Типы магнитных взаимодействий в комплексах с тетрагональной (тригональной) симметрией поля лигандов, рассмотренные выше, можно записать с помощью спин-гамильтониана в следующем виде:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + \\ & + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + \\ & + P_{\parallel} \left[I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] - g' I_{\parallel} H_z I_z - g' I_{\perp} (H_x I_x + H_y I_y), \end{aligned}$$

где в первой строке описано зеемановское взаимодействие, во второй — тонкое и сверхтонкое, а в третьей — ядерные электрическое квадрупольное и магнитное зеемановские взаимодействия.

Однако не все представленные виды взаимодействий актуальны для комплексов с разными центральными атомами. Поэтому экспериментальные спектры ЭПР дают возможность определить актуальные взаимодействия и определить соответствующие параметры спин-гамильтониана: $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$, D , A , A , P , $g' I_{\parallel}$, $g' I_{\perp}$.

Анализ системы уровней центрального иона в магнитном поле существенно зависит от кратности орбитального вырождения основного состояния. Основными термами ионов с частично заполненными d -уровнями являются D или F за исключением d^5 , 10 , где основной терм — S . В зависимости от конфигурации иона и симметрии поля лигандов его основное состояние в комплексе может быть орбитально-невырожденным или вырожденным. В случае невырожденного терма важным является его происхождение из D или F термов.

Координационные соединения с орбитально-невырожденным основным состоянием. Ионы с конфигурациями d^3 , d^5 , d^8 в октаэдрическом поле имеют орбитально невырожденный основной терм (см. табл. 3.8). В тетрагональном поле к

этим конфигурациям добавляются d^4 и d^9 . В тетраэдрическом поле невырожденное орбитальное состояние имеют ионы с конфигурациями d^2 , d^7 , а при дополнительном тетрагональном искажении добавляется еще конфигурация d^2 . Важнейшая особенность орбитально невырожденного состояния — равенство нулю орбитального момента, эффект его «замораживания» т. е., магнитный момент таких комплексов обусловлен только суммарным спином центрального иона, и все эффекты, связанные со спин-орбитальным взаимодействием, в нулевом приближении не проявляются. Установлено, что при $S \geq 1$ спин-спиновое взаимодействие может привести к расщеплению основного терма в нулевом поле.

Рассмотрим ЭПР-спектры комплексов разных переходных металлов.

$3d^1$; основной терм иона — ${}^2D$. В тетрагонально искаженном тетраэдрическом (кубическом) поле, вытянутый тетраэдр, основное состояние $A_1 (d_{x^2-y^2})$, имеем: $g_{\parallel} = g_e$; $g_{\perp} = g_e - 6\lambda/\Delta$.

Для сжатого тетраэдра основное состояние $B_1 (d_{x^2-y^2})$ g -факторы определяются так: $g_{\parallel} = g_e - 8\lambda/\Delta$; $g_{\perp} = g_e - 2\lambda/\Delta$. При отсутствии тонких и сверхтонких взаимодействий в спектре ЭПР должно наблюдаться две полосы с частотами:

$$h\nu_1 = g_{\parallel}\mu_B H; \quad h\nu_2 = g_{\perp}\mu_B H.$$

Значения g -факторов, определенные из экспериментальных спектров ЭПР Cr(V) (монокристаллы $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$, легированные CrO_4^{3-}), равны: $g_{\parallel} = 1,9936$; $g_{\perp} = 1,9498$. Поскольку для Cr(V) $\lambda > 0$, экспериментальные данные, как видим, соответствуют конфигурации вытянутого тетраэдра.

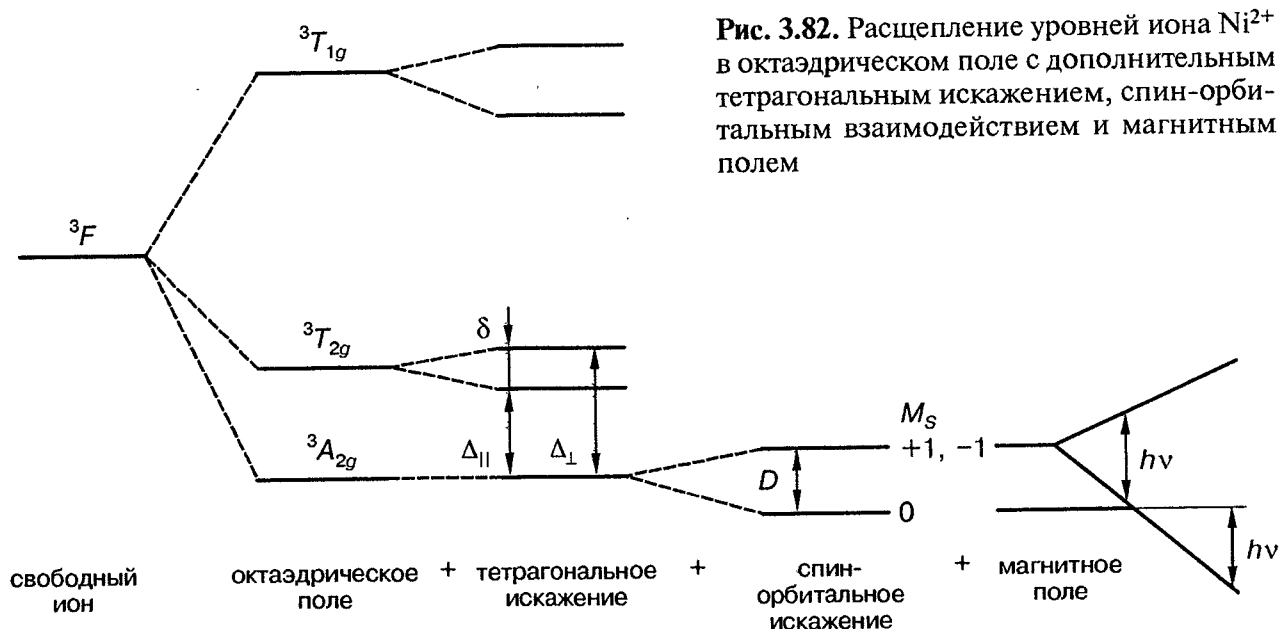
$3d^9$, $3d^7$ (низкоспиновый); основной терм иона — ${}^2D$. Уравнения для g -фактора ионов с конфигурацией d^9 в тетрагонально искаженном октаэдрическом поле и ионов с конфигурацией d^1 в тетраэдрическом поле подобны. Учитывая знак константы спин-орбитального взаимодействия (для конфигураций d^{5+n} $\lambda < 0$), для вытянутого октаэдра имеем $g_{\parallel} < g_{\perp}$, а для сжатого — наоборот, $g_{\parallel} > g_{\perp}$.

Значения g -факторов, определенные из экспериментальных спектров ЭПР низкоспинового фталоцианинового комплекса кобальта(II) (конфигурация $3d^7$) в пиридиновом растворе, в котором две молекулы пиридина присоединялись как аксиальные лиганды (экстралиганды), равны: $g_{\parallel} = 2,016$; $g_{\perp} = 2,268$. Как видим, значение $g_{\parallel}$ близко к чисто электронному, что соответствует деформации в виде растянутого октаэдра.

$3d^8$; основной терм иона — ${}^3F$. В октаэдрическом поле основной терм A_{2g} орбитально невырожденный. Поэтому g -фактор должен быть изотропным и иметь чисто электронное значение. Нижайшее возбужденное состояние может изменить значение g -фактора из-за спин-орбитального взаимодействия: $g = g_e - 8\lambda/\Delta$. Поскольку $\lambda < 0$, g -фактор имеет значения большие, чем чисто электронные.

Экспериментальные значения g -фактора для Ni^{2+} в кристаллах разных оксидов равны 2,10...2,33. В кристаллах с октаэдрической координацией ионов Ni^{2+} спектр ЭПР характеризуется широкой полосой. Это объясняется локальной неоднородностью кристаллического поля, называемой *неоднородным уширением*. Оно свойственно всем ионам с целым спином.

Влияние дополнительного тетрагонального искажения и спин-спинового взаимодействия (тонкой структуры) на систему уровней Ni^{2+} показано на рис. 3.82.



При тетрагональном искажении, меньшем, чем октаэдрическое ($\delta < \Delta$), расщепление в нулевом поле D и анизотропия g -фактора определяются соотношениями:

$$g_{\parallel} = g_e - 8\lambda/\Delta_{\parallel}; \quad g_{\perp} = g_e - 2\lambda/\Delta_{\perp}; \quad D = -4\lambda^2\delta/(\Delta_{\parallel}\Delta_{\perp}),$$

где $\delta = \Delta_{\perp} - \Delta_{\parallel}$.

Зависимость D от δ объясняет отсутствие расщепления в нулевом поле в октаэдрических комплексах никеля.

В полях с более низкой симметрией (ромбическое искажение) g -тензор характеризуется тремя разными компонентами: g_{zz} , g_{xx} , g_{yy} , а расщепление в нулевом поле — двумя параметрами: D и E . Если выполняется условие, что расщепление уровня ${}^3T_{2g}$ вследствие дополнительных искажений намного меньше, чем Δ (см. рис. 3.82), то D и E определяются соотношениями:

$$D = \frac{1}{2}\lambda \left[g_{zz} - \frac{1}{2}(g_{xx} + g_{yy}) \right]; \quad E = \frac{1}{4}\lambda (g_{xx} - g_{yy}).$$

Например, рассчитанные из спектров ЭПР Ni^{2+} в TiO_2 величины D и E равны соответственно 8,3 и 0,137 см^{-1} .

$3d^3$ (октаэдрическое поле), $3d^7$ (тетраэдрическое поле); основной терм иона — ${}^4F$. Наиболее изученным ионом с конфигурацией d^3 является Cr^{3+} . Спектры ЭПР Cr^{3+} в ионных кристаллах с кубической симметрией (например, MgO) (рис. 3.83) хорошо описываются спин-гамильтонианом, учитывающим кроме зеемановской энергии также сверхтонкое взаимодействие спинов электрона с ядром ${}^{53}\text{Cr}$ (естественное содержание 9,54 %, $I = 3/2$).

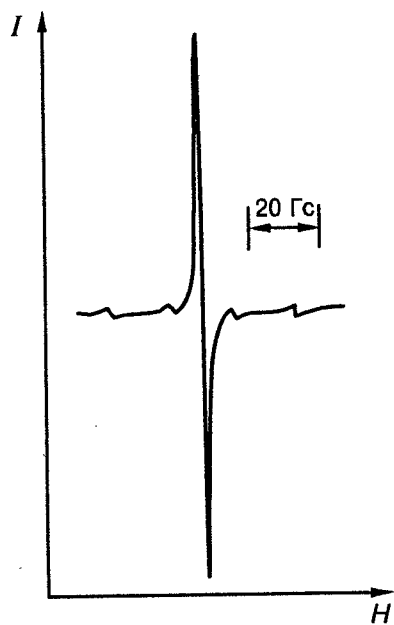


Рис. 3.83. Спектр ЭПР иона Cr^{3+} при комнатной температуре (MgO , легированный ионами Cr^{3+} ; октаэдрическая симметрия)

Вычисленный по формуле $g = g_e - 8\lambda/\Delta$ g -фактор при условиях $\lambda = 91 \text{ см}^{-1}$ (для свободного иона) и $\Delta = 16900 \text{ см}^{-1}$ (экспериментально определено из спектров поглощения MgO , легированного ионами Cr^{3+}), равен 1,96. Значение g -фактора, вычисленного из спектра ЭПР, равно 1,98. Тот факт, что для всех ионов с конфигурацией d^3 (Cr^{3+} , V^{2+} , Mn^{4+}) $g \geq 1,95$, свидетельствует о том, что соотношение $\lambda \ll \Delta$ справедливо всегда.

Спектры ЭПР Co^{2+} описываются таким же спин-гамильтонианом. Поскольку для этого иона $\lambda < 0$, g -фактор больше чисто электронного значения. Спектры ЭПР измерялись в диамагнитных матрицах с кубическим полем: ZnS , CdS , CaF_2 , CdF_2 . Значение g , рассчитанное из спектра ЭПР Co^{2+} в CdF_2 , равно 2,278. Теоретическая оценка при $\lambda \approx 180 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta \approx 4300 \text{ см}^{-1}$ дает $g = 2,34$.

В отличие от спектров Cr^{3+} , измеряемых при комнатной температуре и проявляющихся в виде узкой полосы, спектры ЭПР Co^{2+} регистрируются лишь при температуре ниже 20 К. Это можно понять, сопоставив значения Δ для этих ионов. В ионе Cr^{3+} из-за большой разности энергий основного состояния и нижайшего возбужденного спин-орбитального взаимодействия меньше влияет на свойства основного состояния и, в частности, не влияет на спин-решеточную релаксацию, T_1 — большая величина. В Co^{2+} же расщепление в четыре раза меньше, что приводит к большему влиянию спин-орбитального взаимодействия на время T_1 (оно уменьшается) и увеличению ширины линии в спектре ЭПР.

При тетрагональном искажении в комплексах этих ионов нужно учитывать расщепление квартетного терма в нулевом поле (рис. 3.84) и образование в спектре ЭПР трех полос:

$$h\nu_{1,2} = \pm g\beta H_z \pm 2D \text{ и } h\nu_3 = g\beta H_z$$

при условии $h\nu = 2D$.

$3d^5$ (октаэдрическое поле); основной терм — ${}^6S_{3/2}$. Как и в других комплексах (ионах) с орбитально невырожденными основными термами, в ионах с конфигурацией d^5 спин-орбитальное взаимодействие мало и g -факторы близки к величинам g_e . Например, в системах Mn^{2+} и Fe^{3+} в матрице CaO они равны соответственно 2,0009 и 2,0052. Кроме того, как и в соединениях Cr^{3+} , этим ионам в магнито-разбавленных кристаллах в спектрах ЭПР соответствуют узкие линии, что дает возможность исследовать спектры при достаточно высоких температурах.

В отличие от других ионов с орбитально невырожденным основным состоянием, секстетный терм расщепляется октаэдрическим полем на квартет и дублет. Схема расщепления и разрешенные переходы с $\Delta M = \pm 1$ приведены на рис. 3.85. Спектры ЭПР описываются приведенной схемой, если величина расщепления в отсутствие магнитного поля $3d' \ll h\nu$. Спектр ЭПР Mn^{2+} в MgO приведен на рис. 3.86. Шестикратное повторение квинтета обусловлено сверхтонким взаимодействием электронного спина с ядерным спином ${}^{55}\text{Mn}$, равным 5/2.

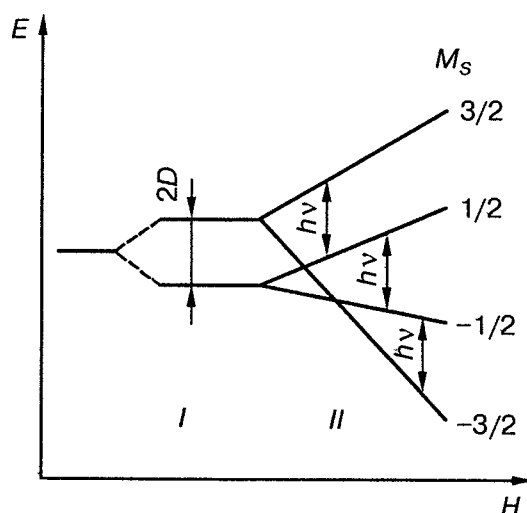


Рис. 3.84. Схема расщепления квартетного терма в нулевом (I) и магнитном полях напряженностью H (II)

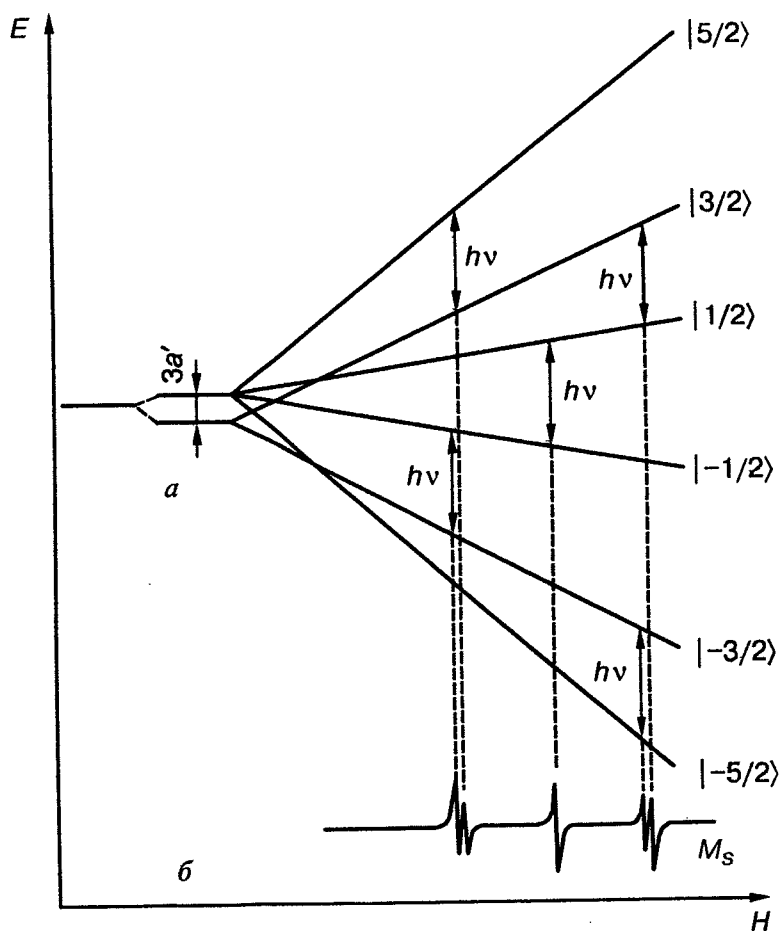


Рис. 3.85. Диаграмма энергетических уровней иона $3d^5$ в отсутствие и при наличии магнитного поля (а); спектр ЭПР, наблюдаемый при условии $h\nu \gg 3a'$ (б)

Параметр расщепления в нулевом поле (a'/hc) и параметр сверхтонкой структуры (a/c), определенные из спектров, равны соответственно 0,001901 и 0,008111 см^{-1} .

При тетрагональном искажении следует учитывать тонкую структуру, превышающую расщепление в электростатическом поле. Тонкое взаимодействие

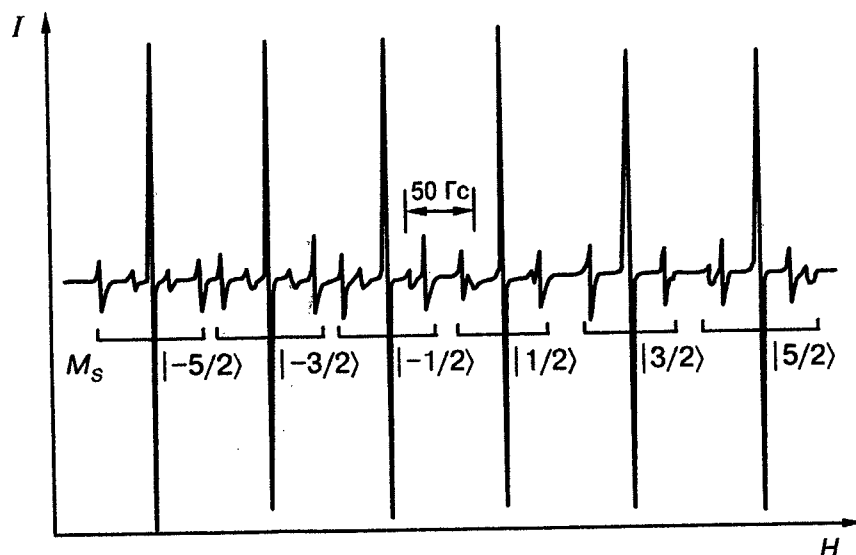


Рис. 3.86. Спектр ЭПР иона Mn^{2+} в MgO при комнатной температуре



Рис. 3.87. Спектр ЭПР иона Fe^{3+} в SrTiO_3 для $H_{\parallel}$ (ионы Fe^{3+} локализованы в местах тетрагональной и октаэдрической симметрии): $T = 300 \text{ K}$, $\nu = 19,445 \text{ ГГц}$; внизу приведены штрих-диаграммы спектров ионов в тетрагональном (а) и октаэдрическом (б) окружениях

обуславливает расщепление секстета на три крамеровских дублета, и при условии $D \approx h\nu$ наблюдается (как и в октаэдрическом поле) спектр ЭПР в виде квинтета. Если $D \gg h\nu$, наблюдается только синглет, обусловленный переходом между состояниями $M_S = \pm 1/2$; величина $g_{\parallel}$ близка к g_e , тогда как $g_{\perp} = 6$. Спектр Fe^{3+} в SrTiO_3 приведен на рис. 3.87, где железо локализовано как в октаэдрическом, так и тетрагональном окружениях. Синглет, соответствующий параллельному расположению вектора напряженности магнитного поля и тетрагональной оси, совпадает с центральной линией квинтета при октаэдрическом окружении. Отдельно расположен синглет, соответствующий взаимно перпендикулярной ориентации тетрагональной оси и поля.

Координационные соединения с орбитально вырожденным основным состоянием. В орбитально вырожденном основном состоянии, в отличие от невырожденного, существенен вклад спин-орбитального взаимодействия. Рассмотрим соединения с центральными ионами, основной терм которых — D или F .

$3d^1$; основной терм — D . Такую конфигурацию имеют координационные соединения Ti(III) , V(IV) , Mo(V) . В октаэдрическом поле основное состояние ионов — $(t_{2g})^1$, являющееся с учетом спина шестикратно вырожденным. Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет секстет на квартет (основной уровень) и дублет. В магнитном поле основной квартетный уровень не расщепляется ($g \approx 0$). Вот почему в неискаженном октаэдрическом поле ионы с конфигурацией d^1 не дают сигнала ЭПР.

При действии тетрагонального искажения уровень ${}^2T_{2g}$ расщепляется (рис. 3.88) на два уровня, двукратно и четырехкратно вырожденных. При учете также спин-орбитального взаимодействия четырехкратно вырожденный уровень расщепляется на два, и окончательно получаются три двукратно вырожденных уровня (крамеровские дублеты) с энергиями:

$$E_1 = \delta \left(1 - \frac{1}{2}\eta\right); \quad E_{2,3} = \frac{1}{2}\delta \left[1 + \frac{1}{2}\eta \pm \left(1 + \eta + \frac{9}{4}\eta^2\right)^{1/2}\right],$$

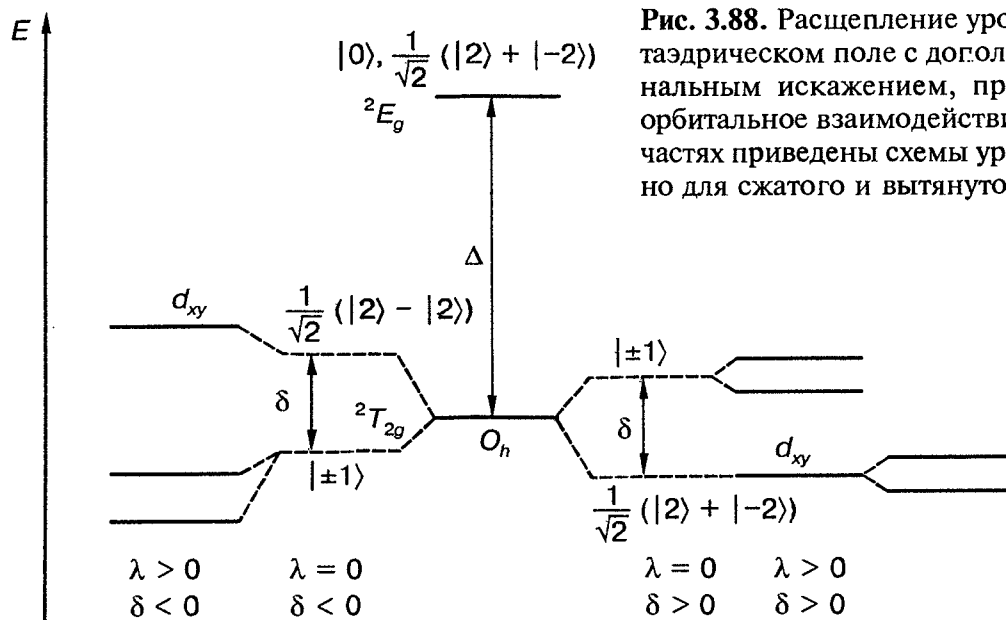


Рис. 3.88. Расщепление уровней иона $3d^1$ в октаэдрическом поле с дополнительным тетрагональным искажением, превышающим спин-орбитальное взаимодействие (в правой и левой частях приведены схемы уровней соответственно для сжатого и вытянутого октаэдра)

где δ — тетрагональная компонента поля лигандов; $\eta = \xi/\delta$, ξ — константа спин-орбитального взаимодействия.

Из приведенных формул следует, что при $\epsilon = 0$ ($\epsilon = \xi/\Delta$) спин-орбитальное взаимодействие отсутствует и имеются два уровня: $E_1 = 0$ и $E_2 = \delta$, а при отсутствии тетрагонального искажения ($\delta = 0$) $E_1 = \epsilon$ и $E_2 = -1/2\epsilon$. Если ϵ и δ — величины одного порядка, энергия основного состояния определяется выражением

$$E_{\text{осн}} = \frac{1}{2}\delta \left[1 + \frac{1}{2}\eta - \left(1 + \eta + \frac{9}{4}\eta^2 \right)^{1/2} \right].$$

При действии магнитного поля этот уровень расщепляется на два:

$$E_{1,2} = \pm \frac{1}{2} g \mu_B H,$$

где $g = (g_{\parallel}^2 \cos^2 \varphi + g_{\perp}^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}$; φ — угол между направлением магнитного поля и главной осью симметрии поля лигандов (ось Z);

$$g_{\parallel} = 2,0023 \cos 2\omega - 2 \sin^2 \omega;$$

$$g_{\perp} = 2,0023 \cos^2 \omega - 2^{1/2} \sin 2\omega;$$

$$\operatorname{tg} 2\omega = 2^{1/2} \eta / \left(1 + \frac{1}{2} \eta \right).$$

Из этих соотношений следует, что разность энергий уровней $E_{1,2}$ зависит от ориентации кристалла в магнитном поле. При большом тетрагональном искажении ($\eta \rightarrow 0$), $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ стремятся к чисто спиновому значению 2,0023, тогда как при малом искажении $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ стремятся к нулю (в правильном октаэдрическом поле сигнал ЭПР не наблюдается).

При выполнении условий $0 < \delta \gg 1$ определенный вклад в основное состояние и величину расщепления в магнитном поле дают также орбитали возбуж-

денного двукратно вырожденного состояния. Оценить такой вклад можно, используя соотношения:

$$\Delta g_{\parallel} = -8\epsilon [\cos^2 \omega + (1/2)^{1/2} \sin \omega \cdot \cos \omega];$$

$$\Delta g_{\perp} = 8\epsilon [\sin \omega \cdot \cos \omega + (1/2)^{1/2} \sin^2 \omega];$$

$$\epsilon = \xi/\Delta.$$

При небольших значениях η и ϵ выражения для компонентов g -фактора упрощаются:

$$g_{\parallel} = 2,0023 - 8\epsilon; \quad g_{\perp} = 2,0023 - 2\eta.$$

Для соединений Ti^{3+} типа ML_6 , имеющих форму тригонально искаженного октаэдра (например, трис-ацетилацетонат титана(III)), при сохранении условий $0 < \delta \gg 1$, где δ — величина тригонального искажения, g -факторы определяется такими выражениями:

$$g_{\parallel} = g_e; \quad g_{\perp} = g_e - 2\eta - 4\epsilon.$$

Экспериментально определенные $g_{\parallel} = 2,000$ и $g_{\perp} = 1,921$ согласуются с теоретическими при $\delta = 7500 \text{ см}^{-1}$; $\Delta = 20\,000 \text{ см}^{-1}$; $\lambda = 150 \text{ см}^{-1}$. Принимая во внимание, что для свободного иона Ti^{3+} параметр спин-орбитального взаимодействия $\lambda = 154 \text{ см}^{-1}$, экспериментально определенное по спектрам поглощения акваионов Ti^{3+} $\Delta = 20\,300 \text{ см}^{-1}$, что подтверждает хорошее согласие теории с экспериментом.

Рассмотрим, как изменится система уровней и вид спектров ЭПР, если в рассматриваемом примере (конфигурация d^1 в тетрагональном поле) добавится сверхтонкое взаимодействие электронного и ядерного моментов. С учетом сверхтонкого взаимодействия основное состояние является $2(2I + 1)$ -кратно вырожденным, где I — спин ядра.

Сверхтонкое диполь-дипольное взаимодействие определяется с помощью тензора A (см. выше), задаваемого в тетрагональном поле двумя компонентами: $A_{zz} = A'$, $A_{xx} = A_{yy} = B$. Константы сверхтонкой структуры, определенные экспериментально по спектру ЭПР трис-ацетилацетоната титана (^{47}Ti , $I = 5/2$; ^{49}Ti , $I = 7/2$) равны: $A/c = 0,00063 \text{ см}^{-1}$; $B/c = 0,00175 \text{ см}^{-1}$. Сверхтонкое взаимодействие с ядром ^{47}Ti даст в спектре ЭПР шесть линий, а с ядром ^{49}Ti — девять линий сверхтонкой структуры.

$3d^6$ (высокоспиновый); октаэдрическое поле; основной терм — ^5D . В октаэдрическом поле ^5D расщепляется с образованием основного орбитального трехкратно вырожденного уровня $^5T_{2g}$. Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет этот уровень на три, характеризуемых квантовыми числами эффективного углового момента $J' = 1, 2, 3$ (рис. 3.89).

Основному состоянию соответствует $J' = 1$. В магнитном поле этот уровень, который можно рассматривать как состояние с фиктивным спином 1, расщепляется на три. Два возможных перехода $1 \leftrightarrow 0$, $0 \leftrightarrow 1$ (см. рис. 3.89) имеют одинаковую энергию, а g -фактор определяется выражением $g = 7/2 - (18/5)\epsilon$. g -Фактор иона Fe^{2+} , определенный экспериментально в кристаллическом MgO , равен 3,428, а вычисленный по приведенной формуле с учетом, что $\lambda = -103 \text{ см}^{-1}$ (для свободного иона) и $\Delta = 10\,000 \text{ см}^{-1}$, равен 3,494.

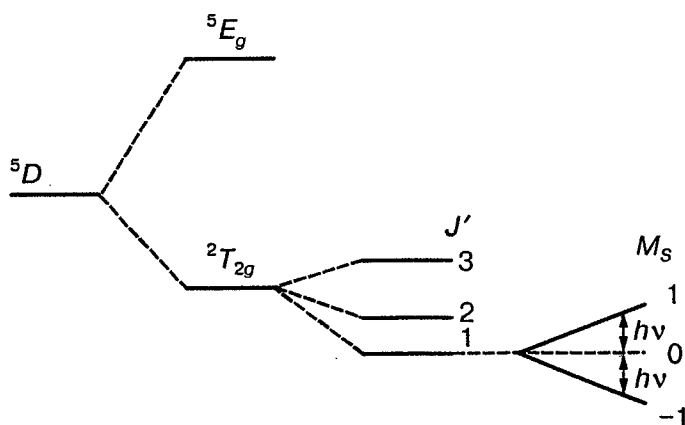


Рис. 3.89. Схема расщепления квинтетного терма ($3d^6$, ^5D) под действием слабого октаэдрического поля, спин-орбитального взаимодействия и магнитного поля

Из-за большого влияния спин-орбитального взаимодействия на время спин-решеточной релаксации, как и для ионов Ni^{2+} ($3d^8$), Co^{2+} ($3d^7$), спектр ЭПР Fe^{2+} в MgO может наблюдаться только при очень низких температурах в виде неоднородно уширенных полос.

$3d^7$; октаэдрическое поле. Основной уровень орбитально трехкратно вырожденный, $L' = 1$. Схема расщепления основного терма иона под действием слабого октаэдрического кристаллического поля, спин-орбитального взаимодействия и магнитного поля приведена на рис. 3.90. Поскольку основное состояние ($J' = 1$) двукратно вырождено, то, не смотря на реальный спин системы $3/2$, она описывается спин-гамильтонианом с эффективным спином $1/2$. С учетом поправок во втором порядке теории возмущений g -фактор описывается выражением: $g \approx 4,33 - 15\lambda/(2\Delta)$.

Поскольку кватерные ($J' = 3/2$) и секстетные ($J' = 5/2$) состояния удалены от основного дублетного на величину порядка $n \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$, спин-орбитальный механизм релаксации очень эффективен и T_1 очень мало. Спектры ЭПР комплексов с такими ионами наблюдаются лишь при температуре ниже 20 К.

Экспериментальные значения g -фактора Co^{2+} в MgO и CaO равны 4,2785 и 4,372 соответственно. Так как ядерный спин равен $7/2$, в этих системах экспериментально наблюдается октет, обусловленный сверхтонкими электронно-ядерными взаимодействиями с константами $A/c = 0,009779$ (MgO) и $A/c = 0,01322$ (CaO) см^{-1} .

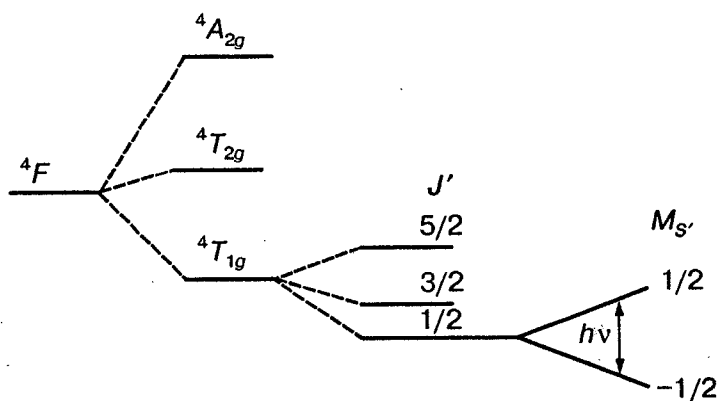


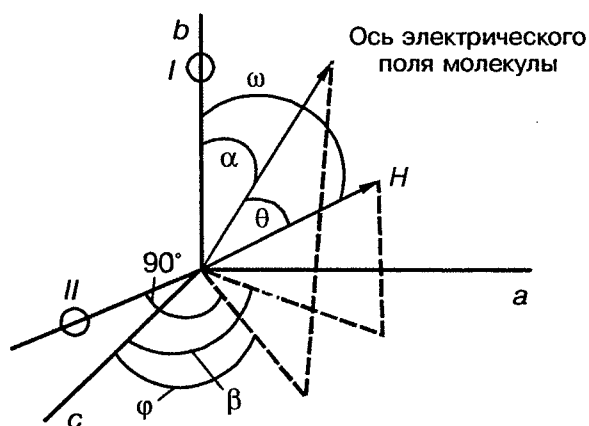
Рис. 3.90. Схема расщепления основного терма иона ($3d^7$, ^4F) под действием слабого октаэдрического поля, спин-орбитального взаимодействия и магнитного поля

Определение параметров спин-гамильтониана из экспериментальных спектров ЭПР

Спектры ЭПР монокристаллов. Сначала рассмотрим определение компонентов g -тензора. Для упрощения проанализируем спектр комплекса с эффективным спином $1/2$. При изотропном спектре все диагональные компоненты g -тензора одинаковы: $g_{zz} = g_{xx} = g_{yy} = g$. В спектре комплекса имеется одна полоса. Спектр не зависит от ориентации кристалла в магнитном поле. При аксиальной симметрии g -тензор имеет две компоненты: $g_{\parallel} = g_{zz}$ и $g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$ и соответственно две полосы в спектре. Наконец, в кристаллах комплексов с низкой симметрией все диагональные компоненты g -тензора разные и наблюдаются три полосы.

Приведем, например, методику определения $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ ацетилацетоната титана(III), содержащегося в малой концентрации в изоструктурном монокристалле диамагнитного ацетилацетоната алюминия. В элементарной ячейке моноклинного кристалла находятся две молекулы комплекса, тригональные оси которых имеют разную ориентацию в кристалле (рис. 3.91). Углы α и β показывают ориентацию одной из молекул в ячейке. Ориентация второй молекулы характеризуется углами α и $(\beta + 180^\circ)$. Из экспериментальных спектров ЭПР нужно определить четыре параметра: $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$, α и β .

Рис. 3.91. Ориентация магнитного поля, осей электрического поля молекул и осей вращения в монокристалле ацетилацетоната Al(III)



При измерении спектра ЭПР кристалл располагают так, чтобы ось b кристалла была перпендикулярна к направлению магнитного поля, и измеряют спектр при нескольких поворотах кристалла вокруг оси b . Экспериментально наблюдается одна линия с g -фактором:

$$g^2 = (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \sin^2 \alpha \cdot \cos^2 (\varphi - \beta) + g_{\perp}^2.$$

В соответствии с этим соотношением g^2 достигает максимума при $\varphi = \beta$, если $g_{\parallel} > g_{\perp}$, или минимума при $g^2 = g_{\perp}^2$. Выбирают другую ориентацию кристалла так, чтобы ось вращения была расположена в плоскости ac кристалла под углом $(\beta + 90^\circ)$ к оси c . Теперь g -фактор определяется выражением:

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 (\omega \pm \alpha) + g_{\perp}^2 \sin^2 (\omega \pm \alpha).$$

В соответствии с этим соотношением g^2 достигает максимума в точке $\omega = \alpha$ и равно при этом $g_{\parallel}^2$. Минимальное значение g^2 равно $g_{\perp}^2$. Экспериментально

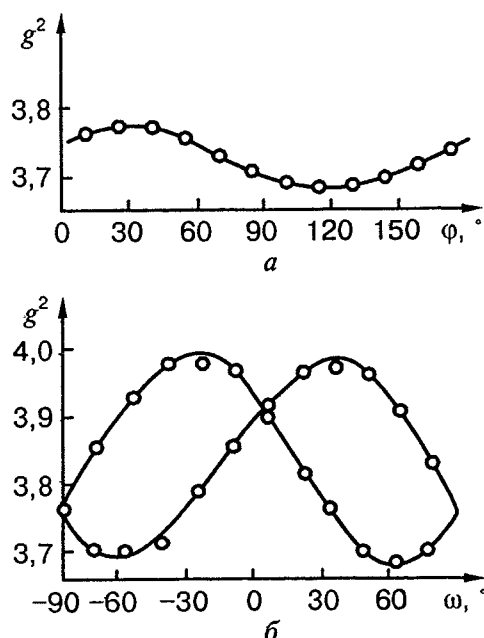


Рис. 3.92. Зависимость g^2 от углов ϕ (а) и ω (б) для ацетилацетоната Ti(III)

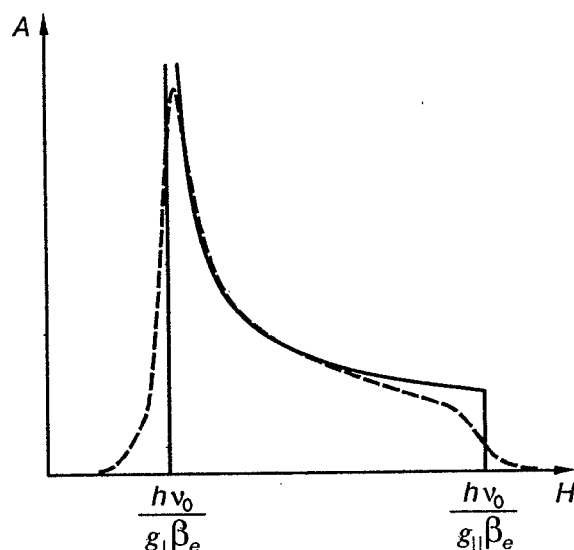


Рис. 3.93. Спектр поглощения комплекса ($S = 1/2$) в замороженном растворе с аксиально-симметричным спин-гамильтонианом

определенные зависимости g^2 от углов поворота для обеих ориентаций приведены на рис. 3.92. Из этих данных были рассчитаны необходимые параметры: $g_{\parallel} = 2,000 \pm 0,002$; $g_{\perp} = 1,921 \pm 0,001$; $\alpha = (31 \pm 1)^\circ$; $\beta = (27 \pm 4)^\circ$.

При низкой симметрии кристаллического поля, когда все компоненты g -тензора разные, для нахождения их значений и ориентаций осей поля необходимо найти зависимость g^2 от углов вращения вокруг каждой из трех осей.

Таким образом, исследование спектра ЭПР монокристаллического образца, дает возможность определить не только параметры спин-гамильтониана, но и ориентацию осей поля лигандов.

Спектры ЭПР поликристаллических материалов и замороженных растворов. Форма контура полосы в спектре ЭПР иона с $S = 1/2$ в аксиально-симметричном поле в отсутствие сверхтонкого взаимодействия определяется следующим уравнением (рис. 3.93, сплошная линия):

$$A(H) = \frac{h^2 \nu_0^2}{2\beta_e^2 H^3} (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2)^{-1/2} \cdot \left[\frac{h^2 \nu_0^2}{2\beta_e^2 H^2} - g_{\perp}^2 \right].$$

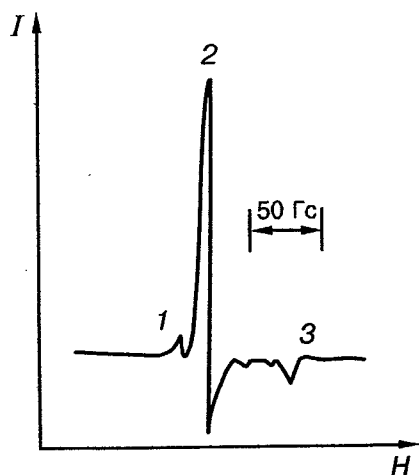


Рис. 3.94. Спектр ЭПР Cr(V) в поликристаллическом образце K_3NbO_8

Контур имеет максимум при $H = h\nu_0/(g_{\perp}\beta_e)$ и резко спадает при $H = h\nu_0/(g_{\parallel}\beta_e)$. Штриховая линия соответствует экспериментальной полосе поглощения.

Обычно экспериментальные спектры ЭПР изображают как производную интенсивности сигнала по напряженности магнитного поля dA/dH . Интенсивная линия 2 (рис. 3.94) соответствует $g_{\parallel}$, а слабая линия 3 в более сильном поле — $g_{\perp}$. Слабая линия 1 в более слабом поле обусловлена сверхтонким взаимодействием с ядром ^{53}Cr .

Таким образом, исследование спектров ЭПР поликристаллических образцов и замороженных растворов дает возможность во многих случаях определить параметры спин-гамильтониана, хотя и с меньшей точностью, чем для монокристаллических образцов.

Спектры ЭПР координационных соединений в растворах. Хаотическое движение молекул в растворах усредняет анизотропные взаимодействия, и потому в отсутствие сверхтонкого взаимодействия в спектрах ЭПР наблюдается одна полоса с усредненным g -фактором: $g = 1/3(g_x + g_y + g_z)$ или $g = 1/3(g_{\parallel} + 2g_{\perp})$.

Тонкое взаимодействие из-за хаотического движения молекул влияет лишь на ширину линий. Однако если выполняется условие $\tau_c \ll D/h$ (τ_c — дебаевское время корреляции для броуновского вращения молекул, D — константа тонкого взаимодействия) тонкая структура наблюдается. Например, она проявляется в спектре ЭПР растворов ацетилацетоната Cr(III) в толуоле, $D \approx 0,6 \text{ см}^{-1}$.

При определенных условиях: $1/T_1 \ll A/h$ и достаточно малой (чтобы исключить обменное спин-спиновое взаимодействие) концентрации парамагнитных молекул, в растворах может проявиться изотропная сверхтонкая структура.

Применение парамагнитной релаксации для исследования строения и свойств координационных соединений

Особенность релаксации ядерных спинов в парамагнитных соединениях — это существенное сокращение времен T_1 , T_2 . По современным представлениям основными взаимодействиями, обуславливающими этот эффект, является диполь-дипольное и ферми-контактное (скалярное) взаимодействие электронного и ядерного спинов. Скорости спин-решеточной и спин-спиновой релаксации определяются выражениями:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{2}{15} \hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 S(S+1) \frac{1}{R^6} \left(\frac{3\tau_c}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} + \frac{7\tau_c}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} \right) + \\ &\quad + \frac{2}{3} S(S+1) A^2 \frac{\tau_c}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2}; \\ \frac{1}{T_2} &= \frac{1}{15} \hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 S(S+1) \frac{1}{R^6} \left(4\tau_c \frac{3\tau_c}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} + \frac{13\tau_c}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} \right) + \\ &\quad + \frac{2}{3} S(S+1) A^2 \left(\tau_c + \frac{\tau_c}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} \right), \end{aligned}$$

где R — расстояние между электронным и ядерным диполями; τ_c — время корреляции, определяемое диполь-дипольным взаимодействием и описываемое уравнением $1/\tau_c = 1/\tau_S + 1/\tau_R + 1/\tau_B$, где τ_S , τ_R , τ_B , соответственно, время переориентации электронного спина, время корреляции вращательного движения молекулы соединения, время жизни лиганда во внутренней сфере координационного соединения; τ_e — время корреляции, зависящее от ферми-контактного взаимодействия $1/\tau_e = 1/\tau_S + 1/\tau_B$; ω_I , ω_S — ларморовские частоты

магнитных моментов соответственно ядра и электрона; A — константа ферми-контактного взаимодействия.

Первые слагаемые в формулах описывают диполь-дипольное взаимодействие, а вторые — ферми-контактное. Эти уравнения справедливы, если константы тонкого и сверхтонкого взаимодействий малы по сравнению с ω_S , и также g -фактор и вращательное движение изотропны.

В соответствии с этими уравнениями релаксационные эксперименты позволяют получить структурную и кинетическую информацию. Преимущество метода парамагнитной релаксации состоит в возможности получения структурной и термодинамической информации о лабильных координационных соединениях, образующихся и существующих в определенных условиях только в растворах и которые не могут быть выделены в кристаллическом виде для изучения другими методами.

Определение состава координационных соединений в растворах. Если реакции обмена лигандов в растворе происходят со скоростями намного меньшими резонансных частот ЯМР ядерных спинов лигандов, наблюдаются отдельные сигналы от координированного и некоординированного лигандов. В этом простейшем случае, определяя интенсивность обоих сигналов, можно независимо измерить равновесные концентрации связанного в комплекс и свободного лигандов. Из этих данных можно определить состав комплекса и рассчитать константу его образования, а при наличии таких данных для разных температур — рассчитать термодинамические характеристики реакции комплексообразования. Примеры исследований, в которых удалось не только определить состав координационной сферы, но и рассчитать концентрации изомерных форм комплексов были приведены в разд. 3.3.

Приведем результаты еще нескольких исследований.

Рассмотрим изучение реакций образования разнолигандных β -дикетонатов ванадия(III). Разнолигандные комплексы образовывались при смешивании голигандных β -дикетонатов, в которых лигандами были: ацетилацетон (acac), гексафторацетилацетон (hfa), дибензоилметан (dbm). Спектр ПМР эквимольной смеси $V(acac)_3$ и $V(hfa)_3$ в дейтерохлороформе показан на рис. 3.95, а спектр ПМР $V(acac)_3$ с добавками разных количеств дибензоилметана — на рис. 3.96. Приведена также интерпретация сигналов, свидетельствующая об образовании разнолигандных комплексов.

Для определения максимального координационного числа в диметилформамидных сольватоконкомплексах лантаноидов был использован метод исследования температурной зависимости парамагнитного сдвига сигнала протона в лиганде. Спектр ПМР раствора $[Yb(dmf)_8](ClO_4)_3$ в смеси диметилформамида и CD_2Cl_2 приведен на рис. 3.97. Для выяснения вопроса о возможности образования сольватов с к. ч. 9 была исследована зависимость парамагнитного сдвига формильного протона от температуры (рис. 3.98).

Температурная зависимость химического сдвига $\Delta\omega_m$ для одного соединения имеет вид параболического уравнения 3 степени при справедливом в этом случае предположении достаточно быстрого обмена лигандов: $\Delta\omega_m = B_1/T + B_2/T^2 + B_3/T^3$. Стрелками на рис. 3.98 обозначены точки перегиба, свидетельствующие о сосуществовании двух химических форм сольватов. Этот эф-

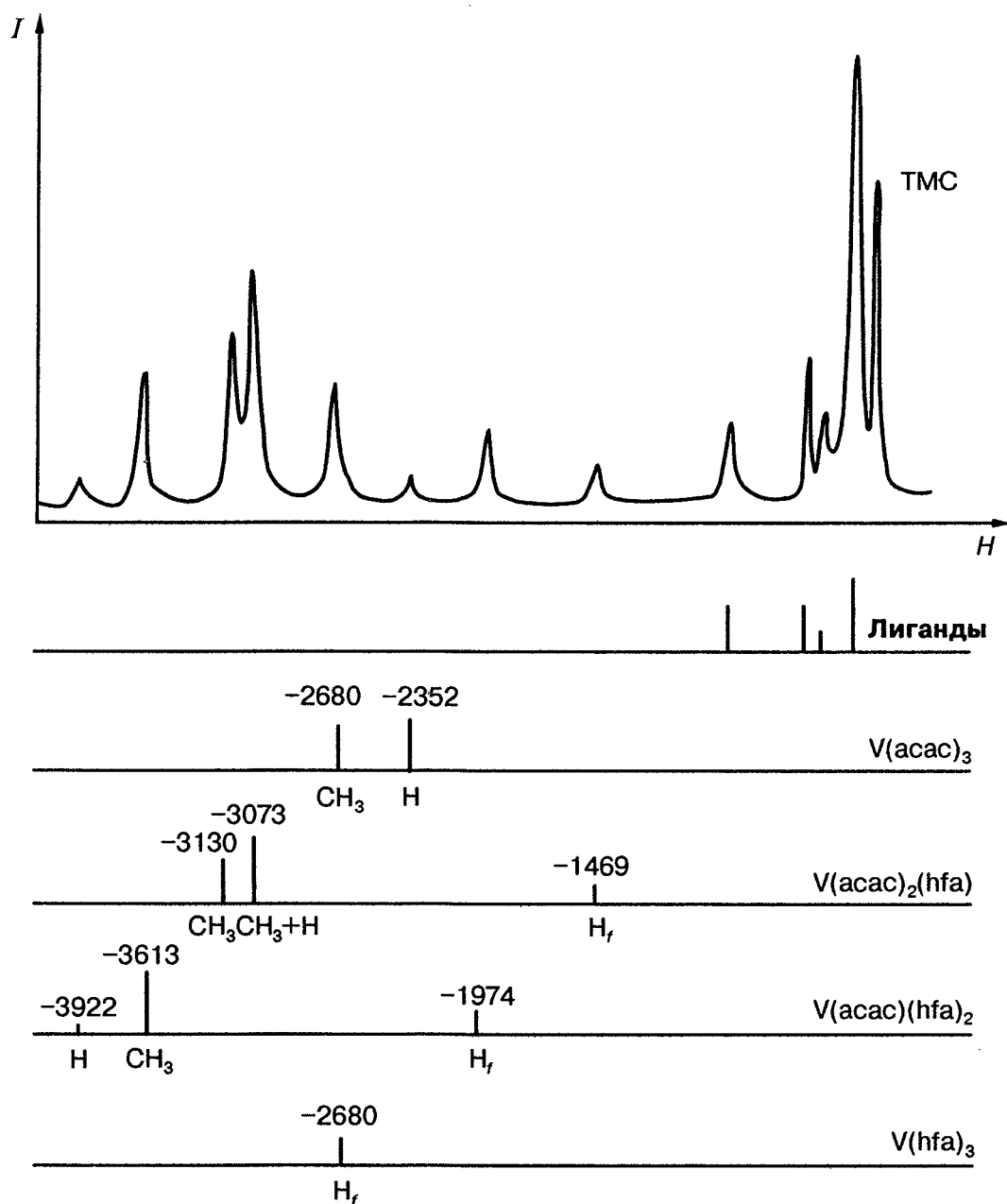


Рис. 3.95. Спектр ПМР и интерпретация полос смеси ацетилацетоната и гексафтор-ацетилацетоната ванадия(III) в дейтерохлороформе

фekt наблюдается только для Ce, Pr, Nd (лантаноидов с наибольшим радиусом) и не проявляется в комплексах тяжелых лантаноидов Tb...Yb. Поскольку парамагнитный сдвиг в слабом поле более существенен при низких температурах, а при повышении температуры более вероятно образование комплексов с меньшим координационным числом, можно сделать вывод: при низких температурах доминируют сольваты состава $Ln(dmf)_9^{3+}$, где $Ln = Ce, Pr, Nd$. Под влиянием давления (200 МПа) сигналы ЯМР смещаются в слабое поле, что также согласуется с этим выводом.

Из экспериментальных исследований времени релаксации протонов воды в растворах парамагнитных солей рассчитаны расстояния между парамагнитным ионом и протонами воды, нм: $27,6 \pm 0,5$ (Mn^{2+}), $25,7 \pm 0,5$ (Cu^{2+}), $29,1 \pm 0,5$ (Gd^{2+}). При

Рис. 3.96. Спектр ПМР смеси ацетилацетоната ванадия(III) и дибензоилметана в дейтерохлороформе

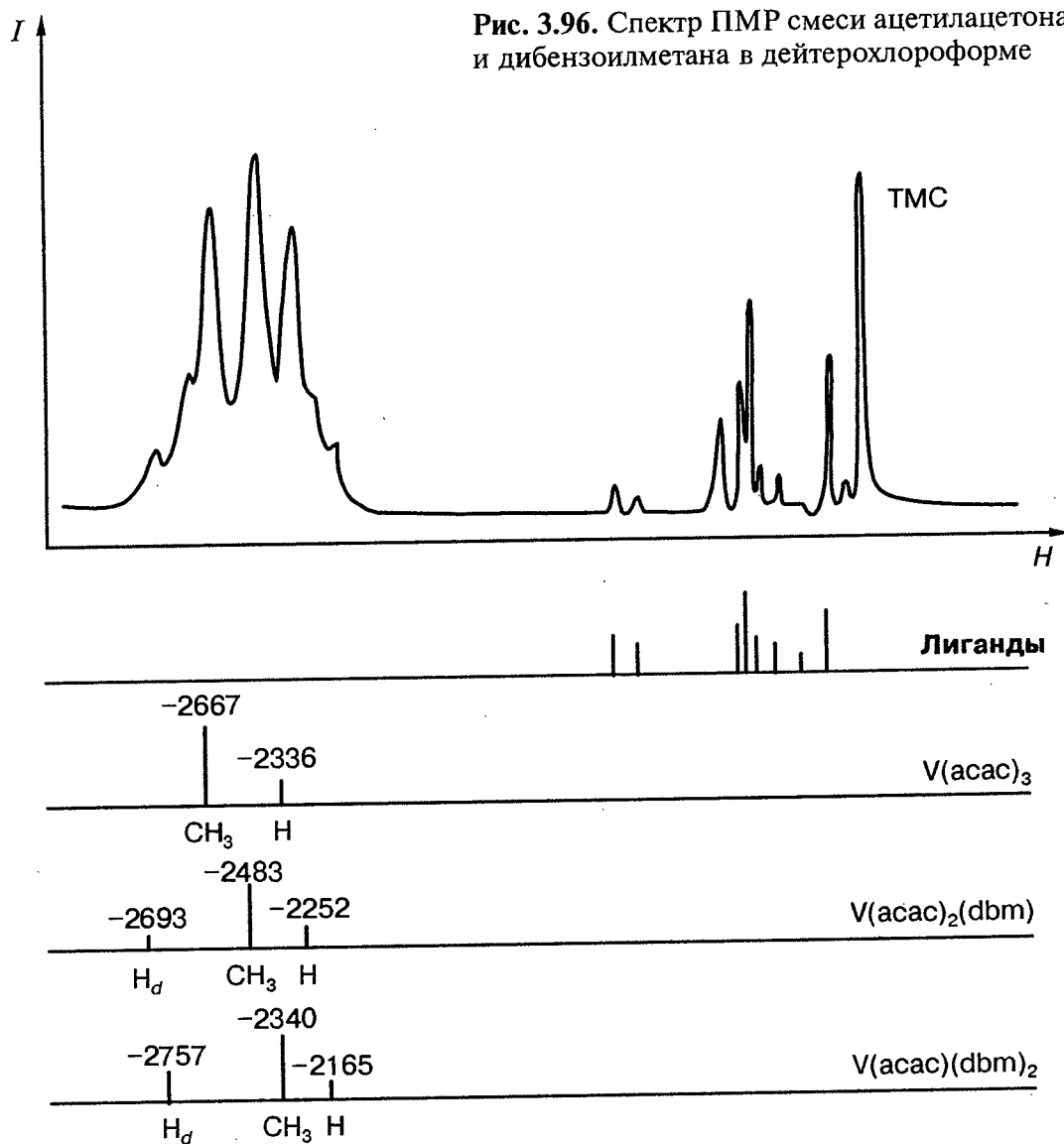
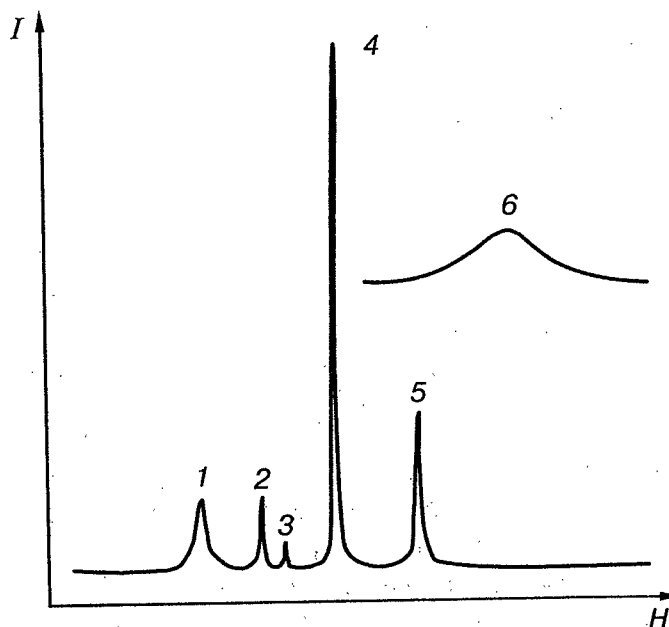


Рис. 3.97. Спектр ПМР ($f = 360$ МГц, $T = 175$ К) $[\text{Yb}(\text{dmf})_8](\text{ClO}_4)_3$ в растворе смеси dmfa—дейтеродихлорметан:

1, 5 — сигналы протонов метильных групп координированного dmfa, расположенных в *транс*- и *цис*-положениях к формильному протону соответственно; 2, 6 — сигналы формильных протонов свободного и координированного dmfa соответственно; 3 — сигнал остаточного водорода в CD_2Cl_2 ; 4 — сигнал метильных групп свободного dmfa



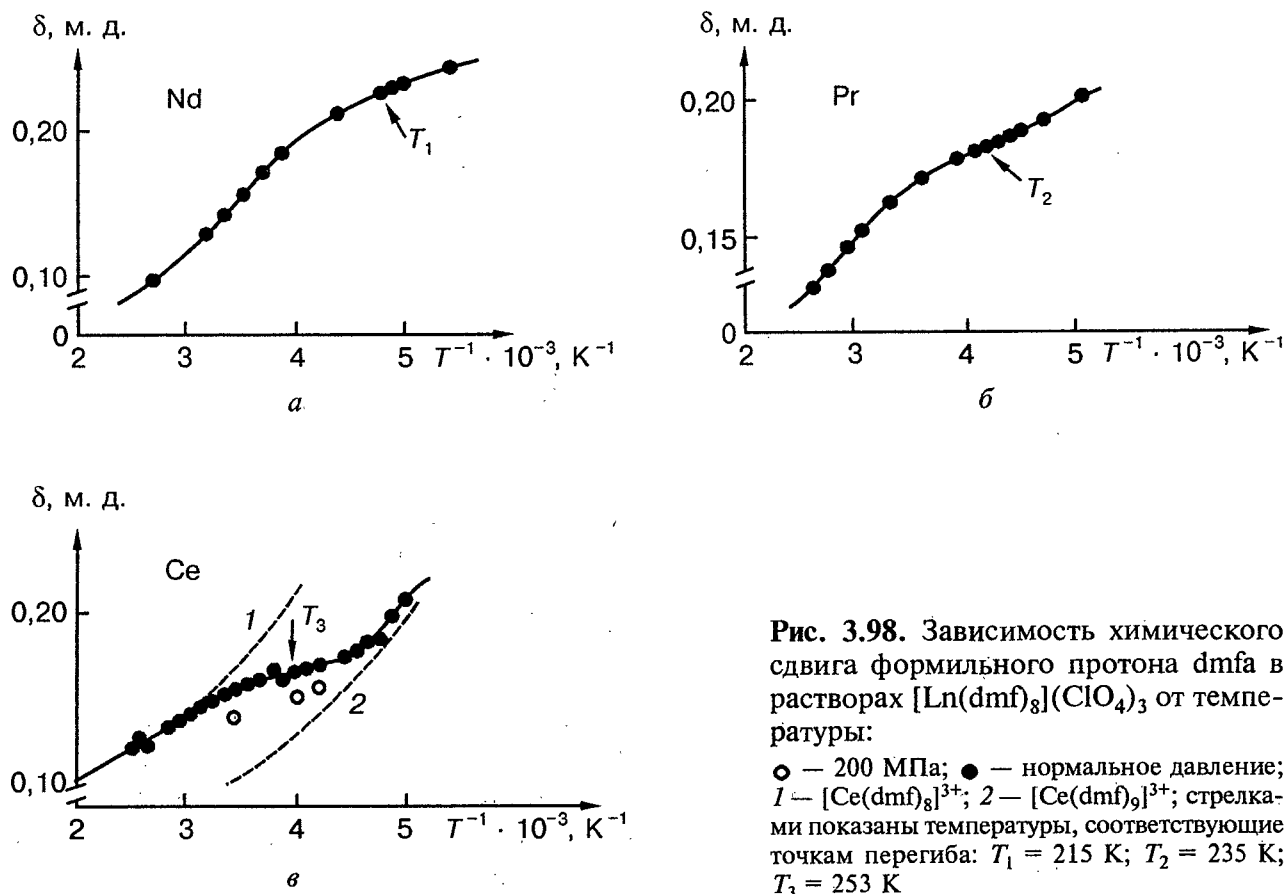


Рис. 3.98. Зависимость химического сдвига формильного протона dmfa в растворах $[\text{Ln}(\text{dmfa})_8](\text{ClO}_4)_3$ от температуры:

○ — 200 МПа; ● — нормальное давление; 1 — $[\text{Ce}(\text{dmf})_8]^{3+}$; 2 — $[\text{Ce}(\text{dmf})_9]^{3+}$; стрелками показаны температуры, соответствующие точкам перегиба: $T_1 = 215$ К; $T_2 = 235$ К; $T_3 = 253$ К

расчетах использовали упрощенное для этой конкретной задачи уравнение скорости спин-решеточной релаксации:

$$R = 10^8 \sqrt{\frac{Zg^2 S(S+1)}{D}} \cdot 0,684 \cdot 10^{-33},$$

где $D = \gamma^2 H \mu_{\text{эф}}^2 / 15 R^6$; $\mu_{\text{эф}} = g \mu_B [S(S+1)]^{1/2}$.

Большой экспериментальный материал получен по изучению кинетики реакций обмена и изомеризации методами ЯМР и ЭПР.

Для изучения кинетических параметров реакций обмена лигандов часто применяется измерение времени спин-спиновой релаксации как функции температуры системы. Для разбавленных растворов используют уравнение Свифта—Конника:

$$1/T_2 = 1/T_{2A} + 1/T_{2B} = 1/T_{2A} + (P/\tau_B) \left(T_{2k}^{-2} + (\tau_B T_{2k})^{-1} + \Delta\omega_B^2 \right) / \left[(T_{2k}^{-1} + \tau_B^{-1})^2 + \Delta\omega_B^2 \right],$$

где T_{2A} , T_{2B} — соответственно время спин-спиновой релаксации свободных и координированных молекул лиганда; τ_B — время жизни лиганда во внутренней сфере комплекса; $\Delta\omega_B$ — сдвиг резонансной частоты ЯМР координированного лиганда в сравнении со свободным; P — вероятность нахождения лиганда во внутренней сфере комплекса.

В разных предельных ситуациях при различных соотношениях между значениями T_2 , τ_B , $\Delta\omega_B$ уравнение Свифта—Конника упрощается. Типичная зави-

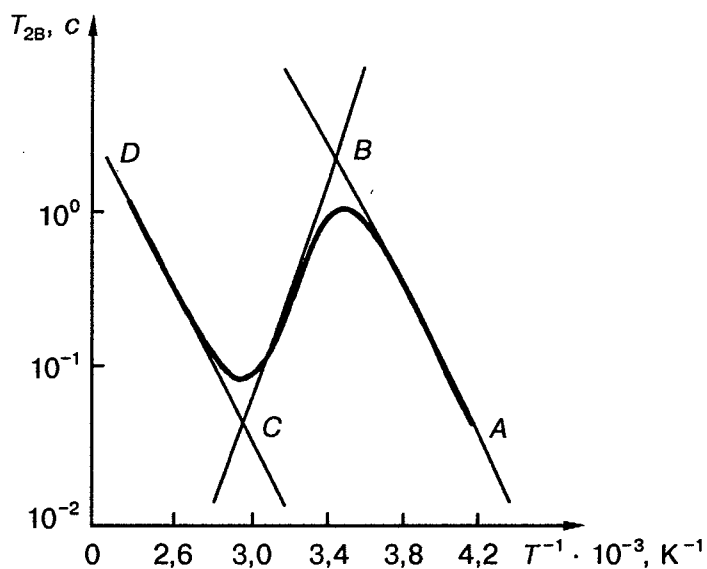


Рис. 3.99. Зависимость времени релаксации от температуры

симость T_{2B} ($1/T$) приведена на рис. 3.99. Отрезок AB соответствует низкой температуре, и время релаксации определяется не скоростью реакции обмена лигандов, а динамикой броуновского движения свободных молекул лигандов в растворе. Отрезки BC и CD соответствуют температуре, при которой время релаксации определяется скоростью реакции обмена и выполняются граничные условия, упрощающие уравнение Свифта—Конника. На отрезке BC выполняется одно условие $1/T_{2B} = P/\tau_B$, а на отрезке CD другое — $T_{2B} = 1/P\tau_B\Delta\omega_B$.

Константы скоростей псевдопервого порядка, $k = 1/t_B$, реакций обмена молекул воды и метанола в сольватокompлексах в растворах солей некоторых металлов приведены в табл. 3.37. Из этих данных следует, что в метанольных растворах, как и в водных, сохраняется большая градация скоростей обмена молекул растворителя в сольватокompлексах. В частности, в комплексном сольвате $[\text{CoCl}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^+$ молекулы метанола обмениваются почти в 100 000 раз медленнее, чем в сольватированном ионе $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^{2+}$.

Таблица 3.37. Константы скорости реакций обмена воды и метанола в сольватокompлексах металлов

Растворитель	Ион металла	$\lg k, \text{c}^{-1}$
Вода	Cr^{3+}	-6,3
	Co^{2+}	6,4
	Mn^{2+}	7,6
Метанол	Cu^{2+}	9,9
	Co^{2+}	5,0
	CoCl^+	3,2
	Cu^{2+}	8,0

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Назовите возможные координационные полиэдры для комплексов, у которых координационные числа равны 4, 5, 6 и 8.
2. Какие типы изомерии известны для координационных соединений? Приведите примеры.
3. Какие изомеры возможны для комплексов, содержащих соответственно моно- (ab), би- (cc), или тридентатные лиганды (ccc):
 - квадратноплоскостные и тетраэдрические состава Ma_2b_2 ;
 - октаэдрические состава Ma_2b_4 , Ma_3b_3 , Ma_4cc , $Ma_2(cc)_2$, $Maab(cc)_2$, $M(cc)_3$, Ma_3ccc , $M(ccc)_2$?
4. Как с помощью ИК-спектров можно определить:
 - способ координации NO_2^- -группы;
 - *цис*- или *транс*-строение соединения $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$?
5. О чем свидетельствует расщепление полосы протонов в ЯМР-спектре воды и диметилсульфоксида в водно-диметилсульфоксидных растворах соли алюминия? Как использовать эти спектры для установления состава сольваток комплексов?
6. Как с помощью спектров ЯМР ядер ^{19}F можно исследовать состав аквафторидохлоридных комплексов $In(III)$ в водном растворе?
7. Как с помощью спектров ПМР доказать образование и установить состав разнолигандных комплексов в системах $V(III)$ —ацетилацетон—дибензоилметан—дейтерохлороформ?
8. Как с помощью спектров ПМР можно определить максимальное координационное число в сольваток комплексе, например, в системе $Yb(ClO_4)_3$ —диметилформамид—дихлородейтерометилен?
9. Какой метод следует использовать для точного определения пространственного строения координационного соединения, синтезированного в виде монокристалла?
10. Какой метод исследования можно использовать для определения пространственного строения комплекса в растворе?
11. Как можно исследовать пространственное строение координационного соединения, находящегося в газовой фазе?
12. Как объяснить окрашивание координационного соединения переходных металлов?
13. Как предсказать количество полос в электронных спектрах координационных соединений переходных металлов?
14. Чем отличаются электронные спектры тетраэдрических и октаэдрических комплексов $Co(II)$?
15. Объясните природу окраски:
 - комплекса титана(IV) с пероксидом водорода;
 - комплексов титана(IV) и железа(III) с фенолами и полифенолами;
 - комплексов железа(III) и железа(II) с 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином;
 - водных растворов хлоридов $Cu(II)$, $Ni(II)$;
 - комплекса свинца с дитизоном.
16. Почему хлорид меди(II) в отличие от хлорида меди(I) окрашенный?

17. Как объяснить различную окраску безводных хлоридов Cu(II) , Ni(II) , их кристаллогидратов и водных растворов?

18. Почему синий безводный хлорид кобальта(II) становится розовым при поглощении влаги?

19. Определите «высокоспиновые» и «низкоспиновые» состояния комплексов. Приведите примеры комплексов, спиновое состояние которых зависит от температуры.

20. Как связан магнитный момент комплексов с электронной конфигурацией центрального атома?

21. Как связан магнитный момент комплексов с силой поля лигандов? Проиллюстрируйте ответ анализом магнитных свойств комплексов: $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$, $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$, $[\text{Co(NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Co(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$.

22. Как объяснить, что магнитный момент биядерного ацетатного координационного соединения меди(II) ($1,4\mu$) существенно меньше спинового момента ($1,7\mu$)?

23. Дайте определение ферро- и антиферромагнетикам.

24. Приведите примеры координационных соединений, обладающих свойствами молекулярных магнитов.

25. Объясните немонотонное изменение энергии образования ацидокомплексов, в которых центральными атомами являются одинаково заряженные ионы переходных металлов IV или V периодов.

26. Объясните отсутствие комплексов меди(II) с октаэдрической координационной сферой.

27. Как объяснить, что ацидокомплексы Co(II) имеют преимущественно тетраэдрическую координационную сферу, а комплексы Pt(II) — плоскостно-квадратную?

28. Приведите примеры влияния релятивистских эффектов на строение и свойства координационных соединений.

29. С помощью каких методов можно установить степень окисления центрального атома в соединениях переходных металлов?

30. Какие магнитные моменты имеют комплексы V(IV) , Mn(II) , Ni(II) , Fe(III) , Cu(II) состава ML_6 в высокоспиновых состояниях, если они определяются числом неспаренных электронов?

31. Определите эффективный g -фактор. Какие взаимодействия в веществе влияют на его величину?

32. Как можно определить параметры спин-гамильтониана вещества с помощью спектров ЭПР монокристаллов?

33. Как можно определить состав комплексов в растворе с помощью ЯМР-спектроскопии?

34. Как можно определить состав комплексов в растворе с помощью метода парамагнитной релаксации?

35. Как с помощью исследования парамагнитной релаксации можно определить константы скоростей реакций обмена лигандов в комплексах?

36. Какие параметры строения комплексов можно определить с помощью γ -резонансной спектроскопии? Приведите примеры.

37. Как можно определить эффективный заряд атомов в соединениях с помощью рентгеноэлектронной спектроскопии?

38. Какую информацию о составе и строении соединений можно получить с помощью фотоэлектронной спектроскопии?
39. Сформулируйте принцип изоэлектронной аналогии. Приведите примеры его использования.
40. Сформулируйте принцип изообальной аналогии. Приведите примеры его использования.
41. Каковы особенности строения π -комплексов по сравнению с вернеровскими?
42. Опишите модель дативного π -взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 3

1. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1986.
2. Берсукер И.Б. Эффект Яна—Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. М.: Наука, 1987.
3. Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1986.
4. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. М.: Высш. шк., 1987.
5. Дьячков П.Н., Левин А.А. Вибронная теория относительной стабильных изомеров в неорганических молекулах и комплексах // Итоги науки и техники. Сер. Строение молекул и хим. связь. М.: ВИНТИ. 1987. Т. 11.
6. Ионова Г.В., Першина В.Г., Спицын В.И. Электронное строение актинидов. М.: Наука, 1986.
7. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
8. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И. Рентгеноспектральный метод изучения аморфных тел. EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука (СОРАН), 1988.
9. Мазалов Л.Н., Юматов В.Д., Мурахтанов В.В. Рентгеновские спектры молекул. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1977.
10. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991.
11. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. М.: Наука, 1987.
12. Осипов О.А., Гарновский А.Д., Минкин В.И., Коган В.А., Колодяжный Ю.В., Курбатов В.П., Шейнкер В.Н. Дипольные моменты в химии комплексных соединений. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 1976.
13. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. СПб: Наука, 1994.

4

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Химические реакции с участием координационных соединений очень разнообразны. Прежде всего — это реакции комплексообразования, примеры которых рассмотрены во второй главе. Их конечным продуктом являются координационные соединения. В некоторых химических реакциях комплексообразования является промежуточной стадией. Такие реакции составляют основу многих природных биохимических процессов: фиксация азота бактериями, усваивание кислорода животными в процессе дыхания, фотохимический синтез углеводов из углекислого газа и воды и др. Актуальность этих реакций обусловила становление новой области химии — *металлокомплексного катализа*, находящегося на стыке координационной и органической химии. Реакции синтеза, основанные на металлокомплексном катализе, составляют сегодня значительную часть химических, биохимических и химико-технологических процессов.

Механизмы реакций комплексообразования чрезвычайно разнообразны, а скорости этих реакций изменяются в пределах десятков порядков. Самые быстрые реакции происходят мгновенно, со скоростью, определяемой диффузией реагентов, а не стадией образования комплекса. Самые медленные реакции длятся месяцами и больше.

Реакции координационных соединений, как любые химические реакции, характеризуются термодинамическими и кинетическими параметрами. *Термодинамические параметры* характеризуют энергетическую выгодность реакции как разность свободных энергий исходных и конечных продуктов. *Кинетические параметры* характеризуют скорость и изменение энергии системы во время прохождения реакции.

Если исходные вещества могут реагировать несколькими способами, т. е. реакция может проходить разными путями, это означает, что существует конкуренция между термодинамическими и кинетическими факторами. Если реакция может идти двумя путями (по двум разным механизмам) и оба пути термодинамически выгодны, то реализуется тот механизм, который обеспечивает более быстрое протекание реакции. Тогда говорят о главенствующей роли кинетического фактора. Если разные пути реакции соответствуют близким скоростям, то реализуется путь, при котором образуются термодинамически наиболее выгодные продукты. Тогда считают главенствующими термодинамические факторы.

Рассмотрим взаимодействие AgNO_3 с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, которое в разных условиях проходит по-разному. Если раствор нитрата серебра прибавлять по каплям к раствору тиосульфата натрия, то внешне никаких изменений не происходит,

так как с большой скоростью образуется бесцветный комплекс $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Если же к раствору AgNO_3 добавлять $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, то выпадает белый осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который со временем чернеет, так как переходит в термодинамически более стабильный Ag_2S .

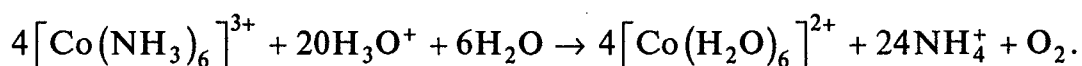
Таким образом, характер взаимодействия одних и тех же веществ иногда существенно зависит и от порядка смешивания реагентов. Существенно могут влиять на протекание реакций температура, состав среды, природа растворителя и др.

При изучении кинетики реакций измеряют их скорость и определяют механизм. В газовой фазе устойчивость комплексов и скорость их образования изменяются симбатно, т. е. чем устойчивее комплексы, тем быстрее они образуются из соответствующих компонентов. Если же реакция комплексообразования происходит в растворе, то важным фактором становится взаимодействие растворителя с компонентами реакции.

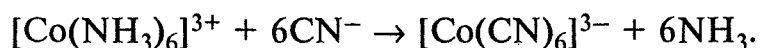
Комплексы могут реагировать с другими лигандами (реакции обмена лигандов). Они называются *лабильными*, если реакции обмена идут быстро. В противном случае комплексы называются *инертными*.

Часто устойчивые комплексы медленнее реагируют с новыми лигандами, а неустойчивые — быстро. Например, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ характеризуется большой устойчивостью и является инертным комплексом, тогда как $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -ион менее устойчив и является лабильным. Вместе с тем, тетрацианато-комплексы, например, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, являются устойчивыми, как и большинство комплексных цианидов металлов, но они лабильны. Причиной разной реакционной способности устойчивых цианидных комплексов является различие механизмов реакций.

Однако не следует считать инертность определенного комплекса абсолютной; его свойства существенно зависят от внешних условий. Так, инертный в нейтральной и щелочной средах гексаамминкобальт(III) реагирует с водой в кислой среде:



Поскольку эта реакция происходит медленно, гексаамминкобальт(III) в водном растворе можно считать инертным. Однако он является лабильным в присутствии цианид-ионов, быстро замещающих аммиак в координационной сфере:

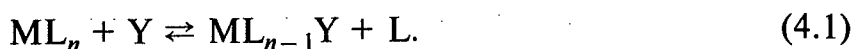


Лабильными являются большинство аквакомплексов переходных металлов (за исключением гексааквакомплексов $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Rh}(\text{III})$, $\text{Ir}(\text{III})$ и некоторых других).

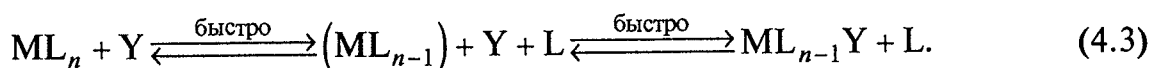
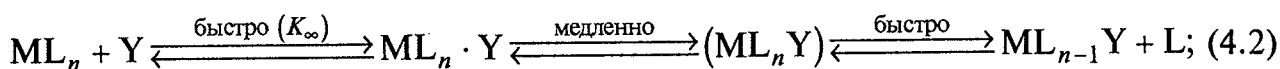
Таким образом, необходимо различать понятия *лабильность* (кинетический параметр) и *устойчивость комплексов* (термодинамический параметр). Устойчивые комплексы могут быть как инертными, так и лабильными. Например, гексааквакомплексы $\text{Cr}(\text{III})$ и $\text{Fe}(\text{III})$ очень близки по устойчивости, но существенно различаются по лабильности: первый — инертный (замещение воды лигандами определяется константой скорости $\approx 10^{-6} \text{ с}^{-1}$), а второй — лабильный (константа скорости реакции обмена $\approx 10^2 \text{ с}^{-1}$). Как видим, скорости реакций комплексообразования этих акваионов различаются в 100 миллионов раз.

4.1. ОБМЕН МОЛЕКУЛ РАСТВОРИТЕЛЯ В СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСАХ

Реакции обмена лигандов в общем виде описываются уравнением



Механизмы таких реакций можно охарактеризовать с помощью разных моделей:



В реакции обмена по механизму (4.2) на первом этапе образуется внешнесферный ассоциат $ML_n \cdot Y$, концентрация которого определяется константой образования K_{ac} . На втором этапе образуется промежуточный комплекс $(ML_n Y)$ с повышенным координационным числом. Такой механизм называется *ассоциативным (A)*, а скорость реакции второго порядка характеризуется константой k_a . Промежуточное соединение в реакции (4.3) (ML_{n-1}) имеет меньшее координационное число, чем исходный комплекс, образуется по реакции первого порядка с константой скорости k_d . Такой механизм реакции называется *диссоциативным (D)*. Вместе с тем исследования показали, что кроме этих граничных моделей, механизмы многих реакций замещения можно охарактеризовать как *синхронный процесс* присоединения нового лиганда и удаления старого (замещаемого) лиганда. Этот синхронный процесс может в определенной мере опережаться присоединением нового лиганда или удалением замещаемого лиганда. Синхронный механизм с опережающим присоединением обозначается как I_a (*синхронно-ассоциативный*). Синхронный механизм с опережающей диссоциацией комплекса обозначается I_d (*синхронно-диссоциативный*).

Скорость реакции, проходящей по ассоциативному механизму [уравнение (4.2)], определяется медленной стадией образования промежуточного продукта $(ML_n Y)$ и является реакцией второго порядка:

$$-d[ML_n]/dt = k_a[ML_n][Y]. \quad (4.4)$$

Если эксперимент проводится в условиях значительного избытка реагента Y , его концентрация в ходе реакции почти не изменяется и потому скорость реакции замещения описывается уравнением

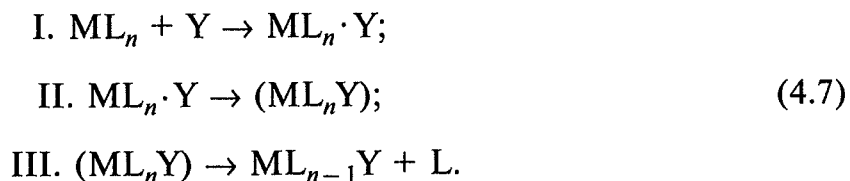
$$v_a = k'_a [ML_n], \quad (4.5)$$

где $k'_a = k_a [Y]$ — константа скорости реакции псевдопервого порядка.

Реакция замещения, происходящая по диссоциативному механизму [уравнение (4.3)], является реакцией первого порядка и описывается уравнением

$$-d[ML_n]/dt = k_d[ML_n]. \quad (4.6)$$

Реакции с синхронным механизмом замещения можно рассматривать как трехстадийный процесс:



На первой стадии быстро образуется малостойкий внешнесферный ассоциат, например, ионная пара $(\text{ML}_n)^{n+} \cdot \text{Y}^{m-}$, концентрация которого определяется константой образования K_{ac} . Второй, самой медленной стадией, определяющей общую скорость реакции, является синхронное замещение с образованием промежуточного комплекса $(\text{ML}_n \text{Y})$. На этой стадии ассоциат по реакции первого порядка с константой скорости k медленно превращается в промежуточный комплекс $(\text{ML}_n \text{Y})$, быстро разлагающийся с образованием продуктов замещения на третьей стадии. Общая скорость реакции зависит как от концентрации ассоциата, так и от скорости реакции на второй стадии — стадии синхронного замещения. При избытке Y реакцию синхронного обмена можно охарактеризовать константой псевдопервого порядка k' :

$$k' = kK_{ac}[\text{Y}]/(1 + K_{ac}[\text{Y}]). \quad (4.8)$$

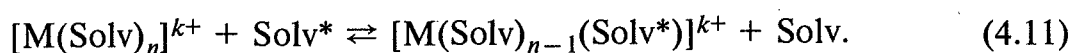
Часто K_{ac} очень мала и $1 + K_{ac}[\text{Y}] \approx 1$, тогда

$$k' = kK_{ac}[\text{Y}]. \quad (4.9)$$

Может реализоваться ситуация, когда в условиях эксперимента $K_{ac}[\text{Y}] \gg 1$, тогда

$$k' = k. \quad (4.10)$$

Наиболее исследованы реакции обмена молекул растворителя:



В таких реакциях состав и заряд комплекса не изменяется, что облегчает теоретическую интерпретацию кинетических параметров. Уже накоплены кинетические данные для реакций обмена лигандов во многих сольватах.

Константы скорости реакций обмена молекул воды в гидратах разных металлов изменяются в интервале, охватывающем 18 порядков (рис. 4.1). Из этих данных следует, что скорость обмена молекул воды (лабильность аквакомплексов) определяется не только зарядами центральных ионов. В частности, трехзарядные акваионы иттрия, скандия, лантаноидов более лабильны, чем акваионы никеля(II) и магния(II), а акваионы хрома(III) и родия(III) являются наиболее инертными среди исследованных акваионов.

Значительный прогресс в выяснении механизмов реакций связан с возможностью измерения объемов активации. Для определения механизма реакции по измеренным кинетическим параметрам (теплота, энтропия и объем активации) нужно иметь теоретическую модель изменения этих параметров в ходе реакции. Объем активации — сложная величина, зависящая от парциальных молярных объемов лиганда, выходящего при диссоциативном механизме или

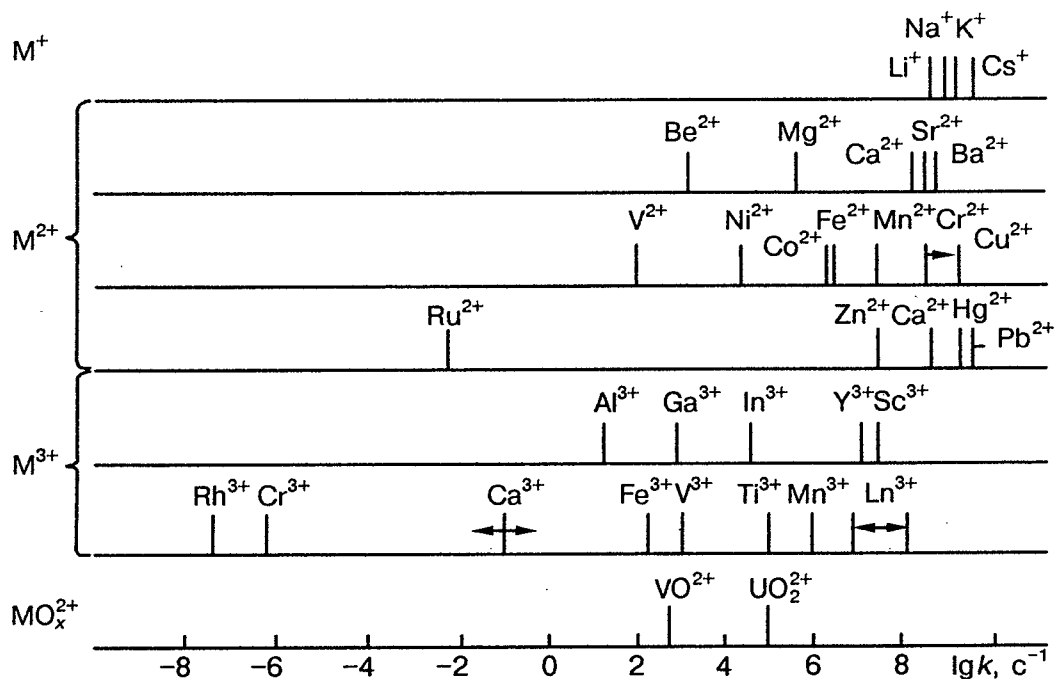


Рис. 4.1. Логарифмы констант скорости обмена воды ($t = 25^\circ\text{C}$) для акваионов металлов

входящего — при ассоциативном. Эти величины можно рассматривать как предельные оценки объемов активации. При синхронном механизме объем активации намного меньше этих предельных величин. Он может даже приближаться к нулю и является сложной функцией длины связи центрального атома с входящим или выходящим лигандом.

Кроме этих «внутренних» факторов, определяющих объем внутренней сферы, в переходном комплексе, проявляются и внешние, связанные с изменением сольватной оболочки в процессе образования промежуточного комплекса. При этом особенно существенно изменение сольватации при изменении заряда комплекса. Если оба лиганда, замещаемый и вступающий, являются нейтральными, изменение сольватной оболочки существенно меньше, чем в реакциях, в которых заряды промежуточного комплекса и исходного комплекса различаются. С увеличением заряда сольватная оболочка сжимается (*эффект электрострикции*), а при уменьшении — становится более рыхлой. Дополнительной величиной, помогающей интерпретировать объемный профиль реакции, является *сжимаемость активации* (Δk^*):

$$\Delta k^* = \Delta \beta^* / \Delta V^*, \quad \Delta \beta^* = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (4.12)$$

где $\Delta \beta^*$ — коэффициент сжимаемости активации, который можно вычислить по зависимости скорости реакции от давления:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{\Delta V_0 P}{RT} + \frac{\Delta \beta^* P^2}{2RT}.$$

Величины Δk^* , $\Delta \beta^*$ отражают общие изменения сольватации в растворе. Свободный растворитель имеет наибольшую сжимаемость, а растворитель в

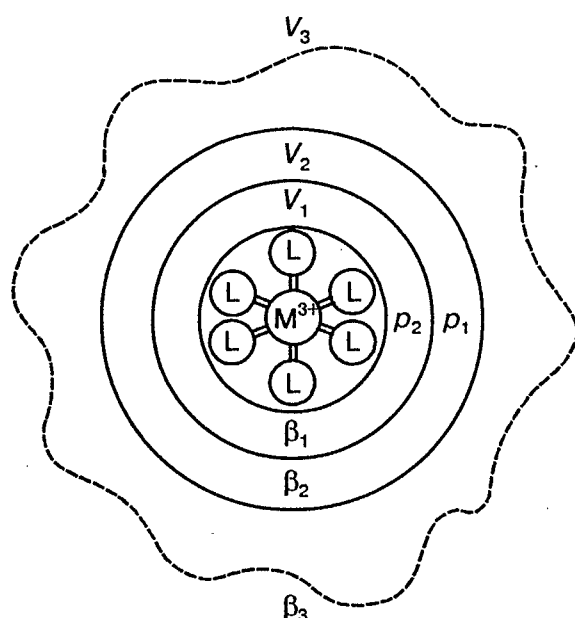


Рис. 4.2. Модель сольватации октаэдрического комплекса с центральным атомом M^{3+}

составе внутренней сферы комплекса — наименьшую. Растворитель, образующий внешнюю сферу, имеет промежуточную сжимаемость.

Одна из известных моделей сольватной оболочки показана на рис. 4.2. Эта модель малоэффективна для количественных оценок, однако ее качественное использование полезно. На рисунке обозначены молярные объемы ($V_1 = 15,0$, $V_2 = 15,6$, $V_3 = 18,0$ см³/моль). Эффективное давление внутри разных слоев сольватной оболочки возрастает с приближением к центральному атому ($p_1 = 7,5 \cdot 10^2$ и $p_2 = 32 \cdot 10^2$ МПа, соответственно, для внешней и внутренней сфер). В этом же направлении уменьшается сжимаемость, см³/(моль · МПа): $\beta_1 = 0,12$, $\beta_2 = 0,22$, $\beta_3 = 0,84$.

В соответствии с этой моделью в реакциях обмена или при образовании комплексов, происходящих по *D*-механизму, следует ожидать максимальных положительных значений коэффициента сжимаемости активации, поскольку вода из зоны с малой сжимаемостью (внутренняя сольватная оболочка) выходит в зону с большей сжимаемостью (свободный растворитель). При *I_a*-механизме $\Delta\beta^*$ остается положительной величиной, хотя и имеет меньшее значение (чем в реакциях с *D*-механизмом). В реакциях замещения с механизмами *A* и *I_a* величины $\Delta\beta^*$ становятся отрицательными. Однако $\Delta\beta^*$ сегодня используют не часто из-за экспериментальных ошибок существующих методик измерения этих величин (см. табл. 4.3 и 4.4).

Из-за трудностей создания строгой теоретической модели образования переходных комплексов в реакциях замещения, проходящих по разным механизмам, разработаны полуэмпирические «специализированные» модели, дающие возможность интерпретировать и систематизировать экспериментальные энергетические и объемные профили реакций.

Рассмотрим одну из таких моделей, предложенную Т. Сведлом в 1983 г., для оценки изменения молярных объемов акваионов ΔV при изменении к. ч. в ассоциативном или диссоциативном процессах:

$$V = 2,5237 \cdot 10^{-6}(r^* + 238,7)^3 - 18,07n - 417,5z^2/(r^* + 238,7), \quad (4.13)$$

где r^* — эффективный ионный радиус, пм; z — заряд центрального атома; V — абсолютный парциальный молярный объем акваиона (при бесконечном разбавлении, температуре 298 К и давлении 0,1 МПа), см³/моль.

В уравнении (4.13) первое слагаемое — это молярный объем квазисферического комплекса $[M(H_2O)_n]^{z+}$ с радиусом $(r^* + \Delta r)$, где Δr — эмпирически подобранный параметр ($238,7 \pm 0,7$) пм, учитывающий плотное покрытие центрального иона молекулами воды во внутренней сфере с учетом электрострикции (изменения эффективного объема молекул воды под влиянием центрального иона). Второе слагаемое учитывает изменение объема свободного растворителя при исключении из него координированных молекул воды, входящих во внутреннюю сферу сольватоконплекса. Последнее слагаемое описывает изменение объема свободного растворителя, происшедшего под действием акваиона (эффект электрострикции).

Эффективный радиус иона в промежуточном комплексе рассчитывается, исходя из того, что при изменении координационного числа комплекс перестраивается и изменяется среднее расстояние металл—лиганд. Эффективные радиусы центрального атома при диссоциативном процессе уменьшаются, а при ассоциативном — увеличиваются. Поправки для эффективного радиуса по Сведлу для комплекса с к. ч. 6 равны $-6,5$ пм и $+6,1$ пм для диссоциативного и ассоциативного процессов соответственно.

Рассчитанные по формуле (4.13) объемы активации мало отличаются по абсолютной величине для предельных D - и A -механизмов и, например, для Fe^{3+} и Fe^{2+} равны, соответственно, 13,5 и 13,1 см³/моль.

Среди факторов, определяющих скорости реакций обмена, выделяют электронные (энергия и характер связи), пространственные (радиус центрального иона, форма координационных полиэдров исходного и промежуточного комплексов) и заряд акваиона.

Исследовано много реакций обмена растворителя в сольватоконплексах. Примеры измеренных кинетических параметров исследованных реакций обмена воды в октаэдрических акваконплексах металлов $[M(H_2O)_6]^{n+}$ ($n = 2, 3$) приведены в табл. 4.1.

Свойства гидратов ионов переходных металлов качественно описываются теорией кристаллического поля. Теплота активации должна зависеть от разности энергий стабилизации кристаллическим полем исходного комплекса и переходного состояния.

При предположении одинакового механизма реакции обмена воды в высокоспиновых октаэдрических акваконплексах двух- и трехзарядных ионов переходных металлов IV периода, максимальную кинетическую инертность должны иметь ионы с конфигурациями d^3 и d^8 . Как видим из данных табл. 4.1, среди гидратов двухвалентных металлов действительно наиболее инертными являются акваконплексы ванадия и никеля. Среди трехвалентных ионов по этой же причине наиболее инертный комплекс образует хром.

Другой важный фактор, влияющий на реакционную способность комплексов, — эффект Яна—Теллера, приводящий к деформации октаэдрической сферы и снижению энергии активации образования промежуточного комплекса как при диссоциативном, так и при ассоциативном механизмах замещения. Именно влиянием эффекта Яна—Теллера можно объяснить большие скорости

Таблица 4.1. Кинетические данные для реакций обмена молекул воды в водных растворах солей металлов

Ион	k , с^{-1}	ΔH , кДж/моль	ΔS , $\text{кДж/(К} \cdot \text{моль)}$	ΔV , $\text{см}^3/\text{моль}$	r^* , пм^*	Электронная конфигурация ц. а.
V^{2+}	87,0	$61,8 \pm 0,7$	$-0,4 \pm 1,9$	$-4,1 \pm 0,1$	79	t_{2g}^3
Mn^{2+}	$2,1 \cdot 10^7$	$32,9 \pm 1,3$	$5,7 \pm 5,0$	$-5,4 \pm 0,1$	83	$t_{2g}^3 e_g^2$
Fe^{2+}	$4,4 \cdot 10^6$	$41,4 \pm 1,2$	$21,2 \pm 4,8$	$3,8 \pm 0,2$	78	$t_{2g}^4 e_g^2$
Co^{2+}	$3,2 \cdot 10^6$	$46,9 \pm 1,2$	$37,2 \pm 3,7$	$6,1 \pm 0,2$	74	$t_{2g}^5 e_g^2$
Ni^{2+}	$3,2 \cdot 10^4$	$56,9 \pm 0,8$	$32,0 \pm 3,0$	$7,2 \pm 0,3$	69	$t_{2g}^6 e_g^2$
Cu^{2+}	$5,0 \cdot 10^9$	16,7	—	—	—	$t_{2g}^6 e_g^3$
Ti^{3+}	$1,8 \cdot 10^5$	43,4	1,2	-12,1	6	t_{2g}^1
V^{3+}	$5,0 \cdot 10^2$	49,4	-28	-8,9	64	t_{2g}^2
Cr^{3+}	$2,4 \cdot 10^{-6}$	108,6	11,6	$-9,3 \pm 0,3$	61	t_{2g}^3
Fe^{3+}	$1,6 \cdot 10^2$	$64,0 \pm 2,5$	$12,1 \pm 6,7$	$-5,4 \pm 0,4$	64	$t_{2g}^3 e_g^2$
Ru^{3+}	$3,5 \cdot 10^{-6}$	89,8	-48,2	-8,3	—	t_{2g}^5
Rh^{3+}	$4,0 \cdot 10^{-8}$	—	—	—	—	t_{2g}^6
Al^{3+}	1,29	84,7	41,6	5,7	54	—
Ga^{3+}	$4,0 \cdot 10^2$	67,1	30,1	5,0	62	—

* Ионные радиусы взяты по Р. Шеннону.

обмена растворителя в сольватах Cu^{2+} и Ti^{3+} соответственно среди двух- и трехвалентных металлов. В табл. 4.1 приведены также данные для аквакомплексов ионов V периода, Ru^{3+} и Rh^{3+} . В гексагидратах рутения(III) и родия(III) реализуется сильное поле, и потому энергия стабилизации кристаллическим полем максимальна для гексагидрата родия(III) и близка к максимальной величине для гексагидрата рутения(III). Сравнительно высокая инертность этих гидратов, по мнению авторов, обусловлена именно этим.

Лабильность сольватоконплексов уменьшается с ростом заряда центрального иона. Высокая лабильность гидратов трехзарядных лантаноидов не противоречит этому утверждению, так как лантаноиды имеют большее к. ч., чем переходные металлы IV периода.

Важным результатом исследований кинетики реакций обмена при разных давлениях, выполненных, в частности, в лаборатории А. Мербаха (Швейцария), является открытие изменения механизма таких реакций в сольватах двух- и трехзарядных ионов переходных металлов IV периода и лантаноидов. Экспериментальные данные приведены в табл. 4.1 для реакций обмена воды и в табл. 4.2 — для реакций обмена метанола, ацетонитрила, диметилформамида и др.

Таблица 4.2. Кинетические данные для реакций обмена молекул растворителя в растворах солей металлов

Ион	k , с ⁻¹	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/(К·моль)	ΔV , см ³ /моль	r^* , пм	Растворитель
Mn ²⁺	—	—	—	-5,0	—	MeOH
	—	—	—	-7,0	—	MeCN
Fe ²⁺	—	—	—	0,4	—	MeOH
	—	—	—	3,0	—	MeCN
	—	—	—	8,5	—	dmf
Co ²⁺	—	—	—	8,9	—	MeOH
	—	—	—	8,1	—	MeCN
Cu ²⁺	—	—	—	8,3	—	MeOH
Ti ³⁺	$6,6 \cdot 10^4$	23,6	-73,6	-5,7	270	dmf
V ³⁺	13,1	38,5	-94,5	-10,1	311...349	MeOH
Cr ³⁺	$3,1 \cdot 10^{-8}$	96,7	-64,5	-11,3	348	dmf
	$3,3 \cdot 10^{-7}$	97,1	-43,5	-6,3	338	dmsO
Fe ³⁺	9,3	62,5	-16,7	-3,1	308...378	dmsO
	61	42,3	-69,0	-0,9	255...299	dmf
Ga ³⁺	1,87	72,5	3,5	13,1	334	dmsO*
	1,72	85,1	45,1	7,9	314	dmf*
	6,4	76,5	27,0	20,7	319	tmpa*
Sc ³⁺	736(85)	34,1	-75,6	-23,8	—	tmpa**
In ³⁺	(7,6)	32,8	-118,0	-21,4	—	tmpa**
Al ³⁺	0,30	82,6	22,3	15,6	—	dmf
	0,05	88,3	28,4	13,1	—	dmsO
	0,78	85,1	38,2	22,5	—	tmpa

** В скобках приведены значения констант скоростей реакций второго порядка по ассоциативному механизму k^{298} , л/с.

Для начальных элементов IV периода (ванадий, марганец) объем активации — отрицательная величина, тогда как от железа до никеля объем активации положительный и бóльший по величине. Энтропия активации для первых элементов IV периода (ванадий и марганец) близка к нулю, а для последующих имеет положительное значение (см. табл. 4.1).

Характер изменения объема и энтропии активации в ряду металлов дал основание утверждать, что для сольватов ванадия и марганца обмен растворителя осуществляется по I_a -механизму, тогда как для более тяжелых элементов — по I_d -механизму. Изменение механизма реакции может быть обусловлено уменьшением ионных радиусов в этом ряду элементов. В ряду трехзарядных ионов наблюдается изменение от почти диссоциативного D -механизма для сольватов титана до синхронного диссоциативного I_d -механизма для сольватов железа. Эти изменения механизмов в ряду переходных металлов наблюдаются как для водных растворов, так и для неводных растворителей.

Абсолютные значения объемов активации зависят от объемов молекул растворителя. Поэтому, например, в сравнении с водой объем активации обмена триметилфосфата значительно больше как для ассоциативного, так и для диссоциативного механизмов (см. табл. 4.2).

Другая особенность неводных растворителей — меньшая скорость обмена по сравнению с водой. Скорость обмена триметилфосфата в 62 раза меньше скорости обмена воды в сольватах галлия(III). Соотношение скоростей обмена воды и диметилформамида (диметилсульфоксида) изменяется от 2,6 (17) для железа(III) до 232 (214) для галлия(III). Кинетические данные для реакций обмена воды и диметилформамида в сольватах лантаноидов приведены в табл. 4.3 и 4.4. Эти данные позволяют утверждать, что в аквакомплексах начальных элементов ряда лантаноидов в разбавленных водных растворах координационное число равно 9, а в аквакомплексах элементов второй половины ряда — 8.

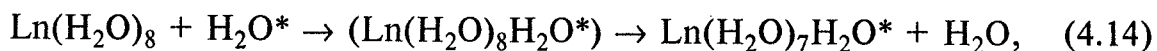
Таблица 4.3. Кинетические данные для реакций обмена молекул воды в растворах солей Ln(III)

Металл (III)	$k \cdot 10^{-7}, \text{с}^{-1}$ (298 К)	$\Delta H^*,$ кДж/моль	$\Delta S^*,$ кДж/(К · моль)	$\Delta V^*,$ см ³ /моль	$\Delta \beta^* \cdot 10^2,$ см ³ /(моль · МПа)
Ce	—	—	—	—11,8	—
Tb	$55,8 \pm 1,3$	$12,1 \pm 0,5$	$-36,9 \pm 1,6$	$-5,7 \pm 0,5$	$0,3 \pm 1,6$
Dy	$43,4 \pm 1,0$	$16,6 \pm 0,5$	$-24,0 \pm 1,5$	$-6,0 \pm 0,4$	$-0,4 \pm 1,4$
Ho	$21,4 \pm 0,4$	$16,4 \pm 0,4$	$-30,5 \pm 1,3$	$-6,6 \pm 0,4$	$-0,6 \pm 1,3$
Er	$13,3 \pm 0,2$	$18,4 \pm 0,3$	$-27,8 \pm 1,1$	$-6,9 \pm 0,4$	$0,3 \pm 1,2$
Tm	$9,1 \pm 0,2$	$22,7 \pm 0,6$	$-16,4 \pm 1,9$	$-6,0 \pm 0,8$	$1,2 \pm 3,0$
Yb	$4,7 \pm 0,2$	$23,3 \pm 0,9$	$-21,0 \pm 3,3$	—	—

Таблица 4.4. Кинетические данные для реакции обмена молекул диметилформамида в растворах солей Ln(III)

Металл (III)	$k \cdot 10^{-7}, \text{с}^{-1}$ (298 К)	$\Delta H^*,$ кДж/моль	$\Delta S^*,$ кДж/(К · моль)	$\Delta V^*,$ см ³ /моль	$\Delta \beta^* \cdot 10^2,$ см ³ /(моль · МПа)
Tb	$1,9 \pm 0,1$	$14,09 \pm 0,4$	$-58,25 \pm 2,1$	$5,2 \pm 0,2$	$-0,9 \pm 0,7$
Dy	$0,63 \pm 0,03$	$13,76 \pm 0,4$	$-68,54 \pm 1,6$	$6,1 \pm 0,2$	$-0,74 \pm 0,5$
Ho	$0,36 \pm 0,06$	$15,31 \pm 0,8$	$-68,13 \pm 4,0$	$5,2 \pm 0,5$	$0,2 \pm 0,9$
Er	$1,3 \pm 0,4$	$23,64 \pm 1,8$	$-29,57 \pm 8,6$	$5,4 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,9$
Tm	$3,1 \pm 0,3$	$33,18 \pm 0,5$	$9,85 \pm 2,4$	$7,4 \pm 0,3$	$0,03 \pm 0,9$
Yb	$9,9 \pm 0,9$	$39,30 \pm 0,6$	$39,95 \pm 2,7$	$11,8 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,9$

Объем активации для ассоциативного механизма реакции



рассчитанный для лантаноидов по формуле Сведла [уравнение (4.13)], равен $-12,9 \text{ см}^3/\text{моль}$, что хорошо согласуется с экспериментально измеренным объемом активации этой реакции для $\text{Ce}(\text{III})$ ($-11,8 \text{ см}^3/\text{моль}$, см. табл. 4.3). Реакции обмена воды в аквакомплексах элементов второй половины ряда лантаноидов, исходя из экспериментальных данных (см. эту же табл.) происходят по синхронно-ассоциативному механизму I_a .

В реакциях обмена диметилформамида (в отличие от водных растворов) осуществляется синхронно-диссоциативный механизм (см. табл. 4.4). Изменение механизма связано с большими в сравнении с молекулами воды размерами диметилформамида и не является спецификой сольватов лантаноидов. Аналогичное изменение механизма реакций обмена происходит, например, в растворах сольватов марганца(II).

4.2. ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ

Реакции образования комплексов в водных растворах, которые рассматриваются как реакции замещения воды во внутренней сфере лигандом, можно условно разделить на три группы:

- 1) быстрые реакции, скорость которых лимитируется диффузией реагирующих молекул. Константы скорости обмена воды в аквакомплексах больше, чем 10^7 с^{-1} ;
- 2) реакции, в которых лимитирующей стадией реакции комплексообразования является замещение молекул координированной воды лигандом. Константы скорости обмена воды в аквакомплексах меньше, чем 10^7 с^{-1} ;
- 3) преимущественно медленные реакции, в которых происходит гидролиз во внешнесферном ассоциате. Скорость таких реакций зависит от кислотности акваионов металлов и основности лигандов.

Основными факторами, определяющими скорость реакций образования комплексов в растворах, являются:

- заряды реагирующих ионов, диполь-дипольное взаимодействия, образование водородных связей и др., влияющие на устойчивость внешнесферных ассоциатов;
- способность акваионов металлов к гидролизу и кислотно-основные свойства лигандов;
- пространственное строение лигандов;
- природа раствора: ионная сила, кислотность, температура;
- природа растворителя.

4.2.1. Замещение молекул растворителя во внутренней сфере монодентатными лигандами

Замещение молекул растворителя монодентатными лигандами — это простейшие реакции комплексообразования. К ним относятся реакции образования ацидокомплексов с галогенидами и псевдогалогенидами, взаимодействие

сольватоккомплексов с аммиаком, тиомочевинной и другими нейтральными льюисовскими основаниями.

Экспериментальные данные по кинетике реакций образования комплексов с монодентатными лигандами приведены в табл. 4.5. Об особенностях комплексообразования металлов с разными лигандами, а также о соотношении скоростей реакций обмена растворителя на лиганд (реакция комплексообразования) и реакции обмена молекул растворителя можно судить по величине $k_{\text{обр}}/k_{\text{обм}}$.

Из приведенных данных можно сделать следующие выводы.

♦ Значения констант скорости реакций образования комплексов переходных элементов IV периода различаются на 8 порядков для ионов двухвалентных металлов и на 13 порядков — для трехзарядных ионов. В то же время отношение константы скорости образования комплекса к константе скорости обмена молекул воды во внутренней сфере изменяется обычно в пределах одного порядка и лишь иногда — в пределах двух порядков для двухвалентных ионов. Для трехзарядных ионов эта величина изменяется обычно в пределах трех порядков, но иногда бывают более существенные изменения.

Таким образом, скорости реакций обмена молекулы растворителя другим лигандом в координационной сфере сольватоккомплексов металлов определяются металлом и зарядом сольватоккомплексов и значительно меньше зависят от состава лигандов.

Слабая зависимость $k_{\text{обр}}$ от состава лигандов для данного металла свидетельствует о подобии механизма как в реакциях обмена воды, так и в реакциях замещения воды монодентатными лигандами.

♦ В соответствии с уравнениями (4.7), $k_{\text{обр}} = K_{\text{ac}}k_1$, следовательно приведенный диапазон изменений значений отношения $k_{\text{обр}}/k_{\text{обм}}$ может быть обусловлен изменением K_{ac} как функции состава лиганда. В настоящее время нет ни экспериментальных, ни теоретических оценок этих констант с достаточной точностью. В приведенных рассуждениях следовало бы учесть также существенную зависимость K_{ac} от ионной силы растворов в условиях кинетического эксперимента. Но опубликованные кинетические данные для разных реакций получены при разных ионных силах растворов, что не дает возможности их сравнивать.

♦ В табл. 4.5 приведены константы скоростей реакций комплексообразования с лигандами, находящимися в разных кислотно-основных формах. Протонирование донорных атомов лигандов уменьшает скорости этих реакций. Приведем отношения констант скоростей реакций комплексообразования с непротонированными и протонированными лигандами для фторидов двухвалентных металлов: Mn = 1,2; Fe = 1,5; Co = 0,3; Ni = 2,7; Cu = 7,1. Для ацетата Ti(III) такое отношение равно 1818, а для сульфата железа(III) — 78. Таким образом, протонированные лиганды медленнее реагируют с аквакомплексами, чем непротонированные. Исключением является образование фторидного комплекса Co(II), что, однако, может быть связано с неточностью данных или несоответствием ионных сил растворов. Скорости реакций образования комплексов трехвалентных металлов при протонировании лигандов понижаются более существенно.

Зависимость скорости реакций образования комплексов от зарядов лигандов проиллюстрирована в табл. 4.6 и на рис. 4.3. Устойчивость внешнесферных

Таблица 4.5. Кинетические параметры реакций образования комплексов металлов с монодентатными лигандами

Ион	Лиганд	$k_{\text{обр}}$ л/(моль · с)	$k_{\text{обр}}/k_{\text{обм}}$
V^{2+}	F^-	28	0,02
	NCS^-	28	0,02
Mn^{2+}	F^-	$2,7 \cdot 10^6$	0,09
	HF	$2,2 \cdot 10^6$	0,07
	Cl^-	$1,5 \cdot 10^7$	0,5
Fe^{2+}	F^-	$1,4 \cdot 10^6$	0,4
	HF	$9,3 \cdot 10^5$	0,3
Co^{2+}	F^-	$1,8 \cdot 10^5$	0,09
	HF	$5,5 \cdot 10^5$	0,3
	NH_3	$1,1 \cdot 10^5$	0,05
	Him	$1,3 \cdot 10^5$	0,06
Ni^{2+}	F^-	$8,4 \cdot 10^3$	0,3
	HF	$3,1 \cdot 10^3$	0,1
	NCS^-	$5,0 \cdot 10^3$	0,13
	NH_3	$4,5 \cdot 10^3$	0,15
	Him	$3,2 \cdot 10^3$	0,11
	H_2im^+	$4,0 \cdot 10^2$	0,02
	Py	$4,0 \cdot 10^3$	0,09
	acet $^-$	$1,5 \cdot 10^5$	5,0
Cu^{2+}	F^-	$2,2 \cdot 10^8$	0,04
	HF	$3,1 \cdot 10^7$	0,01
	Him	$5,7 \cdot 10^8$	0,11
	acet $^-$	$1,5 \cdot 10^9$	0,3
Ti^{3+}	SCN^-	$1,0 \cdot 10^4$	0,006
	acet $^-$	$2,0 \cdot 10^6$	11,1
	Hacet	$1,1 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
	$HC_2O_4^-$	$4,0 \cdot 10^5$	2,2
V^{3+}	SCN^-	$1,1 \cdot 10^2$	0,22
	Cl^-	≤ 3	$\leq 0,006$
	$HC_2O_4^-$	$1,3 \cdot 10^3$	2,6
Cr^{3+}	SCN^-	$3,5 \cdot 10^{-6}$	1,4
	F^-	$1,5 \cdot 10^{-4}$	62,5
	Cl^-	$3,0 \cdot 10^{-7}$	0,1
	Br^-	$3,0 \cdot 10^{-7}$	0,1
	I^-	$8,0 \cdot 10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^4$
Mn^{3+}	F^-	$(5...10) \cdot 10^3$ *	—
Fe^{3+}	HF	11,4	0,07
	SCN^-	127,0	0,8
	Cl^-	$\approx 10,0$	0,06
	Hacet	$\approx 4 \cdot 10^3$	25,0
		51,0	0,3
	SO_4^{2-}	$(4,8...27,0)$ *	$(0,03...0,2)$ *
	$HC_2O_4^-$	$\approx 1,0 \cdot 10^3$	6,2

* В скобках приведен интервал значений констант, полученных разными авторами.

ассоциатов пропорциональна произведению зарядов образующих их ионов металла и лиганда. Логарифм константы скорости пропорционален произведению зарядов. График зависимости $\lg k_{\text{обр}}$ от произведения зарядов ионов металла и лиганда ($z_M z_L$) действительно линеен.

Таблица 4.6. Константы скорости образования комплексов Ni(II)L

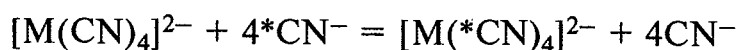
Лиганд	Протолитические формы в условиях эксперимента*	$-z_M z_L$	$k_{\text{обр}}$ л/(моль · с)
Тетраметиленамин трехкратно протонированный	$H_3\text{tetren}^{3+}$	-6	3,5
Триэтилентераамин двукратно протонированный	$H_2\text{trien}^{2+}$	-4	97
Этилендиамин	Hen^+	-2	$1,7 \cdot 10^2$
Аммиак	NH_3	0	$4,5 \cdot 10^3$
Тиоцианат	NCS^-	2	$5,0 \cdot 10^3$
Щавелевая кислота	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	4	$7,5 \cdot 10^4$
Иминодиуксусная кислота	ida^{2-}	4	$8,8 \cdot 10^4$
Нитрилотриуксусная кислота	nta^{3-}	6	$2,0 \cdot 10^6$
Трифосфорная кислота	$\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$	8	$6,8 \cdot 10^6$

* Алкиламинные лиганды в условиях эксперимента частично протонированы.

В последние годы получены новые данные о кинетике обмена лигандов в плоскоквадратных комплексах $[\text{ML}_4]$. А. Мербах исследовал скорость обмена цианид-ионов в тетрацианатах платины, палладия, никеля и золота в водных растворах при изменении pH в широком интервале 1,5...11,7. Для определения равновесных концентраций свободного и связанного в комплекс цианида применялась ЯМР-спектроскопия. Поэтому исследования проводились при достаточно больших концентрациях реагентов. Концентрация комплексов была приблизительно 0,1 моль/л, концентрация цианида (KCN) изменялась в пределах 0,05...0,43 моль/л, ионная сила (KNO_3 или KCF_3SO_3) составляла $(0,65 \pm 0,10)$ моль/л.

Обмен лигандов в плоскоквадратных комплексах, в отличие от рассмотренных выше октаэдрических комплексов, происходит преимущественно по ассоциативному механизму с увеличением координационного числа в переходном состоянии до 5. Скорость реакции обмена описывается уравнением второго порядка (4.4).

Кроме реакций замещения лигандов в плоскоквадратных комплексах:



(символом * помечен замещающий лиганд) в достаточно кислой среде могут происходить реакции протонирования лигандов с образованием *протониро-*

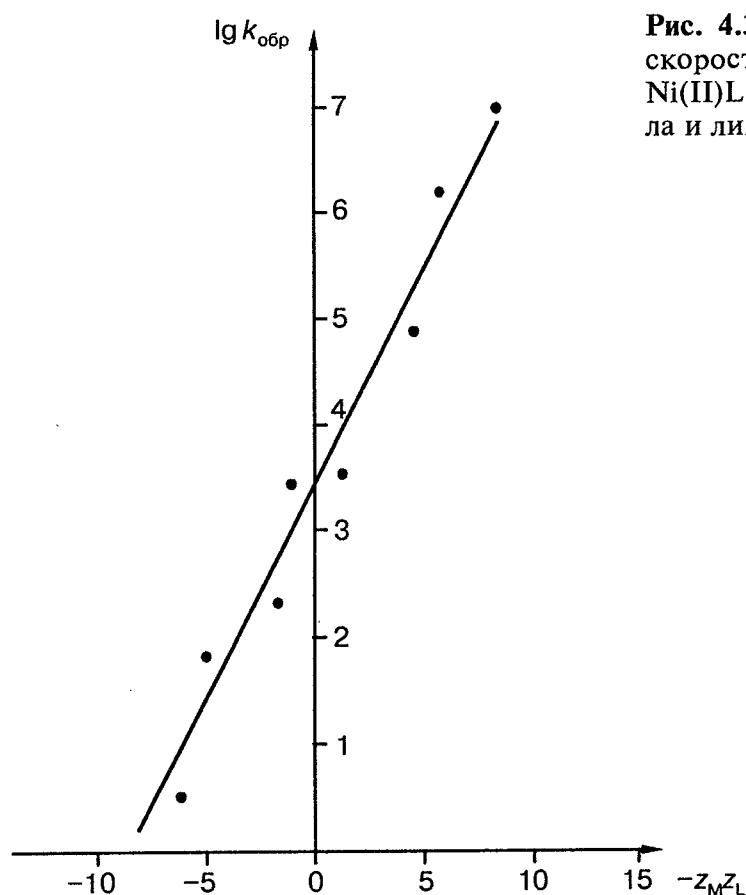


Рис. 4.3. Зависимость логарифма константы скорости реакции образования комплексов Ni(II)L от произведения зарядов ионов металла и лиганда

ванных комплексов, которые также могут вступать в реакции замещения лигандов:

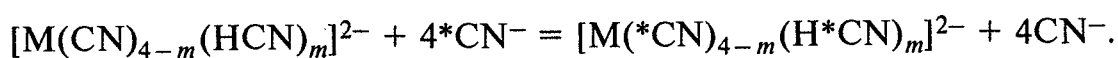


Таблица 4.7. Константы скорости и параметры активации реакций обмена CN^- в тетрацианатных комплексах никеля, палладия, платины и золота

Комплекс	k_2 , кг/(с · моль)	ΔH^* , кДж/моль	ΔS^* , кДж/(К · моль)	ΔV^* , см ³ /моль	$\lg \beta_4$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^6$	22 ± 2	-51 ± 7	-19 ± 2	31
$[\text{Ni}(\text{HCN})_4]^{2+}$	$< 10 \cdot 10^6$	—	—	—	—
$[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{HCN})_2]$	$(63 \pm 15) \cdot 10^6$	47 ± 1	63 ± 3	-6 ± 1	—
$[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$	82 ± 2	23 ± 1	-129 ± 5	-22 ± 2	52
$[\text{Pd}(\text{CN})_3(\text{HCN})]^-$	$(4,5 \pm 1,3) \cdot 10^3$	—	—	—	—
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	11 ± 1	25 ± 1	-142 ± 4	-27 ± 2	40
$[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$	6240 ± 85	40 ± 1	-38 ± 3	2 ± 1	85
$[\text{AuCl}_4]^-$	$0,56 \pm 0,03$	65 ± 1	-31 ± 3	-14 ± 2	26

Примечание. Индекс "2" в k_2 обозначает то, что реакции обмена цианид-иона в этих комплексах описываются кинетическим уравнением второго порядка.

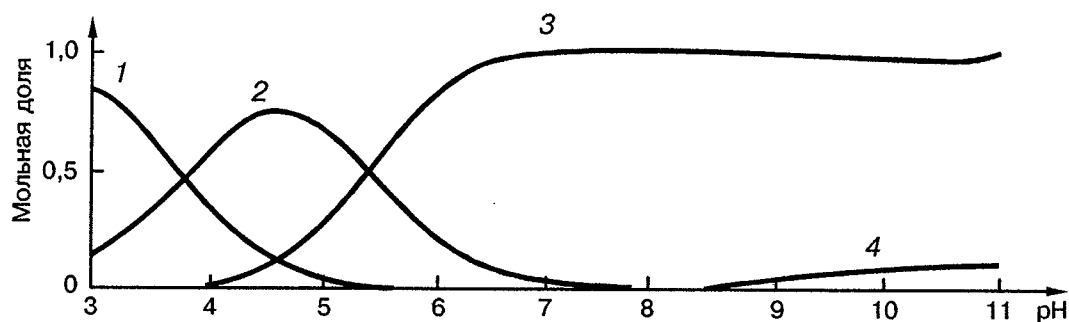


Рис. 4.4. Распределение форм комплексов Ni(II) в водных растворах с разными значениями pH:

1 — $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{HCN})_2]$; 2 — $[\text{Ni}(\text{CN})_3(\text{HCN})]^-$; 3 и 4 — тетра- и пентацианидные анионы соответственно

Концентрация никеля ($\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$) и цианида (KCN) равны 0,093 и 0,384 моль/кг соответственно

Исследовалась также зависимость скорости реакций от давления и температуры, что дало возможность определить такие параметры активации, как энтальпия, энтропия и объем. Определенные кинетические параметры приведены в табл. 4.7. Детальный анализ влияния pH на химические сдвиги и интенсивность сигнала ^{13}C цианида позволил идентифицировать протонированные и непротонированные формы комплексов и построить диаграммы концентрационного распределения форм (рис. 4.4).

Относительный вклад трех форм комплексов цианида никеля в реакции обмена лигандов при разных pH показан на рис. 4.5. Вклад формы $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, оставаясь малым во всем исследованном интервале pH, становится значащим лишь в щелочной области.

Палладий, в отличие от никеля, в исследованном интервале pH образует лишь один монопротонированный комплекс. Платина протонированных цианидных комплексов не образует.

Отрицательные значения энтропии и объема активации для реакций обмена тетрацианидов никеля, палладия и платины (см. табл. 4.7) свидетельствуют об ассоциативном механизме с образованием в переходном состоянии комплекса с координационным числом, равным 5.

Как отмечалось в начале главы, устойчивость комплексов и их лабильность в общем случае не коррелируют. Из приведенных в табл. 4.7 данных видно, что цианидные комплексы золота(III) намного устойчивее аналогичных по составу хлоридных комплексов. Вместе с тем реакция обмена лигандов в цианидных комплексах проходит в 10000 раз быстрее, чем в хлоридных.

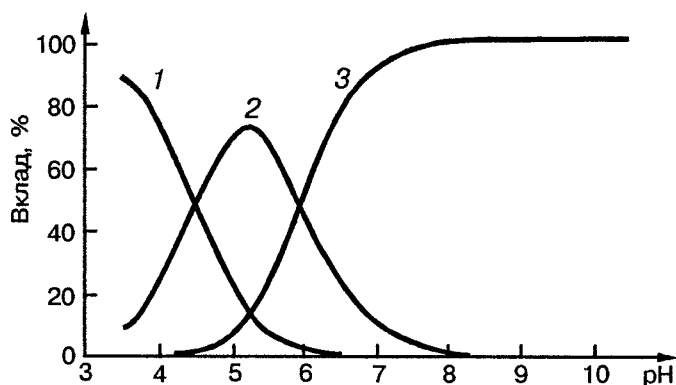


Рис. 4.5. Вклад разных химических форм цианидных комплексов никеля в реакции обмена при разных значениях pH:

1 — $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{HCN})_2]$; 2 — $[\text{Ni}(\text{CN})_3(\text{HCN})]^-$; 3 — $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

4.2.2. Замещение молекул растворителя во внутренней сфере полидентатными лигандами

Бидентатные лиганды, как правило, присоединяются в два этапа. Сначала образуется связь центрального атома с одним донорным атомом лиганда, что сопровождается замещением одной молекулы растворителя. Затем присоединяется второй донорный атом, замыкается хелатное кольцо, что сопровождается вытеснением второй молекулы растворителя (рис. 4.6).

Константы скорости образования и диссоциации комплекса связаны с константами скоростей отдельных стадий уравнениями

$$k_{\text{обр}} = K_{ac} k_1 \frac{k_2}{k_2 + k_{-1}}; \quad k_{\text{дис}} = k_{-1} \frac{k_2}{k_2 + k_{-1}}. \quad (4.15)$$

Если $k_2 \gg k_{-1}$, т. е. замыкание хелатного цикла происходит намного быстрее, чем диссоциация промежуточного комплекса с монодентатно связанным лигандом, тогда выражение (4.15) для константы скорости образования комплекса упрощается: $k_{\text{обр}} = K_{ac} k_1$, и становится аналогичным выражению для константы скорости образования комплекса с монодентатным лигандом.

Если $k_2 \ll k_{-1}$, скорость реакции определяется скоростью замыкания хелатного цикла, и тогда скорость образования хелата меньше скорости образования комплекса с монодентатным лигандом. Объемный профиль реакции описывается уравнением

$$\Delta V^\circ = \Delta V_{K_{ac}} + \Delta V_{k_1}^* + \Delta V_{k_2}^* - \Delta V_{\text{дис}}, \quad (4.16)$$

где $\Delta V_{K_{ac}}$, $\Delta V_{\text{дис}}$ — изменение объема, обусловленное реакциями образования внешнесферного ассоциата и диссоциации хелата с образованием сольвати-

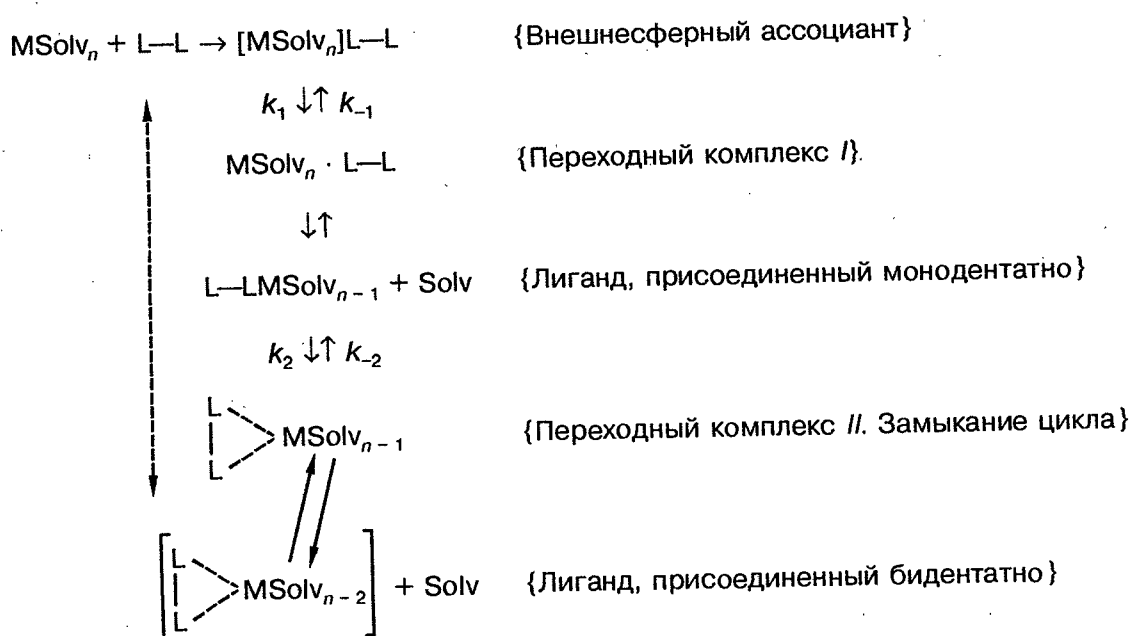


Рис. 4.6. Кинетическая схема образования комплексов с бидентатными лигандами

ванного металла и лиганда соответственно; $\Delta V_{k_1}^*$, $\Delta V_{k_2}^*$ — объемы активации образования переходных комплексов I и II соответственно (см. рис. 4.6).

Экспериментально можно определить только ΔV° и $\Delta V_{\text{дис}}$. Значение $\Delta V_{K_{ac}}$ рассчитывается приближенно и часто является источником ошибочной интерпретации кинетических исследований. Разделение $\Delta V_k^* = \Delta V_{k_1}^* + \Delta V_{k_2}^*$ на отдельные компоненты тоже не имеет достаточной теоретической базы. Поэтому интерпретировать кинетические данные, исходя из общего объема активации реакции, следует очень осторожно.

Рассмотрим, например, исследование объемного профиля реакции образования сукцината никеля(II) в водном растворе. Эксперимент проводили с растворами веществ, получаемых смешиванием эквимольных количеств сульфата никеля и янтарной кислоты с последующим добавлением стехиометрического количества гидроксида бария и отделением осадка сульфата бария; рН раствора находился в пределах 6,7...6,9, что соответствует полной диссоциации янтарной кислоты. Затем эти растворы разбавляли и измеряли электропроводность. Для расчетов констант образования комплексов по этим данным применялся метод Фуосса—Крауса.

Константа образования комплекса по реакции



определяется уравнением

$$K = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 c} \cdot \frac{\gamma_{\text{NiSuc}}}{\gamma(\pm)^2},$$

где α — степень диссоциации комплекса; γ_{NiSuc} и $\gamma(\pm)$ — коэффициент активности комплекса и средний коэффициент активности ионов соответственно.

Из зависимости $K(P)$, которую определяли при 10 °С, рассчитывали изменение ΔV° , сопровождающее образование комплекса:

$$RT(\partial \ln K / \partial P)_T = -V^\circ + \sum v_i (RT\Delta\beta^*), \quad (4.18)$$

где v_i — стехиометрические коэффициенты; $\Delta\beta^*$ — коэффициент сжимаемости активации.

Для реакции (4.17) $\sum v_i = -1$, и второе слагаемое в правой части уравнения (4.18) равно $-1,1 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Для кинетических исследований применяли технику «броска давления» от 0,1 до 100 МПа, измеряли изменение электропроводности системы и определяли время релаксации τ как константу экспоненциального процесса восстановления электропроводности до значения, соответствующего нормальному давлению: $Y = A \exp(-t/\tau) + B$. Время релаксации для реакции (4.17) описывается уравнением

$$1/\tau = k_{\text{обр}} \gamma(\pm)^2 (c_{\text{Ni}} + c_{\text{L}}) + k_{\text{дис}}, \quad (4.19)$$

где $k_{\text{обр}}$, $k_{\text{дис}}$ — константы скорости образования и диссоциации комплекса при нулевой ионной силе; c_{Ni} , c_{L} — равновесные концентрации металла и лиганда.

Подставив в уравнение (4.19) $k_{\text{дис}} = k_{\text{обр}}/K$, получаем

$$1/\tau = k_{\text{обр}}[\gamma(\pm)^2 (c_{\text{Ni}} + c_{\text{L}}) + 1/K]. \quad (4.20)$$

Константу скорости реакции вычисляли по уравнению (4.20). Полученные значения составляли: $\Delta V^\circ = (14,1 \pm 0,8) \text{ см}^3/\text{моль}$; $k_{\text{обр}} = (1,47 \pm 0,04) \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\Delta V_{\text{дис}} = (3,0 \pm 0,9) \text{ см}^3/\text{моль}$; $k_{\text{дис}} = (10,3 \pm 0,5) \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Значения констант скоростей приведены для давления 0,1 МПа.

Учитывая, что янтарная кислота — это бидентатный лиганд, а в растворе могут сосуществовать равновесные формы с моно- и бидентатно связанным лигандом, попробуем из полученных данных по кинетике реакции (4.17) выбрать кинетическую схему и соответственно лимитирующую стадию (замыкание цикла или моодентатное присоединение), определяющую общую скорость реакции комплексообразования.

Оценить величину $\Delta V_{K_{ac}}$ можно очень приближенно по формуле, основанной на уравнении Фуосса—Хемеса:

$$\Delta V_{K_{ac}} = RT \left[\frac{|z_+ z_-| e^2}{a \epsilon k T} \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial P} \right)_T - \Delta \beta^* \right], \quad (4.21)$$

где e — заряд электрона; a — расстояние между атомом металла и донорным атомом лиганда в ассоциате, $a = 0,5 \text{ нм}$; $(\partial \ln \epsilon / \partial P)_T = 59 \cdot 10^{-6,33} \text{ см}^2/\text{кг}$.

Оценка по формуле (4.21) дает $\Delta V_{K_{ac}} = 6,8 \text{ см}^3/\text{моль}$.

В соответствии с уравнением (4.16) для $\Delta V_k^* = \Delta V^\circ - \Delta V_{K_{ac}} + \Delta V_{\text{дис}}$, получаем: $14,1 - 6,8 + 3,0 = 10,3 \text{ см}^3/\text{моль}$. Это значение близко к величине объема активации замещения одной молекулы воды в аквакомплексе никеля (см. табл. 4.1). Учитывая высокое значение $k_{\text{дис}}$, можно принять, что сукцинат в условиях реакции присоединяется к никелю как моодентатный лиганд, а скорость реакции образования комплекса лимитируется стадией образования одного в этой системе промежуточного комплекса. Положительный знак объема активации свидетельствует о диссоциативном механизме замещения воды янтарной кислотой. Для этой реакции справедливо утверждение, что скорость реакции определяется скоростью выхода внутрисферной молекулы воды и $k_{\text{обр}} = K_{ac} k_1 = K_{ac} k_{\text{обм. воды}}$. Используя табл. 4.1, получаем:

$$k_{\text{обм. воды}} = 3,2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}; \quad k_{\text{обр}}/k_{\text{обм. воды}} = K_{ac} = 4,6 \text{ л/моль}.$$

Более сложная ситуация возникает при образовании комплексов состава 1 : 1 Ni(II) с гликолевой кислотой. Растворы для исследования реакции комплексообразования готовились аналогично предыдущему примеру. Кислотность растворов соответствовала значениям pH в интервале 5,9...6,0. Гликолевая кислота при этих pH находится в форме однозарядного аниона. Экспериментальные исследования дали такие результаты: $\Delta V^\circ = (17,3 \pm 0,7) \text{ см}^3/\text{моль}$; $k_{\text{обр}} = (2,65 \pm 0,11) \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\Delta V_{\text{дис}} = (-2,6 \pm 0,7) \text{ см}^3/\text{моль}$; $k_{\text{дис}} = (1,26 \pm 0,06) \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Большое значение общего объема активации реакции образования гликолята, в сравнении с реакцией образования сукцината никеля, дает основание допустить, что лимитирующей стадией в этой реакции является замыкание цикла. Кроме того,

константы скорости образования и диссоциации гликолята почти на порядок меньше, чем аналогичные константы сукцината. Оцененная по уравнению (4.21) величина $\Delta V_{K_{ac}}$ равна $3,1 \text{ см}^3/\text{моль}$. Тогда $\Delta V_k^* = 17,3 + 2,6 - 3,2 = 16,7 \text{ см}^3/\text{моль}$, что приблизительно вдвое превышает объем активации замещения одной молекулы воды ($7,2 \text{ см}^3/\text{моль}$, табл. 4.1). Таким образом, единственное объяснение большой величины ΔV_k^* — это утверждение, что лимитирующей скоростью стадией реакции образования комплекса никеля с гликолевой кислотой является замыкание хелатного цикла.

Возможное объяснение разных механизмов образования сукцината и гликолята никеля состоит в том, что в первой реакции промежуточный комплекс имеет нейтральный заряд, а во второй равен $+1$. В гликолятном промежуточном комплексе эффект электрострикции уменьшает его объем в сравнении с сукцинатным на $1,3 \text{ см}^3/\text{моль}$. С учетом этой поправки получим $\Delta V_{k_2}^* = 7,3 - 1,3 = 6,7 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $\Delta V_{k_1}^* = 11,6 - 6 = 5,6 \text{ см}^3/\text{моль}$. Положительный знак объема активации показывает наличие диссоциативного механизма. Замыкание хелатного цикла с гликолевой кислотой сопровождается отщеплением протона гидроксильной группы, что принципиально отличает образование гликолята и сукцината. Если допустить, что в обеих стадиях свободные энергии активации близки, т. е. $k_1 \approx k_2$, и $k_{-1} \ll k_2$, то применяя формулу (4.15), можно оценить константу образования ассоциата $k_{\text{обр}}/k_{\text{обм. воды}} = K_{ac} \approx 0,8 \text{ л/моль}$.

Образование хелатов связывают с *хелатным эффектом*, проявляющимся в большей устойчивости комплексов с полидентатными лигандами по сравнению с монодентатными, имеющими такие же донорные атомы. Исходя из кинетики реакций важно выяснить: хелатный эффект обусловлен увеличением константы скорости реакции образования или уменьшением константы скорости реакции диссоциации комплекса? Значения констант скорости образования некоторых комплексов с моно- и полидентатными лигандами приведены в табл. 4.8.

Сравнивая скорости реакций комплексообразования с моно- и полидентатными лигандами, наблюдаем следующие особенности:

- отношение констант скоростей реакций с бидентатным этилендиамином и монодентатным аммиаком равно приблизительно 100 для Ni(II) и превышает 10 для Cu(II);
- отношение аналогичных величин для реакций с монодентатным пиридином (имидазолом) и бидентатным 2,2'-бипиридином (1,10-фенантролином) ≈ 1 для Ni(II) и $\approx 0,1$ для Cu(II).

Эти особенности наблюдаются и для других металлов с такими лигандами.

Для их объяснения был предложен специальный механизм взаимодействия сильно основных полидентатных лигандов (например, алифатических полиаминов) с акваионами металлов. Механизм, получивший название *механизма с образованием внутрикьюгированного основания*, содержит несколько стадий (рис. 4.7):

- образование ассоциата лиганда с акваионом металла за счет сильной водородной связи между протоном молекулы воды акваиона металла и донорным атомом лиганда;
- замещение другим донорным атомом бидентатного (полидентатного) лиганда молекулы воды в акваионе металла;
- замыкание цикла. При этом связанный водородной связью первый донорный атом также замещает молекулу воды.

Таблица 4.8. Константы скорости реакций образования комплексов Ni(II) и Cu(II) с соотношением M : L = 1 : 1

Лиганд	$k_{\text{обр}}, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	
	Ni ²⁺	Cu ²⁺
NH ₃	$4,5 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^8$
py	$4,0 \cdot 10^3$	—
Him	$5,0 \cdot 10^3$	$5,7 \cdot 10^8$
en	$3,6 \cdot 10^5$	$3,8 \cdot 10^9$
bipy	$2,0 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^7$
phen	$4,0 \cdot 10^3$	$6,4 \cdot 10^7$
terpy	$2,0 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^7$
gly ⁻	$2,2 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^9$
Hnta ²⁻	4,0	$10^4 \dots 10^5$
nta ³⁻	$4,8 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^8$
H ₂ edta ²⁻	$2,0 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^5$
Hedta ³⁻	$10^5 \dots 10^6$	$8,4 \cdot 10^7$
edta ⁴⁻	$6,0 \cdot 10^6$	—
H ₂ cyclam ²⁺	$3,3 \cdot 10^{-3}$	17,4
Hcyclam ⁺	14,0	$1,1 \cdot 10^7$

Такой механизм объясняет ускорение реакции образования хелатов за счет «взаимопомощи» донорных атомов. Первый донорный атом, закрепляясь на акваионе центрального атома, делает столкновение второго донорного атома с акваионом более вероятным и эффективным. Второй донорный атом, образовав координационную связь, пространственно закрепляет первый донорный атом вблизи центрального атома. Большая эффективность взаимодействия второго донорного атома обусловлена тем, что образование первым атомом прочной водородной связи с внутрисферной молекулой воды поляризует последнюю и усиливает ее влияние на реакции обмена других молекул воды во внутренней сфере центрального атома. Влияние поляризованной молекулы воды аналогично влиянию гидроксидной группы (см. табл. 4.12 на стр. 334).

Тот факт, что ускорение реакции образования комплексов не наблюдается для пар лигандов пиридин (пиразин)—2,2'-бипиридин, объясняется недостаточной основностью пиридина и, следовательно, невозможностью реализации механизма образования внутриконтюгированного основания.

Из приведенного обсуждения этого механизма следует, что кинетика таких реакций должна зависеть от pH. В кислой среде сильно основной донорный

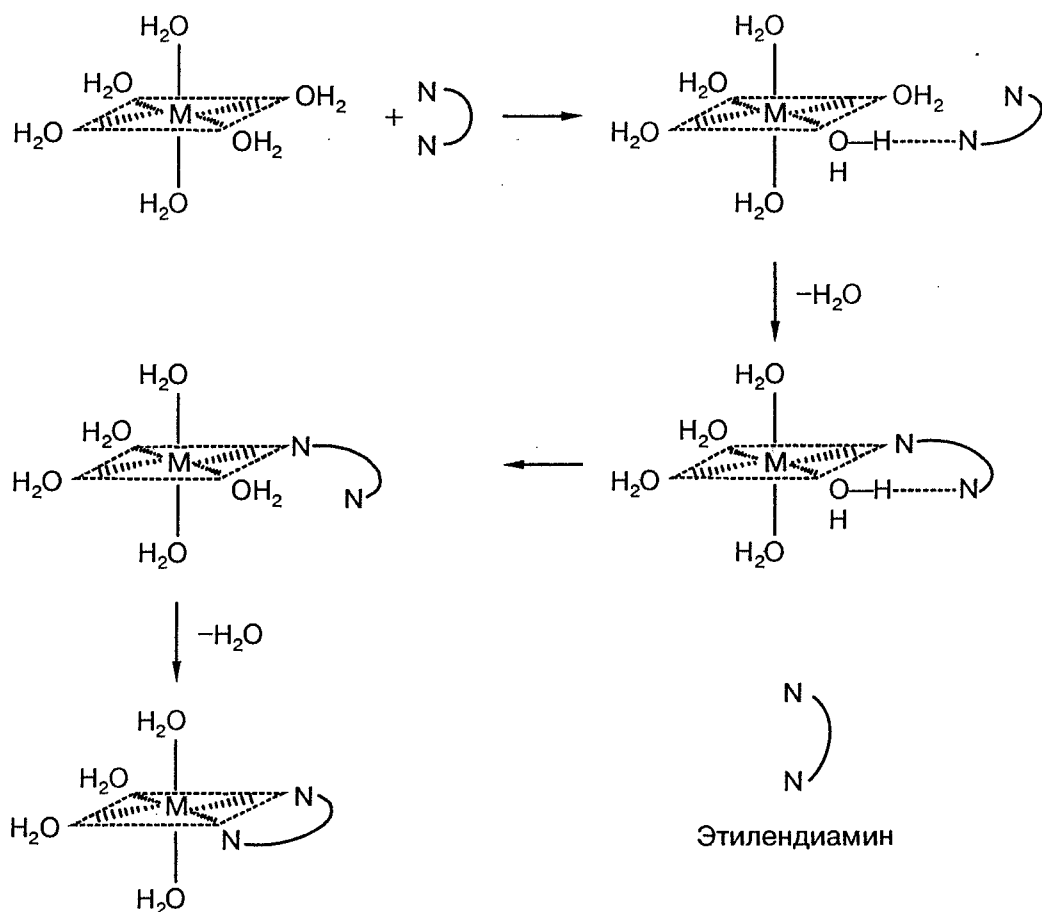


Рис. 4.7. Схема механизма внутрикьюгированного основания в реакции образования пентаакваэтилендиаминметалл-комплексов

атом протонирован и механизм образования внутрикьюгированного основания блокируется.

Другие особенности образования комплексов с полидентатными лигандами обусловлены типом лимитирующей (самой медленной) стадии реакции.

Если лимитирующей стадией является присоединение первого донорного атома, то скорость реакции слабо зависит от состава лиганда и мало отличается от скорости реакций с монодентатными лигандами. Выше были рассмотрены реакции $Ni(II)$ с янтарной и гликолевой кислотами. Скорость реакции с гликолевой кислотой оказалась почти в 10 раз меньшей, чем с янтарной. Это обусловлено тем, что лимитирующая стадия в этой реакции — замыкание хелатного цикла.

Основательно исследованы механизмы комплексообразования металлов с аминокислотами. В зависимости от pH растворов аминокислоты существуют в разных протолитических формах. В щелочной среде аминокислоты существуют в анионной форме. В этих условиях они образуют ассоциаты с положительно заряженным акваионом металла, присоединяясь к нему отрицательно заряженной карбоксильной группой. Это облегчает образование на следующей стадии водородной связи аминогруппы с внутрисферной молекулой воды. Затем по механизму образования внутрикьюгированного основания карбоксильная группа замещает молекулу воды и образует первую координационную связь.

Последняя стадия комплексообразования — замыкание хелатного цикла — реализуется при замещении аминогруппой второй молекулы воды. В кислой среде блокирование (протонирование) аминогруппы протоном замедляет образование комплексов. Тот факт, что скорость образования комплекса Ni(II) с анионом глицина почти в 10 раз меньше скорости образования комплекса с этилендиамином, свидетельствует, что лимитирующей стадией образования аминокислотного комплекса является замыкание цикла.

Примеры экспериментально определенных объемов активации реакций комплексообразования с нейтральными и заряженными лигандами, имеющими разную дентатность, приведены в табл. 4.9.

Таблица 4.9. Объемы активации в реакциях комплексообразования металлами(II) и лигандами разных типов в водных и неводных растворах

Металл	Лиганд	$\Delta V_{\text{кобр}}^*$, см ³ /моль	t , °C	Механизм	Растворитель*
V(II)	SCN ⁻	$-2,1 \pm 0,8$	25	I_a	Вода
Mn(II) ²⁺	bpy	$-1,2 \pm 0,2$	21	I_a	—"
	terpy	$-3,4 \pm 0,7$	15	I_a	—"
Co(II) ²⁺	bpy	$4,3 \pm 1,0$	—	I_d	—"
	terpy	$4,5 \pm 0,8$	—	I_d	—"
	gly ⁻	$8,0 \pm 2,0$	—	I_d	—"
	NH ₃	$4,8 \pm 0,7$	20	I_d	—"
	bpy	$5,5 \pm 0,3$	—	I_d	—"
Ni(II) ⁺	terpy	$6,7 \pm 0,2$	—	I_d	—"
	gly ⁻	$10,0 \pm 1,0$	—	I_d	—"
	NH ₃	$6,0 \pm 0,3$	30	I_d	—"
	SCN ⁻	$8,8 \pm 0,5$	—9	I_d	dmf
	Et ₂ dtc ⁻	$12,4 \pm 0,2$	25	$I_d(D)$	—"
	i-qui	$9,3 \pm 0,3$	25	I_d	dmf ($9,1 \pm 0,3$)
		$9,4 \pm 0,1$	25	I_d	MeCN ($9,6 \pm 0,3$)
		$12,8 \pm 0,6$	25	I_d	MeOH ($11,4 \pm 0,6$)
Fe(II)	terpy	$3,4 \pm 0,6$	—	I_d	Вода
Cu(II) ²⁺	gly ⁻	$12,0 \pm 1,0$	—	$I_d(D)$	—"
Zn(II) ²⁺	gly ⁻	$7,0 \pm 1,0$	10	I_d	—"

* Числа в скобках — объемы активации реакций замещения молекул растворителя в сольватах.

Эти данные подтверждают приведенные выше выводы. Близкие значения скоростей и объемов реакций комплексообразования с пиридином, бипиридином, терпиридином и фенантролином свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией в этих реакциях является образование первой координационной связи.

Другая картина наблюдается при образовании комплексов металлов с аминокислотами. Скорости реакций с аминокислотами более низкие, чем с этилендиамином, а изменения объемов более высокие, чем при комплексообразовании.

вании с другими, даже нейтральными бидентатными лигандами. Это означает, что как и в детально проанализированном выше примере с гликолевой кислотой, присоединение аминокислоты сопровождается образованием двух переходных комплексов с лимитирующей стадией — замыканием хелатного цикла.

Подытожим рассмотренные результаты исследований (табл. см. 4.8, 4.9).

В реакциях образования комплексов в ряду переходных металлов IV периода происходит постепенный переход от ассоциативного (предельного A или синхронного I_a) у начальных элементов до диссоциативного (предельного D или синхронного I_d) механизма у последних элементов. Эта тенденция сохраняется независимо от заряда лигандов и типа растворителей. Подобные изменения механизмов реакций характерны как для комплексообразования двух-, так и трехзарядных ионов этих металлов.

В реакциях с синхронными механизмами I_a , I_d иногда наблюдается изменение механизма реакций в зависимости от типа лиганда и растворителя. Это происходит, например, при взаимодействии Fe(III) с лигандами в разных растворах. Кинетические характеристики реакций комплексообразования Fe(III) с тиоцианатом, гидроксамовой кислотой и 4-изопропилтрополоном состава ML в воде, диметилформамиде и диметилсульфоксиде приведены в табл. 4.10.

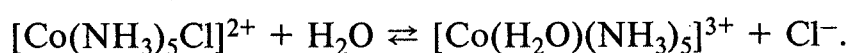
Таблица 4.10. Кинетические характеристики реакций комплексообразования Fe(III)

Лиганд	Растворитель	$k_{\text{обр}}$ л/(моль · с)	$\Delta V_{\text{обр}}$ см ³ /моль	t , °C	I_{NaClO_4} , моль/л
4-Изопропил- трополон	Me ₂ SO	49,3 ± 2,4	10,9 ± 1,7	40	0,186
	dmf	171,0 ± 3,0	5,0 ± 0,4	25	0,214
	H ₂ O	—	—8,7 ± 0,8	—	—
Гидро- ксамовая кислота	Me ₂ SO	5,31 ± 0,04	3,0 ± 0,3	40	0,19
	dmf	5,42 ± 0,06	—0,8 ± 0,2	25	0,216
	H ₂ O	—	—10,0 ± 1,4	—	—
Тиоцианат	Me ₂ SO	289 ± 5	3,3 ± 0,6	40	0,186
	H ₂ O	127,0	—6,1 ± 1,0	—	—

Сравнивая объемы активации реакций комплексообразования в разных растворах, видим, что в ряду вода—диметилформамид—диметилсульфоксид механизм реакции изменяется от I_a до I_d . Это согласуется с тенденцией изменения объемов активации в реакциях замещения молекул растворителя в сольватах (см. табл. 4.2).

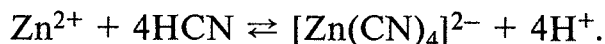
4.2.3. Влияние кислотности растворов на реакции комплексообразования

Рассмотрим как пример реакцию акватации хлоропентаамминкобальта(III). В нейтральном и кислом водных растворах, образуется, хоть и медленно, аквапентаамминкобальт(III):

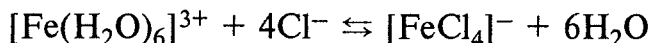


Если среда щелочная, то быстро образуется комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$.

Еще сильнее влияние кислотности раствора на превращения комплексов, в которых лигандами являются анионы слабых кислот. Например, при действии HCN на ионы цинка происходит реакция



Чем меньше рН раствора, тем труднее образуется ион тетрацианоцинка. Аналогично влияет кислотность раствора и на образование фторидных комплексов железа(III), тогда как на реакцию



изменение рН в пределах 0...3 практически не влияет.

Приведем дополнительные данные о влиянии кислотности среды на состав образующихся комплексов. Подобно тому как $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ при повышении рН раствора переходит в гидроксопентаамминкобальт(III), так и состав комплексов в системе $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -хлорид зависит от рН. При $\text{pH} > 4$ при определенных соотношениях концентраций компонентов может образоваться комплекс $[\text{FeCl}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$. Изменение кислотности среды часто приводит к образованию разных по составу комплексов.

В сильно кислом водном растворе перхлората железа(III) существует аквакомплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Повышение рН до 4 приводит к образованию гидроксиаквакомплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$. Олово(II) с этилендиаминтетраацетат-ионом (Y^{4-}) образует устойчивый комплекс, состав которого при рН 3...6 соответствует формуле $[\text{SnY}]^{2-}$. При рН 1...1,5 существует другой комплекс $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{Y})]$.

Еще сильнее рН влияет на состав комплексов Fe(III), Co(II), Sc(III), Zr(IV) с тартрат-, цитрат-, салицилат- и другими анионами органических оксикислот. Эти лиганды в кислой среде образуют комплексы без замещения ионов водорода в гидроксидных группах (*протонированные комплексы*), тогда как в нейтральной и тем более щелочной средах образуются комплексы с замещением протонов в этих группах. Хотя соотношение металл : лиганд в протонированных и непротонированных комплексах может быть одинаковым, их свойства различаются.

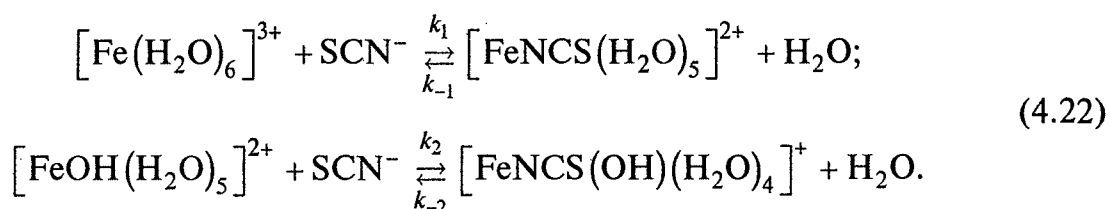
Показательным является такой пример. Возьмем три стакана, нальем в каждую по 50 мл насыщенного водного раствора салициловой кислоты и добавим такие же объемы воды в первую, 0,1 М раствор NaOH — во вторую, а в третью — 0,1 М раствор HNO_3 . Если во все три стакана добавить по 5 мл 0,1 М раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и перемешать растворы, то увидим, что в первом стакане раствор станет фиолетово-красным, во второй — желтым, в третьем — фиолетовым. Это связано с образованием разных комплексов при разных значениях рН. В щелочной среде образуется комплекс $[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3+}$, в кислой — $[\text{Fe}(\text{HSal})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, а в нейтральной — комплексы с меньшей степенью протонирования, например $[\text{Fe}(\text{Sal})_x(\text{HSal})_z(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-z}$, где $x < 3$ и $z < 3$. Этот пример является убедительным доказательством влияния рН на процесс комплексообразования.

Таким образом, влияние кислотности растворов на скорость реакций комплексообразования связано как со способностью акваионов металлов к гидролизу, так и с протолитическими равновесиями лигандов и комплексов.

Процессы образования комплексов в водных растворах ионами металлов с зарядом $z \geq +2$ имеют особенности, связанные со способностью этих комплексов к гидролизу. Присоединение молекул воды к иону металла делает связи О—Н неравноценными. Координированные молекулы воды легче диссоциируют с освобождением протонов и образованием гидроксокомплексов. Примеры гидроксокомплексов металлов и их состава приведены в гл. 2.

Рассмотрим примеры влияния гидролиза на скорости реакций комплексообразования.

Много публикаций посвящено исследованию системы $\text{Fe(III)}-\text{SCN}^--\text{H}_2\text{O}$. Равновесия в этой системе можно описать следующими реакциями:



Измеренные константы K_1 , K_2 равновесия реакций (4.22) приведены в табл. 4.11. Как видим, они сильно зависят от ионной силы раствора. Интересно, что константа образования комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{NCS}(\text{OH})]^+$ в 5,5 раз меньше константы образования комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}$ при нулевой ионной силе и в 3,5 раз — при ионной силе 1,5 М.

Таблица 4.11. Константы равновесия реакций (4.22)

Ионная сила, моль/л	$K_1 \cdot 10^{-2}$, л/моль	$K_2 \cdot 10^{-3}$, л/моль
0	7,24	13,1
0,1	2,32	5,80
0,5	1,50	4,16
1,0	1,34	4,10
1,5	1,5	4,24

Реакции комплексообразования (4.22) отличаются не только устойчивостью монотиоцианатных комплексов, но и скоростями, а также механизмами. Константы скорости второго порядка k_1 , k_2 реакций (4.22) соответственно равны 127 л/(моль · с) и $1,1 \cdot 10^4$ л/(моль · с).

Анализируя определенные объемы активации для $[\text{FeNCS}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ($\Delta V_1^* = (-6,1 \pm 1,0) \text{ см}^3/\text{моль}$) и для $[\text{FeNCS}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ($\Delta V_1^* = (-8,5 \pm 1,2) \text{ см}^3/\text{моль}$), можно прийти к следующим выводам: отрицательное значение и малая величина объема активации для первой реакции свидетельствует, что гексаакваион железа(III) реагирует с тиоцианат-ионом по синхронно-ассоциативному механизму I_a , тогда как положительное значение этой величины для иона $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ свидетельствует о диссоциативном механизме I_d .

Исследованы кинетические параметры реакций обмена воды в аква- и моногидроксоакваионах некоторых металлов(III) (табл. 4.12).

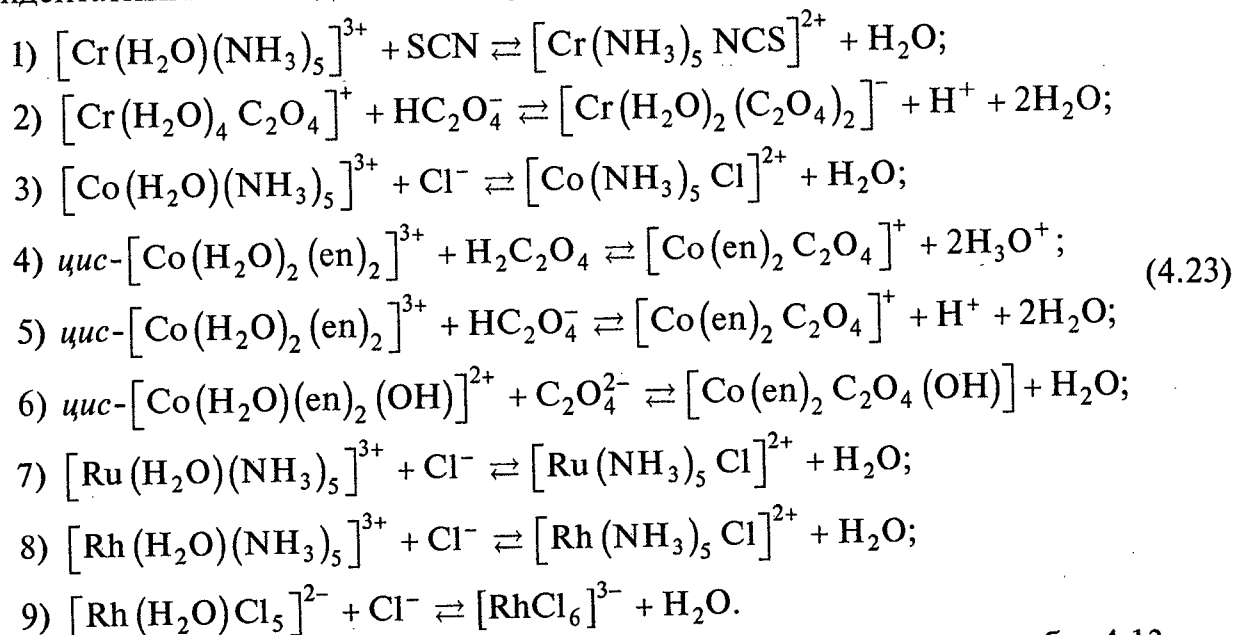
Таблица 4.12. Константы скоростей и активационные параметры реакций обмена воды в аква- и гидроксоакваионах металлов(III)

Ион	k^* , с ⁻¹	k_{OH}/k	ΔH^* , кДж/моль	ΔS^* , кДж/(К·моль)	ΔV^* , см ³ /моль
$[Ga(H_2O)_6]^{3+}$ $[Ga(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	$4,0 \cdot 10^2$ $1,1 \cdot 10^5$	— 275	67,1 58,9	30,1 —	+5,0 +6,2
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	$1,6 \cdot 10^2$ $1,2 \cdot 10^5$	— 250	64,0 42,4	12,1 5,3	-5,4 +7,0
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ $[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$ $1,8 \cdot 10^{-4}$	— 75	108,6 110,0	11,6 55,6	-9,6 +2,7
$[Ru(H_2O)_6]^{3+}$ $[Ru(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$ $5,9 \cdot 10^{-4}$	— 170	89,8 95,8	-48,2 14,9	-8,3 +0,9

* Константы псевдопервого порядка.

Из приведенных данных видим, что гидроксид-ион, находящийся во внутренней сфере акваионов, ускоряет обмен молекул воды. Скорости реакций обмена возрастают приблизительно на два порядка. Для всех металлов наблюдается механизм синхронного обмена с ростом роли диссоциативной компоненты при переходе от акваиона к гидроксоакваиону. Для комплексов железа и рутения знак объема активации изменяется и можно говорить об изменении механизма от синхронно-ассоциативного в акваионе до синхронно-диссоциативного в гидроксоакваионе.

Рассмотрим данные по кинетике замещения воды во внутренней сфере моно- и бидентатными лигандами в следующих реакциях:



Для этих реакций измерены объемы активации, приведенные в табл. 4.13.

Таблица 4.13. Некоторые характеристики реакций (4.23)

Реакция	ΔV^* , см ³ /моль	t , °C	Механизм реакции	Примечания
1	$-4,9 \pm 0,6$	50	I_a	$I = 1,0$ моль/л
	$-2,4 \pm 1,3$	50	I_a	$I = 0,3$ моль/л
2	$-8,2 \pm 0,5$	25	I_a	pH 2,7
3	$1,4 \pm 0,8$	60	I_d	—
4	$4,8 \pm 0,2$	60	I_d	—
5	$14,8 \pm 0,2$	60	I_d	—
6	$3,6 \pm 1,9$	30	I_d	—
7	$-20,0 \pm 1,4$	60	A	—
8	$3,0 \pm 0,7$	60	I_d	—
9	$15,7 \pm 6,5$	20	D	—

Если реакция замещения проходит с участием симметричного бидентатного лиганда, например, щавелевой кислоты, то стадией, определяющей скорость реакции, является присоединение первого донорного атома. Замыкание цикла — более быстрый процесс. Это подтверждается близкими значениями объемов активации этой реакции и реакции обмена молекул воды.

Анализируя приведенные в таблице данные в целом, отметим: для четырех металлов в девяти реакциях наблюдаются все возможные механизмы — как предельные ассоциативный и диссоциативный, так и синхронные. Для рассмотренных металлов характерны также разные механизмы замещения молекул воды и в гидратах. Поэтому можно утверждать, что в рассмотренных реакциях в основном сохраняются механизмы, свойственные реакциям обмена воды в гидратных оболочках аквакомплексов металлов. Вариации кинетических параметров обусловлены влиянием заряда анионов и кислотно-основных процессов.

4.3. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ НА СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Наиболее четко взаимное влияние лигандов обнаружено впервые в плоских квадратных комплексах Pt(II). В 1926 г. И.И. Черняев опубликовал исследования, которые стали основой многолетней работы многих лабораторий по исследованию *эффекта трансвлияния*. Суть эффекта состоит в том, что лабильность (скорость обмена) определенного лиганда зависит от природы другого лиганда, расположенного в *транс*-положении к первому.

За длительную историю химии координационных соединений закономерность трансвлияния дополнена другими примерами взаимного влияния лиган-

дов. Установлено, что взаимное влияние лигандов проявляется разносторонне и, вообще говоря, зависит от состава и природы комплексов в целом.

Проанализируем скорости реакций образования разнолигандных октаэдрических комплексов и проследим взаимное влияние лигандов. Этот эффект мы уже рассматривали при сопоставлении скоростей замещения воды в акваионах и гидроксоакваионах металлов (см. табл. 4.12).

Гидроксидная группа активизирует обмен молекул воды во внутренней сфере. Экспериментально определенные константы скорости псевдопервого порядка реакций обмена воды и константы второго порядка реакций замещения воды аммиаком в октаэдрических комплексах никеля(II) приведены в табл. 4.14.

Таблица 4.14. Константы скорости обмена воды и замещения воды аммиаком в октаэдрических комплексах никеля(II)

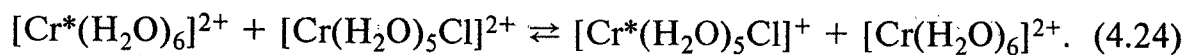
Комплекс	$k_{\text{обм. воды}} \cdot \text{с}^{-1} (\text{H}_2\text{O})^*$	Комплекс	$k_{\text{обр. аммиаков}} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} (\text{NH}_3)^*$
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$3,2 \cdot 10^4$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(2,3,2\text{-tet})]^{2+}$	$\approx 3 \cdot 10^5$
$[\text{Ni}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$4,4 \cdot 10^5$	$[\text{Ni}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$1,2 \cdot 10^4$
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	$1,8 \cdot 10^5$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{trien})]^{2+}$	$1,2 \cdot 10^5$
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^6$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phen})]^{2+}$	$1,5 \cdot 10^3$
$[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$5,4 \cdot 10^6$	$[\text{Ni}(\text{edta})]^{2-}$	$4,4 \cdot 10^2$
* Вступающий лиганд.			

Как видим, скорость обмена молекул воды в аминных комплексах никеля(II) изменяется больше чем в 100 раз. Скорость замещения молекул воды аммиаком изменяется еще в более широком интервале, приблизительно в пределах трех порядков. Эти экспериментальные данные свидетельствуют о существенном взаимном влиянии лигандов на скорости реакций комплексообразования.

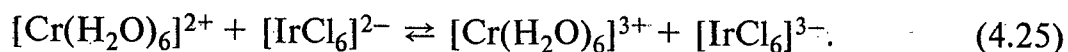
4.4. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Как отмечалось во второй главе, окислительно-восстановительные реакции широко используются для синтеза комплексов. Эти реакции могут проходить по разным механизмам.

Некоторые реакции могут проходить с переносом центрального атома металла, например, реакция, изучавшаяся с помощью изотопов:

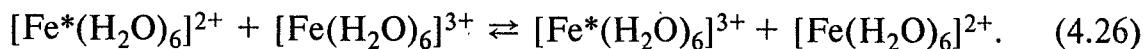


Есть много реакций, в которых процесс окисления-восстановления происходит путем переноса электрона, например:



4.4.1. Реакции окисления-восстановления с переносом электронов

Для анализа механизма переноса электрона рассмотрим реакцию обмена электронов между акваионами $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$:



Каждый из этих ионов характеризуется равновесным пространственным строением, как внутренним (расстояние $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ во внутренней координационной сфере), так и внешним (состав и структура внешней гидратной оболочки). Единственный источник энергии активации этой реакции — колебательная энергия акваионов. Реакция будет возможна, если строение обоих ионов изменится за период колебания так, что разность их энергий будет достаточно малой. Это условие выполняется, когда происходит столкновение ионов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, находящихся в противоположных фазах колебания. Близость пространственного строения соответствует близости электронных уровней и минимальной энергии активации. Такой *механизм адиабатического внешнесферного переноса электронов* испытывался для объяснения многих окислительно-восстановительных реакций, особенно симметричных обменных реакций типа (4.26).

В общем случае переноса электронов между разными по составу ионами следует учитывать два фактора, влияющих на скорость реакций. Преимущество имеют, во-первых, экзотермические реакции, не требующие дополнительных затрат энергии. Во-вторых, с большей скоростью проходят реакции, не сопровождающиеся изменением ориентации спина электрона. Например, реакция переноса электрона в системе $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ проходит легче в сравнении с реакцией в системе $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$. Сильное поле цианид-ионов создает низкоспиновое состояние в обоих комплексах, $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$, тогда как комплекс $\text{Co}(\text{II})$ — высокоспиновый, а комплекс $\text{Co}(\text{III})$ — низкоспиновый, и перенос электрона сопровождается изменением мультиплетности состояния. Значения экспериментально определенных констант скоростей и теплот активаций для этих реакций (для $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ $k = 740 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, $\Delta H^* = 17,1 \text{ кДж/моль}$; для $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ $k \approx 10^{-3} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, $\Delta H^* \approx 50 \text{ кДж/моль}$) подтверждают сказанное.

Более общим количественным подходом, который можно считать развитием адиабатического механизма, является *механизм вибронной активации химических реакций*.

Разработан также *механизм туннельного переноса электронов* в окислительно-восстановительных реакциях. Особенность этого подхода состоит в том, что он дает возможность оценить константу скорости реакции в соединениях, в которых реагирующие частицы (ионы) разделены мостиковыми фрагментами и находятся на сравнительно больших расстояниях одна от другой. Константа скорости реакции, проходящей по механизму туннельного переноса электрона, определяется уравнением

$$k = \kappa \frac{RT}{N_A h} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right), \quad (4.27)$$

где $\kappa = \exp\left[-(8\pi d/3h)\{2m_e(U-W)\}^{1/2}\right]$. Здесь d — ширина барьера; h — постоянная Планка; m_e — масса электрона; U — высота барьера (энергия); W — энергия электрона.

Из всех приведенных теоретических подходов перенос электронов в окислительно-восстановительных реакциях детально разработана и широко испытана теория Маркуса—Хаша, которая позволяет рассчитать константы скоростей реакций, происходящих по механизму *адиабатического внешнесферного переноса электрона*. Изменение зарядов ионов, сопровождающее реакцию, обуславливает соответствующие изменения строения сольватных оболочек. При возрастании заряда иона сольватная оболочка становится более плотной, сокращаются расстояния метал—лиганд. При уменьшении заряда иона изменения происходят в противоположном направлении. Зависимость изменения пространственного строения координационной сферы от изменения заряда центрального иона наиболее существенна для неустойчивых комплексов, например, сольваток комплексов. Поскольку изменение пространственной конфигурации молекул — это намного более медленный процесс, чем перенос электрона, именно этот фактор регламентирует скорость окислительно-восстановительной реакции. Таким образом, в окислительно-восстановительном процессе с переносом электрона самым выгодным является механизм адиабатического процесса, в котором перемещения атомов (молекул) лигандов происходят синхронно с переносом электронов. В соответствии с этой теорией константа скорости реакции рассчитывается по уравнениям (4.28)...(4.32):

$$k = 4000\pi N_A \sigma^2 k_{el} \nu_n \Delta \sigma \exp[-\Delta G^*/(RT)], \quad (4.28)$$

где σ — расстояние между атомами металла, участвующими в переносе электрона; k_{el} — трансмиссионный коэффициент, равный 1 для адиабатических переходов и намного меньший 1 для неадиабатических; ν_n — частоты колебаний валентных связей в координационном соединении; $\Delta \sigma \approx \sigma/3$, $\sigma \pm \Delta \sigma$ — интервал расстояний М—М, на которых может произойти перенос электрона.

Свободная энергия активации состоит из четырех компонентов: энергии реорганизации внутренней сферы (ΔG_{IR}^*), энергии реорганизации сольватной оболочки (ΔG_{SR}^*), кулоновской энергии образования взаимодействующими комплексами контактной пары (ΔG_{COUL}^*) и дебай-хюккелевской энергии влияния ионной силы (ΔG_{DH}^*):

$$\Delta G^* = \Delta G_{IR}^* + \Delta G_{SR}^* + \Delta G_{COUL}^* + \Delta G_{DH}^*; \quad (4.29)$$

$$\Delta G_{SR}^* = \frac{N_A e}{16\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2} r_1 + \frac{1}{2} r_2 - \frac{1}{\sigma} \right) (n^{-2} - D^{-1}); \quad (4.30)$$

$$\Delta G_{COUL}^* = \frac{N_A z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} D \sigma; \quad (4.31)$$

$$\Delta G_{DH}^* = -2RT z_1 z_2 C I^{1/2} / \left(1 + B a I^{1/2} \right), \quad (4.32)$$

где r_1, r_2 — радиусы координационных сфер взаимодействующих комплексов; n — коэффициент преломления света; D — диэлектрическая постоянная; e — заряд электрона; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная в вакууме; I — ионная сила; C, B, a — дебай-хюккелевские параметры:

$$C = (2\pi N_A \rho)^{1/2} [e^4 / (4\pi\epsilon_0 D k_B T)]^{3/2}, \quad B = e [2 N_A \rho / (\pi\epsilon_0 D k_B T)]^{1/2};$$

a — расстояние максимального сближения ионов (об этих параметрах подробнее см. в гл. 6); ρ — плотность растворителя.

Измеряя объемы активации и объемы продуктов реакции при разных давлениях, следует оценить зависимость межатомного расстояния σ от давления. Рассчитать теоретически эту величину сейчас невозможно, однако приближенно можно принять, что она изменяется с изменением давления так же, как и расстояние между молекулами растворителя, и использовать пропорциональность σ и $\rho^{1/3}$. Выбор величины σ_0 (расстояние при атмосферном давлении) не имеет большого влияния на зависимость скорости реакции от давления. Для объема активации реакции можно записать уравнение, аналогичное (4.29):

$$\Delta V^* = \Delta V_{IR}^* + \Delta V_{SR}^* + \Delta V_{COUL}^* + \Delta V_{DH}^*. \quad (4.33)$$

В уравнении (4.33) ΔV_{COUL}^* и ΔV_{DH}^* имеют противоположные знаки и их величины уменьшаются, если D не очень мала. Величина ΔV_{IR}^* изменяется в интервале 0...1 см³/моль, и ей можно пренебречь, если не рассматривать равновесие между спиновыми изомерами или комплексами с нежесткими лигандами, которые могут сжиматься под действием давления.

Таким образом, во многих случаях только изменение объема за счет реорганизации сольватной оболочки ΔV_{SR}^* дает основной вклад в объем активации.

Обсудим влияние разных факторов на скорость реакции.

Эффект противоиона. Взаимодействие ионного комплекса в растворе с противоионом влияет на внешнесферный перенос электрона двумя путями:

- противоион может ускорять реакцию, обеспечивая для нее параллельный путь с использованием противоиона в промежуточном комплексе. Такой эффект наблюдается в реакции обмена $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$, ускоряемую (катализируемую) ионами щелочных металлов. Ускорение противоионами существенно для всех симметричных реакций окисления-восстановления;

- противоион может замедлять реакцию за счет образования реакционно неспособных ионных пар. Этот эффект особенно актуален в растворителях с низкой диэлектрической постоянной.

Эффект неадиабатичности. При расстояниях М—М в промежуточном комплексе, превышающих определенное критическое значение, трансмиссионный коэффициент становится меньшим единицы ($k_{el} = 1$ лишь при условии адиабатичности реакции) и начинает существенно зависеть от квантовохимического взаимодействия реагирующих центров. Это требует дополнительного усложнения теории и затрудняет интерпретацию кинетических данных.

Диэлектрическая насыщенность и соответствующие эффекты. Рассматривая взаимодействие ионов в растворах, растворитель чаще всего считают непрерывной бесструктурной средой с однородным значением диэлектрической по-

стоянной D как непосредственно вблизи иона, так и на удалении от него. Такая модель частично обоснована, если размеры ионов намного больше размеров молекул растворителя. В противоположном случае учитывают зависимость диэлектрической проницаемости растворителя от расстояния до иона (Р. Сведл):

$$D_r = D \exp[(2 \ln n - \ln D) r_{\text{ион}}/r], \quad (4.34)$$

где D_r — диэлектрическая постоянная на расстоянии r от иона.

Электрострикция характеризует уплотнение растворителя в сольватной оболочке ионов. Для оценки такого уплотнения его описывают как дополнительное электрострикционное давление:

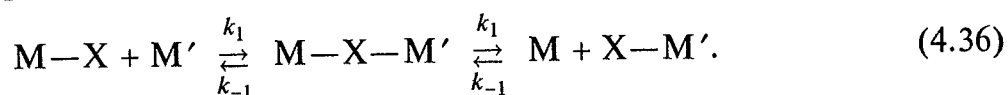
$$P_{el} = (D - 1) \bar{z}^2 e^2 / (32 \pi^2 \epsilon_0 D^2 r^4). \quad (4.35)$$

В некоторых случаях учитывают также динамические свойства растворителя. Вязкие растворители могут значительно влиять на скорости реакций.

4.4.2. Реакции окисления-восстановления с переносом атомов

Много окислительно-восстановительных реакций исследовал Х. Таубе, используя акваион Cr^{2+} как восстановитель. В реакциях Cr^{2+} с CrCl^{2+} , FeCl^{2+} , $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ в водных растворах был доказан перенос хлора с окислителя на восстановитель. При применении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{n-}]$ как окислителя, где $\text{X} = \text{NCS}^-$, Br^- , N_3^- , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, SO_4^{2-} , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ был доказан перенос группы X.

Значительно ускоряет реакцию окисления-восстановления образование мостика между окислителем и восстановителем. Например, реакция $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, изучавшаяся с применением изотопов хрома, проходит очень медленно. Реакция ускоряется при добавлении в раствор хлорида. Механизм таких реакций можно описать уравнениями:



Контакта скорости этой реакции определяется уравнением:

$$k_{\text{обр}} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_4} [\text{M}-\text{X}] [\text{M}']. \quad (4.37)$$

Изучение реакций между Cr^{2+} и CrX^{2+} (X — однозарядные анионы) в водных растворах позволило расположить анионы X^- в ряд по эффективности образования мостика окислительно-восстановительного переноса группы: $\text{Br}^- > \text{N}_3^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O}$.

4.4.3. Обзор экспериментальных данных по кинетике реакций окисления-восстановления

Экспериментально измеренные объемы активации нескольких реакций сопоставлены в табл. 4.15 с теоретическими, рассчитанными по формуле (4.33). Хорошее согласие экспериментальных и теоретических величин свидетельствует

об адекватности примененного теоретического приближения. Двухэлектронный механизм переноса электрона в реакции $Tl^{3+/+}$ дал бы в соответствии с теорией объем активации $-25,2 \text{ см}^3/\text{моль}$, что не согласуется с экспериментальной оценкой. Поэтому в этом случае следует допустить двухстадийный механизм последовательного переноса двух электронов.

Таблица 4.15. Объемы активации некоторых окислительно-восстановительных реакций

Окислитель/восстановитель	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta V^*_{\text{теор}}, \text{ см}^3/\text{моль}$	$\Delta V^*_{\text{эксп}}, \text{ см}^3/\text{моль}$
$\text{Co(en)}_3^{3+}/\text{Co(en)}_3^{2+}$	65	-18,4	$-19,8 \pm 1,5$
$\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}/\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{2+}$	2	-14,4	$-12,2 \pm 1,5$
$\text{Tl(aq)}^{3+}/\text{Tl(aq)}^+$	30	-13,7	$-13,2 \pm 1,0$

Кинетические параметры для реакций в воде и диметилсульфоксиде приведены в табл. 4.16. Эти данные не согласуются с внешнесферным механизмом окисления акваиона Fe^{2+} галогенопентаамминкобальт(III)-комплексами. Согласно оценкам Стренкса для этих реакций реализации внешнесферного механизма, объемы активации должны быть отрицательными и равными приблизительно $-10 \text{ см}^3/\text{моль}$. Таким образом, для этих реакций в соответствии с экспериментальными объемами активации следует допустить внутрисферный механизм с образованием галогенидных мостиков в интермедиах.

Таблица 4.16. Кинетические параметры окислительно-восстановительной реакции $\text{Fe}^{2+}/\text{Co(NH}_3)_5\text{X}^{2+}$ в воде и диметилсульфоксиде

X	Растворитель	$k \cdot 10^3, \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$\Delta H^*, \text{ кДж/моль}$	$\Delta V^*, \text{ см}^3/\text{моль}$	$\Delta S^*, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
F	H_2O	7,6	234,3	$10,7 \pm 0,1$	-402
Cl		1,6	253,5	$8,7 \pm 0,3$	-402
Br		0,92	272,8	$6,4 \pm 1,1$	-351
F	Me_2SO	4730	154,0	$10,3 \pm 0,4$	-452
Cl		9,72	370,7	$3,8 \pm 0,7$	+50
Br		2,51	379,5	$0,0 \pm 0,4$	+33

Обращает на себя внимание то, что энтропия и объемы активации для фторидного соединения подобны величинам в водных растворах, тогда как параметры активации для хлоридных и бромидных соединений в этих растворителях существенно различаются. Объяснение, наиболее согласующееся с экспериментом, состоит в том, что в хлор-, бром-мостиковых интермедиах железо имеет тетраэдрическую координацию. Именно такое уменьшение координационного числа в промежуточном сольватокмлексе дает такие малые объемы активации.

Значения констант скорости второго порядка, теплоты и энтропии активации для некоторых окислительно-восстановительных реакций в водных растворах приведены в табл. 4.17.

Таблица 4.17. Скорости и активационные параметры окислительно-восстановительных реакций в водных растворах

Восстановитель	Окислитель	k , л/(моль · с)	ΔH^* , кДж/моль	ΔS^* , Дж/(моль · К)
Cr^{2+}	CrF^{2+}	$2,2 \cdot 10^{-2}$	57,3	-84
	CrNCS^-	$1,8 \cdot 10^{-4}$	—	—
	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	56,1	-125
	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	46,4	-96
	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$	0,32	35,6	-138
	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{I}^{2+}$	5,5	—	—
Fe^{2+}	FeF^{2+}	40,0	36,0	-88
	FeSCN^{2+}	18,0	31,0	-113
	FeN_3^{2+}	$1 \cdot 10^4$	55,6	29
	FeC_2O_4^+	$2,1 \cdot 10^3$	36,0	-59
	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$	$4,5 \cdot 10^3$	—	—
	FeSO_4^+	$6,8 \cdot 10^2$	—	—
	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	$2,0 \cdot 10^4$	—	—
	$\text{Fe}(\text{edta})^-$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	—	—
	$\text{Fe}(\text{bpy})_2^{3+}$	$2,7 \cdot 10^4$	—	—

Анализируя кинетические данные реакций окисления-восстановления в целом, отметим большое разнообразие этих реакций. Недостаток экспериментальных данных и несовершенство теоретических моделей не позволяют более широкое обобщение механизмов реакций комплексообразования.

4.5. МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ

Металлокомплексный катализ — одна из наиболее актуальных областей теории и применения координационных соединений металлов.

С участием металлокомплексных катализаторов происходят такие незамеченные природные биохимические процессы, как фиксация атмосферного азота и фотохимическое усвоение углекислого газа растениями, гидролиз пепти-

дов и углеводов, окислительно-восстановительные и многие другие биохимические процессы с участием металлоферментов в организме человека. Эта ветвь металлокомплексного катализа составляет часть *бионеорганической химии*. Металлокомплексный катализ развивается путем как моделирования действия металлоферментов в биохимических процессах, так и разработкой синтетических металлокомплексных катализаторов и систем, необходимых для химико-технологических процессов, не имеющих природных аналогов:

Химический (биохимический) процесс	Катализаторы (каталитические) системы
ПРИРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ	
Фотохимическое усвоение CO_2 и H_2O растениями Фиксация атмосферного азота бактериями Гидролиз пептидов, липидов, глюкозидов и др. гидролитическими металлоферментами Окислительно-восстановительные процессы с переносом электронов или атомов	Хлорофилл (Mg^{2+}) Нитрогеназа (кластеры Fe_4S_4, $[\text{Fe}_6\text{Mo}_2\text{S}_8(\text{SR})_9]^{3-}$, $[\text{Fe}_6\text{Mo}_2\text{S}_9(\text{SR})_8]^{3-}$) Карбоксипептидаза, коллагеназа, α-амилаза (Zn^{2+}, Ca^{2+}) Цитохромы, гемоглобин, пероксидазы, каталазы, оксигеназы (например, протогем-Fe, железосерные кластеры Fe_2S_2, Fe_4S_4, Fe_8S_8)
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ	
Изомеризация алкенов (миграция двойной связи, <i>цис</i>-, <i>транс</i>-изомеризация), например, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{R} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHR}$; Метатезис (диспропорционирование) алкенов, например, $2\text{RCH}=\text{CHR}' \rightarrow \text{RCH}=\text{CHR} + \text{R}'\text{CH}=\text{CHR}'$ Гидрирование алкенов и алкинов Окисление алкенов (вакер-процесс) $\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$ Димеризация, олигомеризация, полимеризация алкенов Карбонилирование, гидроформилирование $\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCH}_2-\text{CH}_2\text{CHO}$; Гидрокарбоксилирование $\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCH}_2-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$; Карбонилирование спиртов $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ Реакции окисления активированным молекулярным кислородом и перекисью водорода, например, $\text{PPh}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$;	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$; $\text{NiCl}_2(\text{P}(\text{Et})_3)_2/\text{AlEt}_3$; $\text{HRh}(\text{CC})(\text{PPh}_3)_3$ $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$; $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Me}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ $\text{RhCl}_3(\text{PPh}_3)_3$ — комплекс Уилкинсона, система $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{C}_6\text{H}_6/\text{EtOH}$ с активным комплексом $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ Никелоцен, $(\eta^3\text{-аллил})(\eta^5\text{-циклопентадиенил})\text{никель}$, системы $\text{CoCl}_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}$, $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3$ $\text{HCo}(\text{CO})_4$, $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ $\text{Rh}(\text{CO})_3\text{I}_2/\text{CH}_3\text{I}$ $\text{Co}(\text{salen})$, $\text{Ni}(\text{RNC})_4$, $\text{M}(\text{PAr}_3)_4$, Na_2MoO_4

Стехиометрические реакции окисления $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4,$ $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3,$ $2\text{NO} + \frac{3}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$ (реакции происходят с окислением КС; при циклическом восстановлении последних процесс осуществляется с многократным использованием КС металла) Фиксация азота	$\text{IrX}(\text{CO})(\text{O}_2)\text{PPh}_3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Pt}(\text{O}_2)\text{PPh}_3$ Система Вольпина—Шура: $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_2/\text{RMgX}/\text{эфир}$, система Ван Тамелена: $\text{Ti}(\text{OR})_4/\text{Na}/\text{нафталин}/\text{тетрагидрофуран}$

Рассмотрим примеры химических процессов с участием металлокомплексных катализаторов.

♦ Катализаторами могут быть как классические вернеровские координационные соединения, так и соединения неионного характера с центральным атомом в низкой или нулевой степени. Часто такие комплексы-катализаторы содержат связи металл—углерод и потому называются металлоорганическими координационными соединениями. Наиболее распространенные координационные соединения, используемые в качестве катализаторов, — это карбонилы, карбонилгидриды, соединения металлов с алкил- и арилфосфинами, металлоцены. Вместе с тем, координационная сфера металлокомплексных катализаторов может быть смешанной, ионно-ковалентной, в нее одновременно могут входить алкилы, арилы, π -лиганды и галогенид-ионы. В металлокомплексном катализе применяются и такие невернеровские координационные соединения, как комплексы с макроциклическими, полициклическими и полимерными лигандами, кластерные соединения. Потребности в металлокомплексных катализаторах благоприятствуют развитию химии координационных соединений тяжелых переходных металлов V и VI периодов, на базе которых созданы эффективные каталитические системы.

Таким образом, становление и развитие металлокомплексного катализа основывается на современной координационной химии металлов и благоприятствует развитию ее определенных направлений.

♦ Металлокомплексный катализ широко применяется в крупнотоннажном промышленном органическом синтезе. Для дизайна металлокомплексных катализаторов необходимо детальное изучение как свойств координационных соединений металлов (вернеровских и новых, невернеровских), так и механизма органических реакций.

Интенсивно разрабатываются научные проблемы, связанные с технологией неорганических веществ. В частности, наиболее энергоемким процессом всей химической промышленности является синтез аммиака — единственный на сегодня промышленный способ фиксации азота. Следует отметить, что в природе фиксация азота происходит с помощью ферментативного катализа в условиях температуры и давления окружающей среды. Поиск каталитических систем на основе координационных соединений для мягкой (температура и давление окружающей среды) фиксации азота ведутся интенсивно во многих лабораториях мира, и уже есть положительные примеры решения этой проблемы.

Другая актуальная проблема — каталитическое доокисление SO_2 , NO , NO_2 , CO , а также поиск реакций превращения CO_2 в необходимые промышленные продукты. Эти газообразные вещества являются вредными токсичными отходами топливно-энергетической и химической промышленности и одновременно могут быть сырьем для химической промышленности. Поэтому утилизация этих веществ могла бы дать большой экологический и экономический эффект.

Чрезвычайно интенсивно исследуются фотоэлектрокаталитические системы, в которых используется энергия солнца для выделения водорода из воды как альтернативного экологически безопасного топлива.

♦ Поиск новых каталитических систем и их применение требует использования всех достижений теории кинетики химических реакций и катализа.Metallo-комплексные катализаторы используют как для гомогенного катализа, так и гетерогенного. Сегодня широко применяют также «промежуточные» системы, такие как гетерогенизированный гомогенный катализ, технически реализующиеся в виде иммобилизованных, импрегнированных, адсорбированных на твердых носителях активных координационных соединений. Благодаря этим приемам избавляются от одного из наиважнейших недостатков гомогенных промышленных катализаторов — трудности отделения катализатора от продуктов реакции.

Другим примером «промежуточных» вариантов является межфазный катализ, являющийся также областью современной химии — мембраноподобной химии.

Таким образом, металлокомплексный катализ как комплексная область химии требует специальной подготовки специалистов. Этой области знаний посвящено значительное количество научной литературы, хотя специальных учебных пособий пока нет.

Металлокомплексный катализ — это область химии, в которой:

- изучается строение природных металлоферментов и механизм их каталитического действия, а также разрабатываются искусственные синтетические модели таких ферментов;
- осуществляется дизайн металлокомплексных катализаторов для решения проблем экологии и синтеза (в том числе и крупнотоннажного) необходимых материалов;
- объединены достижения координационной, неорганической и органической химии, теории и практики катализа и кинетики химических процессов.

Рассмотрим особенности разных видов реализации металлокомплексного катализа:

Катализ	Особенности
Гетерогенный	В большинстве случаев нет специфичности
Гомогенный	Умеренная специфичность
Гетерогенизированный	Легкость отделения катализатора от продуктов реакции; матрица, удерживающая координационное соединение-катализатор — может изменить его свойства: повысить селективность катализа, стабилизировать неустойчивые химические формы катализатора и промежуточных продуктов, изменить положение равновесия в реакции комплексообразования активного центрального атома

Катализ	Особенности
Межфазный	Один из вариантов гетерогенизированного гомогенного катализа; ускоряет реакцию между компонентами, нерастворимыми в одном растворителе; реализуется в двухфазных (вода, неполярный растворитель) и трехфазных (вода + 2 несмешивающихся органических растворителя или вода + неполярный растворитель + полимерная фаза) системах
Мицеллярный (мембраноподобный)	Разновидность межфазного катализа, реализующегося в микрогетерогенных (мицеллярных) растворах поверхностно-активных веществ; по механизмам реакций — ближайший аналог катализа в природных ферментативных системах
Ферментативный	Высокая специфичность и стереоспецифичность
Фотокатализ	Применяется в двух вариантах: в фотоиндуцированном наблюдается индукционный период, реакция продолжается после прекращения освещения; в фотосопровождающем (photoassisted) реакция начинается одновременно с облучением и прекращается при прекращении облучения
Электрокатализ	При использовании электрического тока снижается энергия активации каталитического процесса и растет его селективность; дает возможность проводить многоэлектронные окислительно-восстановительные каталитические реакции
Фотоэлектрокатализ	Реакция стимулируется одновременно действием облучения и электрического тока
Электрокатализ гемсодержащими белками (биоэлектрокатализ)	Применяют электроды иммобилизованные металлоферментами; реакция может проходить как с прямым обменом электронами между электродом и активным центром фермента, так и вследствие электрохимической реакции между электродом и активированным ферментом субстратом

Наряду с классическими типами металлокомплексного катализа — гетерогенным, гомогенным и ферментативным, применяются специальные варианты: стимуляция каталитических систем электрическим током и облучение с разной энергией квантов.

Рассмотрим подробнее примеры гетерогенизированного катализа с использованием твердых носителей для нанесения и закрепления активных комплексов. В качестве носителей используются пористые неорганические и органические полимерные материалы.

Активные соединения могут удерживаться на поверхности за счет межмолекулярных взаимодействий. Для этого каталитическую систему готовят пропитыванием пористого материала раствором катализатора в подобранном растворителе.

Комплексы могут образовывать с атомами (молекулами) поверхности пористого носителя ковалентные связи. Химическая модификация поверхности с образованием ковалентных связей между молекулами катализатора и носителя называется прививкой.

Кроме пористости и способности удерживать катализатор носители должны иметь еще ряд свойств, среди которых критичными являются механическая прочность, термостойкость и теплопроводность.

Из *неорганических материалов* широко используют оксиды, например Al_2O_3 и особенно успешно SiO_2 -содержащие материалы: силикагели, природные силикаты, глинистые минералы, цеолиты и др. Неорганические оксидные носители содержат поверхностные гидроксидные группы, которые используются для связывания комплексов или лигандов. Кроме того, цеолиты и другие пористые силикатные минералы содержат катионы металлов, замещающиеся катионными комплексами. К преимуществам неорганических носителей относят сравнительно высокую термостабильность, а к недостаткам — малую химическую устойчивость в водных средах.

Из *органических полимерных материалов* в качестве носителя используют полистирол, полипропилен, полиакрилаты, поливинилхлорид. К преимуществам полимерных материалов относят легкость функционализации и прививки нужных лигандов, а к недостаткам — низкую теплопроводность и в некоторых случаях недостаточную термостабильность.

Чем же обусловлено развитие такого разнообразия вариантов металлокомплексных катализаторов? Эффективность каталитической системы зависит от многих факторов. Рассмотрим некоторые из них.

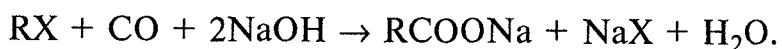
1. Катализатор должен легко отделяться от продуктов реакции. Гетерогенные катализаторы, удовлетворяющие этому критерию, имеют преимущество. Отделение катализаторов в гомогенных системах затруднительно и связано с загрязнением продуктов синтеза, что существенно сокращает область использования гомогенного катализа. Вот почему создание гетерогенизированных гомогеннокаталитических систем устраняет самый существенный недостаток гомогенного катализа.

2. Эффективность катализатора связана с полнотой использования его активных центров. Эффективность гомогенных металлокомплексных катализаторов благодаря их молекулярной природе близка к 100 %. Способы закрепления молекул катализатора на поверхности по-разному влияют на возможность подхода к его активным центрам. Считается, что если молекула комплекса ковалентно связана с поверхностью носителя с помощью 15...18-атомной (углеводородной) цепи, то такая удаленность от поверхности носителя обеспечивает ей воспроизводство свойств свободной молекулы в растворе. При сокращении расстояния закрепленного комплекса до поверхности растут пространственные трудности при взаимодействии с субстратом и эффективность катализатора понижается. Однако критические расстояния зависят от частоты расположения привитых молекул, деталей строения поверхности и от размеров молекул субстрата и лигандов. Закрепление комплексов на твердых пористых носителях с помощью сорбции или импрегнирования также влияет на эффективность катализатора. Кроме того, активность катализатора при любом способе его закрепления на поверхности зависит от размера пор твердого носителя и плотности заполнения поверхности молекулами катализатора.

3. Специфичность катализа дает возможность с наименьшими потерями синтезировать нужные соединения. В этом плане гомогенные катализаторы имеют значительное преимущество в сравнении с гетерогенными. Первые —

это одинаковые молекулы с идентичными активными центрами. Создать гетерогенные катализаторы с идентичными активными центрами практически невозможно, что и понижает их селективность. Гетерогенизация гомогенных катализаторов также влияет на их селективность, как правило, снижая ее. Селективность действия привитого на поверхности катализатора может быть модифицирована направленным созданием пространственных условий для взаимодействия молекул катализатора с субстратом и модификацией состава самого катализатора.

Межфазный катализ — один из вариантов каталитических систем, объединяющий в себе такие свойства катализатора как возможность отделения от продуктов реакции и высокую селективность. Существуют реализации систем с двумя и тремя макрофазами и микрогетерогенные (мицеллярные) системы. Например, в двухфазной системе: водная фаза содержит NaOH и Bu₄NI, а не смешивающаяся с водой фаза является раствором [Pd(PPh₃)₂Cl₂] в ксилоле, происходит каталитическое карбонилирование бензил-, арил- и винилгалогенидов по реакции



Продукты этой реакции находятся в водной фазе, тогда как катализатор — в органической. Интенсивное перемешивание двухфазной системы обеспечивает измельчение капелек каждой из несмешивающихся жидких фаз и тем самым — эффективность контакта компонентов разных фаз. Использование двухфазной системы обеспечивает также легкое отделение продуктов реакции, находящихся в водной фазе, от катализатора, находящегося в органической фазе.

Комплексы металлов могут участвовать в реакциях как устойчивые исходные или конечные компоненты (стехиометрические реакции) и как катализаторы (каталитические реакции). В первом случае для циклического использования комплексов металлов нужно ввести промежуточный этап их циклической регенерации. При таком применении стехиометрические реакции с участием комплексов металлов рассматриваются вместе с каталитическими реакциями.

4.5.1. Реакции и механизмы металлокомплексного катализа

Как уже упоминалось, металлокомплексный катализ применяется в разных химико-технологических процессах:

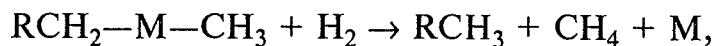
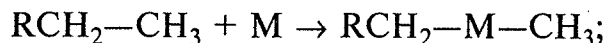
- активация и функционализация алканов; активация C—C-связи в насыщенных углеводородах;
- активация связей C—H координационными соединениями металлов;
- реакции окисления алкенов;
- окислительно-восстановительные активированные фото- и электрокаталитические реакции.

Активация и функционализация алканов.

Активация C—C-связи в насыщенных углеводородах

Каталитическое расщепление C—C-связей в алканах и циклоалканах в присутствии водорода (реакция гидрокрекинга) можно осуществить с помощью кар-

бонильных и карбонилгидридных комплексов рения в смеси с алкилалюминиевыми соединениями. Эти катализаторы — рентгенаморфные нерастворимые пирофорные порошки. По данным, полученным при исследовании рентгеновских спектров ДТСРСП катализатора, установлено, что атом рения связан с 2...3 атомами углерода и 1...2 атомами металла — рения или алюминия. Схематически реакцию гидрокрекинга можно представить уравнениями:



где М — атом рения в катализаторе.

При температуре 180 °С и начальном давлении водорода 5 МПа за несколько часов достигается полное превращение. Например, из 1 моль гексана при этих условиях образуется 2,8 моль метана, 0,5 моль этана, и в меньших количествах — пропан, бутан и гептан, т. е. преимущественно расщепляется конечная связь. Первичными продуктами гидрокрекинга незамещенных циклоалканов являются линейные алканы с тем же количеством атомов углерода.

Активными катализаторами крекинга парафинов являются координационные соединения, похожие на известные соединения Фриделя—Крафтса $\text{RCOX} \cdot \text{AlX}_3$, $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_7$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, отличающиеся от них наличием двух молекул галогенида алюминия на одну молекулу галогенангидрида: $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlX}_3$. Эти соединения, названные *апротонными органическими суперкислотами*, легко реагируют с *n*-алканами $\text{C}_3 \dots \text{C}_{18}$. При 20 °С реакция за 30 мин проходит до конца, например:



Чрезвычайно высокую скорость имеет реакция при применении в качестве катализатора соединения $\text{CH}_3\text{COBr} \cdot \text{AlBr}_3$ в растворе CH_2Br_2 .

Апротонные органические суперкислоты катализируют еще ряд реакций; среди них:

функционализация алканов и циклоалканов, например, бромирование алканов и циклоалканов при комнатной и более низких температурах с образованием монобромпроизводных;

одностадийный синтез серопроизводных из алканов и элементной серы;

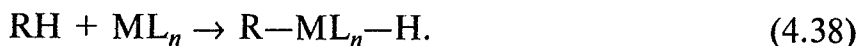
алкилирование и ацилирование бензола и др.

Исследования этих соединений показали, что в твердом состоянии они являются ионными солями ацилия: $\text{RCO}^+\text{Al}_2\text{X}_7^-$. В растворах (CH_2X_2) они образуют равновесную смесь солей ацилия и недиссоциированных соединений донорно-акцепторного типа. Соединения же типа Фриделя—Крафтса существуют в растворах дигалогенметанов только в виде недиссоциированных донорно-акцепторных соединений. Это объясняет их существенно другую способность к катализу по сравнению с апротонными органическими суперкислотами. Кроме того, в растворах апротонных органических суперкислот допускают существование равновесия с образованием еще более электрофильной формы ацилия: $\text{RC}^{2+}\text{—O—Al}_2\text{X}_7^{2-}$, что, как считают, и обуславливает каталитическую активность (суперкислотность) этих координационных соединений.

Активация связей C—H координационными соединениями металлов

Реакции активации связей C—H по механизмам реакций можно разделить на три группы.

1. *Реакции окислительного присоединения*, заключающиеся во вхождении атома переходного металла координационного соединения ML_n в связь C—H с образованием σ -связей R—M и M—H в алкил(арил)гидридном координационном соединении с углеводородом, что схематически показано уравнением реакции:



В реакции типа (4.38), происходящие по механизму окислительного присоединения, вступают алканы, арены, алкены, монозамещенные ацетилены. Рассмотрим два примера:

- фотохимическая активация координационного соединения $[Fe(dmpe)_2(H)_2]$, где dmpe — 1,2-бис(диметилфосфин)этан.

При облучении светом это соединение диссоциирует с отщеплением молекулы водорода и дальше реагирует с пентаном с образованием алкилгидридного σ -комплекса (рис. 4.8);

- нагревание карбонилэтиленового комплекса $[RhB(pz)_3(CO)(C_2H_4)]$, где $B(pz)_3^{3-}$ — тридентатный лиганд трис(3,5-диметилпиразол)бор, в бензоле приводит к отщеплению молекулы этилена и вхождению металла в связь C—H бензола с образованием арилгидридного комплекса (рис. 4.9).

2. *Реакции, в которых активация связи C—H сопровождается отрывом электрона или атома H и ни на одной стадии не образуются соединения со связью R—M.* Суть активации состоит в образовании активных радикалов RH^{*+} или R^* , реагирующих с находящимися в растворе соединениями.

Реакции этой группы могут проходить по механизму прямого электрофильного металлирования связи C—H. Например, нагревание ацетата палладия(II) с метаном в растворе трифторуксусной кислоты приводит к образованию метилтрифторацетата палладия (с выходом не меньше 60 % по палладию) и свободного палладия. Считается, что промежуточным соединением в этой реакции является σ -метильный комплекс палладия.

Возможен и другой механизм для реакций этой группы — прямое окисление связи C—H. Он реализуется при взаимодействии углеводородов с оксокомплексами переходных металлов, самыми обычными из которых являются соединения Cr(VI) и Mn(IV, VI, VII). Пероксидные комплексы палладия, хрома, рутения, ванадия также каталитически окисляют алканы.

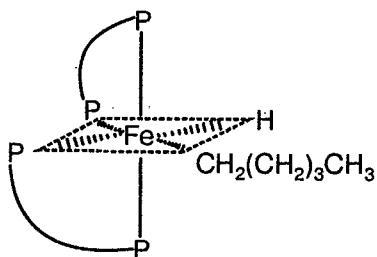


Рис. 4.8. Пространственное строение $[Fe(dmpe)_2(H)C_5H_{11}]$

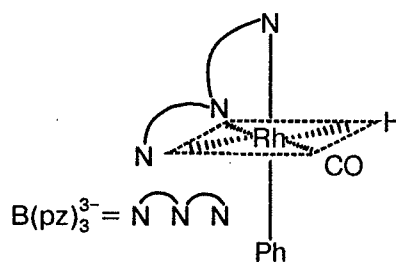
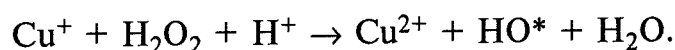
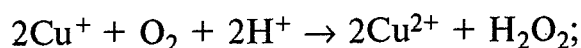


Рис. 4.9. Пространственное строение $[RhB(pz)_3(CO)Ph(H)]$

Фотохимическая функционализация алканов может осуществляться при использовании гетерополикислот. Гетерополикислоты, возбужденные ультрафиолетовым излучением, являются инициаторами переноса электронов или атомов водорода с алканов на комплекс металла. Радикал углеводорода, образовавшийся на этой стадии, превращается в алкен или реагирует с растворителем.

3. Реакции, в которых комплекс металла активирован другим соединением (например, молекулярный кислород или пероксид водорода), реагирующее затем с углеводородом. Непосредственно сам комплекс не реагирует с углеводородом. Самыми распространенными для этой группы являются реакции окисления, которые можно инициировать по-разному.

Инициирование процессов окисления координационными соединениями металлов обуславливает возникновение цепных радикальных процессов. Например, радикалы могут образоваться в реакции



Эту каталитическую систему можно использовать при гидроксировании бензола с образованием гидрохинона.

Среди радикально-цепных процессов окисления важную группу представляют индуцированные реакции, реакции соокисления, а также реакции окисления, происходящие лишь в присутствии восстановителя. В индуцированных реакциях одна реакция вызывает другую, которая может вообще не проходить в отсутствие первой. Обе реакции сложные, т. е. содержат несколько элементарных стадий и имеют общий активный промежуточный продукт. Примером индуцированных реакций соокисления является окисление полиэтилена в растворе гексадекана. Катализаторами этой реакции являются стеараты Co(II) , Mn(II) , Cu(II) , активность которых понижается в этом ряду от кобальта до меди. Оба компонента, гексадекан и полиэтилен, благоприятствуют окислению каждого из них. Разбавление раствора *o*-дихлорбензолом прекращает окисление полиэтилена в присутствии этих же катализаторов. Примером индуцированных реакций окисления в присутствии восстановителя является реакция окисления циклогексана кислородом воздуха в ацетоне в присутствии гидразобензола (восстановителя), бензойной кислоты и катализатора $[\text{Fe}(\text{py})_4\text{Cl}_2]$.

Другой путь — фотокаталитическое окисление в жидкой фазе. Самыми эффективными комплексами, действующими по этому механизму, являются галогено- и оксосоединения. Вот примеры каталитических систем:

раствор хлорида железа(III) или хлорокомплекса золота(III) в уксусной кислоте или ацетонитриле;

раствор хлоридов меди(II), рутения(III), родия(III) или хлорокомплексов платины(II,IV), иридия(IV) и осмия(IV) в ацетонитриле;

изо- и гетерополикислоты в воде, ацетонитриле, уксусной кислоте, метаноле, дихлорметане;

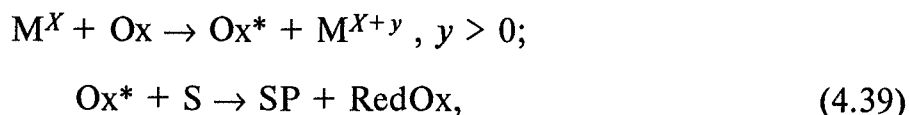
ванадаты и бихроматы в дихлорметане.

Субстратами могут быть разные углеводороды: циклогексан, толуол, этилбензол и др.

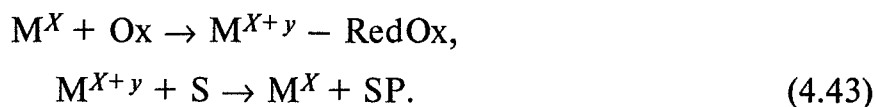
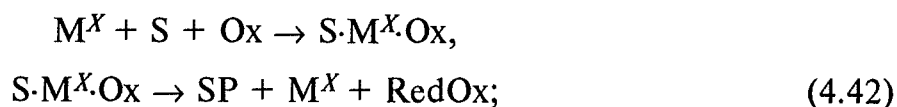
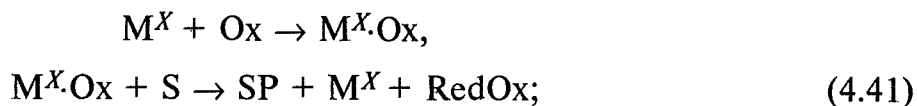
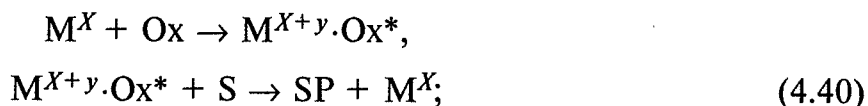
Реакции окисления алкенов

К промышленно важным процессам каталитического окисления алкенов в жидкой фазе принадлежат превращения алкенов в карбонильные соединения, сложные виниловые и аллиловые эфиры, многочисленные процессы эпоксидирования алкенов и др.

Функции комплексов как катализаторов можно упрощенно представить следующими схемами:



где M^X , M^{X+y} — координационные соединения с металлом в начальной (нижней X) и возросшей ($X+y$) степенях окисления соответственно; O_x , O_x^* — окислитель соответственно в исходной и активированной формах; S — субстрат для окисления; SP — целевой продукт реакции; $RedO_x$ — восстановленная форма окислителя;



В соответствии со схемами (4.39)...(4.41) продукт реакции образуется вследствие действия свободной или связанной в промежуточный комплекс активированной формы окислителя или вследствие действия комплекса с неактивированным окислителем. По схеме (4.42) катализатор активирует как субстрат, так и окислитель. По схеме (4.43) катализатор активирует только субстрат.

Известны реакции окисления алкенов, в которых реализуются все приведенные схемы.

Схема (4.39) реализуется в системе акваионы железа(II,III)—пероксид водорода, применяющейся для превращения замещенных алкенов:

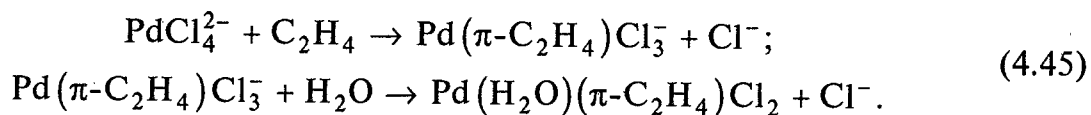


При взаимодействии соединений железа с пероксидом водорода могут образоваться комплексы железа, рассматриваемые как соединения с анион-радикалом кислорода ($L_nFe(III) \cdot O^*$) или как соединения железа(IV). Считается, что именно кислородные комплексы $Fe(V)$ и $Fe(IV)$ осуществляют эпоксиди-

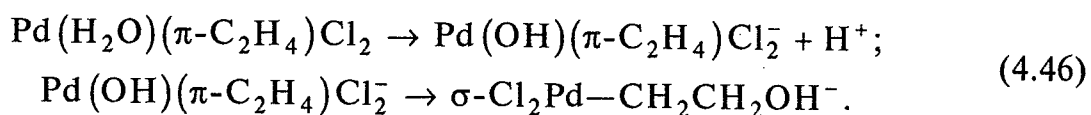
рование алкенов в присутствии гемсодержащих монооксидаз, например, цитохромов Р-450. Вместо пероксида водорода используют также другие окислители: органические пероксиды, гипохлорит, N-оксиды аминов и др. Во всех случаях катализатор отрывает от окислителя атом кислорода, координирует его и переносит на субстрат.

Таким образом, в соответствии со схемой (4.40) катализатор формирует активную форму окислителя и переносит его на субстрат, не образуя при этом промежуточного соединения с субстратом. Пример реализации схемы (4.41) — эпоксидирование пропилена гидропероксидом этилбензола в присутствии молибдата как катализатора. Молибдат активирует пероксид, образуя с ним координационное соединение, способное эпоксидировать алкен. Схема (4.42) реализуется при окислении алкенов с образованием эфиров гликолей; катализаторами этих реакций являются комплексы родия и палладия. Приведенные ниже уравнения соответствуют, по И.И. Моисееву (ИОНХ РАН, Москва), стадиям 1...4 окисления этилена в уксусный альдегид (вакер-процесс) по схеме (4.42), где окислителем является тетрахлоропалладий(II).

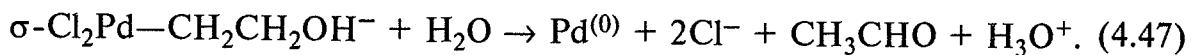
1. На первой стадии тетрахлоропалладий(II)-ион присоединяет этилен, превращаясь в дихлороакваэтиленпалладий(II):



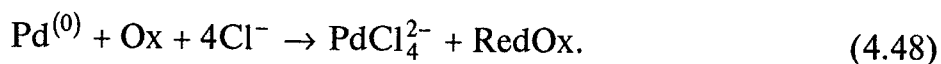
2. Реакции превращения во внутренней координационной сфере:



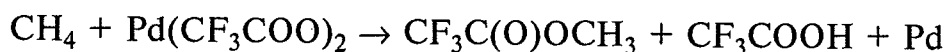
3. Перенос двух электронов на атом палладия с одновременным разрывом связи Pd—C и переносом атома водорода в 2-гидроксиэтильном радикале-лиганде в положение 1:



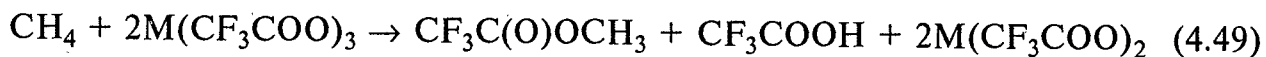
4. Регенерация хлоридного комплекса Pd(II):



Примером окисления по схеме (4.43) является функционализация (окисление) метана трифторацетатами Pd(II), Mn(III) и Co(III):



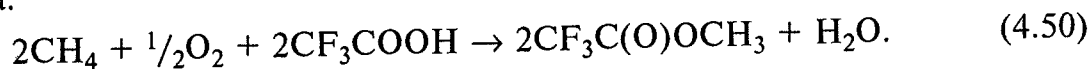
($t = 80^\circ\text{C}$; $p = 6...7$ МПа; выход 60 %; раствор в CF_3COOH);



($t = 150...180^\circ\text{C}$; $p = 1...4$ МПа; выход (90 ± 10) %; раствор в CF_3COOH ; M = Co, Mn).

Соединения Pd(II), Mn(III) и Co(III) регенерируются в обеих реакциях (4.49) кислородом, так что эти стехиометрические реакции можно осуществить как

циклическую (каталитическую) реакцию функционализации метана кислородом воздуха:



Стимулированные фото- и электрокаталитические реакции

Как уже упоминалось, для ускорения каталитических реакций, кроме нагревания, используют также активацию катализатора и реагентов светом или электрическим током.

Фотокаталитические реакции. Облучение светом каталитической системы может стимулировать разные химические процессы:

- отрыв лиганда от комплекса. При этом образуется координационно ненасыщенное соединение, которое собственно и является катализатором. Например, при облучении светом системы пентакарбонил железа—алкен первый диссоциирует с образованием тетра- и трикарбонила железа, являющихся катализаторами изомеризации алкенов;

- образование радикалов и радикально-цепных реакций. Такие процессы происходят часто при окислении углеводородов молекулярным кислородом и пероксидами, например, окисление этилбензола молекулярным кислородом в присутствии ацетилацетонатов $\text{Co}(\text{III})$ и $\text{Fe}(\text{III})$. Считается, что под действием света образуются радикалы, окисляющие этилбензол или другие субстраты.

Оба примера иллюстрируют *фотоиндуцированные реакции*. Индуцированные светом активные соединения в дальнейшем не расходуются в процессе превращения и поддерживают реакцию без действия света. Для начала реакции нужно накопление определенного количества активных соединений. Поэтому реакции, проходящие по такому механизму, характеризуются наличием периода индукции.

Другой тип фотокаталитических реакций — это *фотосопровождающие реакции*. Механизм таких реакций характеризуется образованием под действием квантов света активного соединения, вступающего в реакцию и возвращающегося после реакции в основное (неактивное) состояние. В отличие от фотоиндуцированных реакций, этот механизм требует для осуществления реакции постоянного облучения. По такому механизму происходят, например, реакция окисления молекулярным кислородом этанола в уксусный альдегид с помощью катализатора тетра(*n*-сульфофенил)порфиринокобальт(III). Под действием света комплекс $\text{Co}(\text{III})$ поглощает квант света и активируется. Реагируя с этанолом, это соединение переходит в комплекс $\text{Co}(\text{II})$, окисляющийся кислородом и возвращающийся в каталитический цикл.

Электрокаталитические реакции часто используют для многоэлектронных процессов окисления-восстановления.

Механизмы окислительно-восстановительных реакций электрокаталитического превращения молекул O_2 , SO_2 , NO , NO_2 и др. с использованием металлопорфиринов и металлофталоцианинов (и других комплексов металлов с тетраазамакроциклическими лигандами) как катализаторов изучались детально. В частности, катализаторы на основе этих комплексов могут быть изготовлены нанесением их на сажу (или другой высокодисперсный углеродный носитель) с дальнейшей термообработкой в инертной атмосфере при $500\ldots 1000^\circ\text{C}$. Так синтезируют катализаторы, получившие название *пирополимеров*. Они оказались эффективными, например, в реакциях электрокаталитического окисления SO_2 .

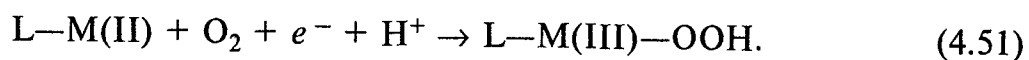
Изучение влияния разных факторов на эффективность электрокатализа в системах с металлопорфиринами и металлофталоцианинами показало, что на механизм и скорость реакций, кроме состава и строения координационных соединений, использующихся в качестве катализаторов, влияют природа носителей (материал электродов), состав раствора, способ закрепления комплексов на поверхности носителей. Эффективность этих катализаторов зависит прежде всего от природы центрального атома, состава и строения лигандов (свойств заместителей в макроцикле), полного состава внутренней сферы комплекса, в том числе и от природы противоионов. Например, влияние центрального атома на активность металлофталоцианинов, осажденных на поверхности высокодисперсных углеродных носителей, в реакции восстановления O_2 характеризуется рядом: $Fe^{2+}, Fe^{3+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}, Zn^{2+} > 2H^+$.

В отличие от этого, среди мезо-тетрафенилпорфиринатов в такой же реакции соединения кобальта являются более активными, чем соединения железа.

Несмотря на большие усилия, остается много невыясненных деталей в предложенных механизмах электрокаталитических реакций, что связано с большим количеством факторов, влияющих на кинетику этих процессов.

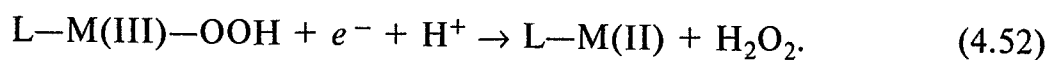
Один из предложенных механизмов электрокаталитического двухэлектронного восстановления O_2 до пероксида водорода включает две стадии.

На первой стадии происходит перенос одного электрона:



Молекула O_2 координируется и частично восстанавливается центральным атомом, превращаясь в кислой среде в другой лиганд — пероксид водорода.

На второй, более медленной, стадии происходит отрыв пероксида водорода (продукт реакции), электрохимическое восстановление центрального атома и довосстановление O_2 (восстановление пероксида водорода).



Катализатор на этой стадии регенерируется.

Каталитическая система $Ti(III)-Mo(III)$ —пирокатехин дает возможность осуществить электрохимическое восстановление CO и CO_2 в водных растворах с образованием метан-этан-пропан-бутановой смеси. Порфириновый комплекс палладия(II) позволяет электрохимически восстановить CO_2 в щавелевую кислоту. На электрод могут наноситься ферменты или моделирующие их комплексы.

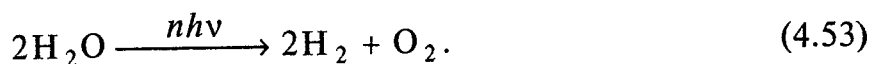
Например, электрохимическое окисление алканов в спирты можно осуществить с помощью гемина, нанесенного на графитовый электрод. Электрохимической моделью природного каталитического цикла цитохрома P-450 является окисление алканов молекулярным кислородом в ацетонитрильном растворе в присутствии уксусного ангидрида.

Одна и та же каталитическая система может давать разные продукты в электрохимическом варианте и в варианте без электролиза.

Например, соединение $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ в электрохимической системе со свинцовым катодом катализирует взаимодействие арилгалогенидов с алкенами с образованием арилалканов. В отсутствие электролиза этот же катализатор катализирует превращение тех же исходных веществ в другие продукты — арилалкены.

Таким образом, проведение электрокаталитических реакций — метод, позволяющий не только активизировать каталитические системы, но и сделать каталитические системы более разнообразными, расширить их возможности по ускорению разных реакций.

Фотоэлектрокаталитические реакции. Поиск альтернативных источников энергии способствовал исследованию фотоэлектрохимических процессов, в которых энергия излучения используется для преодоления активационного барьера. В частности, один из привлекательных вариантов консервирования солнечной энергии — разложение воды на водород и кислород — экологически безопасное топливо:



Поскольку вода не поглощает видимый свет, для осуществления этого процесса необходимо подобрать сенсibilизатор. В 1972 г. была изобретена технология фотоэлектролиза воды с использованием электродов из металлоксидных полупроводниковых материалов (TiO_2 , SrTiO_3 , LuRhO_3 и др.). Электрохимическая ячейка с одним fotocувствительным и одним обычным (нефоточувствительным) электродом была использована для осуществления фотоэлектрокаталитической реакции (4.53) с $n = 4$. Четыре фотоэлектрона возбуждаются из валентной зоны в зону проводимости полупроводникового электрода n -типа (анод) и затем электрическим током переносятся на катод для восстановления водорода. Четыре дырки на аноде катализируют образование из воды молекулы кислорода. Перспективными материалами для полупроводниковых фотоэлектродов стали также сульфиды переходных металлов Fe_4S_4 , Fe_2S_2 , $\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$, кристаллическое строение которых характеризуется наличием кластеров, моделирующих каталитические группы ферментов ферредоксина и нитрогеназы.

Перспективными материалами фотоанодов для фотоэлектрокаталитических реакций могут быть металл или полупроводник с нанесенными на их поверхность комплексами переходных металлов или токопроводящая полимерная пленка с растворенными в ней комплексами переходных металлов. Иногда электроды с фотоактивными координационными соединениями имеют сложную многослойную конструкцию.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Охарактеризуйте возможные механизмы реакций замещения лигандов в растворах комплексов:
 - ассоциативный;
 - диссоциативный;
 - синхронно-ассоциативный;
 - синхронно-диссоциативный.
2. Приведите примеры влияния центрального атома (ц. а.) на механизм реакций замещения.
3. Как можно объяснить большое различие скоростей реакций обмена воды в аквакомплексах Cu^{2+} , Ti^{3+} с одной стороны и Ru^{3+} , Rh^{3+} — с другой стороны?
4. Приведите примеры влияния растворителя на механизм реакций замещения.
5. Как влияет размер лигандов на механизм реакций замещения? Приведите примеры.

6. Как соотносятся константы скоростей реакций обмена воды в аквакомплексах с реакциями обмена монодентатных лигандов в комплексах с одним и тем же ц. а.?
7. Как зависят скорости реакций образования комплексов от зарядов ц. а. и лигандов?
8. Охарактеризуйте механизмы реакций комплексообразования с полидентатными лигандами.
9. Как объясняется ускорение реакций образования комплексов с бидентатными лигандами по сравнению с монодентатными?
10. Как влияет кислотность среды на равновесие и скорость реакций комплексообразования? Приведите примеры.
11. Как влияет кислотность растворов на равновесие и скорость реакций комплексообразования, если лигандами являются слабые кислоты?
12. Как влияет гидролиз металлов на равновесие и скорость реакций комплексообразования?
13. Приведите примеры влияния гидролиза металлов на скорости реакций обмена воды.
14. Приведите примеры влияния состава комплексов на механизм реакций обмена лигандов.
15. Приведите примеры взаимного влияния лигандов на скорости и механизмы реакций обмена.
16. Охарактеризуйте возможные механизмы окислительно-восстановительных реакций.
17. Как влияют галогенид-ионы и растворители на механизм переноса электрона в реакции окисления акваиона $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ионом $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$?
18. Приведите примеры реакций металлокомплексного катализа, применяемого в следующих технологических процессах:
 - гидрокрекинг алканов;
 - изомеризация алканов;
 - дегидрирование алканов с образованием алкенов;
 - окисление алкенов;
 - изомеризация алкенов;
 - полимеризация алкенов;
 - карбонилирование и гидроформилирование алкенов.
19. Приведите примеры реакций металлокомплексного катализа, происходящих в живой природе.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 4

1. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987.
2. Лисичкин Г.В., Юффа А.Я. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. М.: Химия, 1981.
3. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988.
4. Тоуб М. Механизм неорганических реакций. М.: Мир, 1975.
5. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. М.: Мир, 1989.

5

ГЛАВА

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Особенностью реакций комплексообразования в растворах является сосуществование нескольких химических форм, образование которых обусловлено разными причинами.

Во-первых, *ступенчатое комплексообразование* может приводить к сосуществованию в растворах форм, например, октаэдрических комплексов $[ML_nSolv_{6-n}]$ с разным содержанием лиганда (L) и растворителя (Solv) во внутренней сфере.

Во-вторых, кислотно-основные равновесия могут привести к частично-му гидролизу акваионов металлов и образованию гидроксокомплексов $[M(OH)_nL_mSolv_{6-n-m}]$. Кроме того, если лигандом является слабая кислота, в достаточно кислой среде образование комплексов может происходить без диссоциации лиганда, образуя так называемые *протонированные комплексы*. Такие комплексы известны для большинства оксикарбоновых кислот, фенолов и полифенолов.

В-третьих, сами лиганды могут существовать в растворах в разных кислотно-основных и таутомерных формах, равновесные концентрации которых зависят от состава и кислотности (pH) растворителя. Например, β -дикетоны способны сосуществовать в виде кетонной и енольной форм, аминокислоты могут находиться в виде нейтральной, цвиттерионной, катионной и анионной формах. При исследовании как механизмов реакций комплексообразования, так и их термодинамических характеристик необходимо учитывать все сосуществующие химические формы металлов, лигандов и комплексов.

Успехи в исследовании равновесий в растворах в первую очередь зависят от наличия методов идентификации и определения равновесных концентраций химических форм. Для этого при изучении реакций в координационной химии используют спектральные свойства соединений в широком спектральном диапазоне: электронные спектры излучения и поглощения в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях, колебательные спектры, ЯМР и ЭПР, рентгеновские спектры.

Вместе с тем, разрабатываются математические методы и компьютерные программы для расчетов равновесных концентраций химических форм, кинетических и термодинамических параметров реакций комплексообразования с использованием спектральной, pH-метрической и другой информации о свойствах растворов.

Исследование состава сосуществующих при определенных условиях комплексов, их относительного содержания в растворах и устойчивости — одна из задач координационной химии.

5.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПОНЯТИЙ

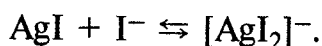
Первые шаги координационной химии были связаны с синтезом новых соединений. Даже тогда, когда речь шла об образовании комплексов в растворе, основным доказательством этого было выделение соответствующего координационного соединения в твердом виде. Синтезированный препарат анализировался, изучалась его растворимость в разных растворителях, а затем кондуктометрически определяли его координационную природу. Этот метод исследования называется *препаративным*. Но он, с одной стороны, трудоемкий, а с другой — его не всегда можно применить. Поэтому еще в начале прошлого века были сделаны первые попытки обнаружить комплексы в растворе без предварительного синтеза и выделения координационных соединений. Особенно успешно началось исследование таких растворов в 40...50-е годы XX в.

5.1.1. Некоторые свойства комплексообразующих систем

Если взаимодействие между ионами или ионами и нейтральными молекулами в растворе приводит к образованию комплексов, то и свойства такого раствора изменяются по сравнению со свойствами растворов отдельных компонентов. Поэтому прежде чем устанавливать факт комплексообразования и изучать состав образующихся комплексов, необходимо исследовать свойства растворов отдельных компонентов.

Образование комплексов в растворе часто сопровождается изменением цвета раствора, образованием или растворением осадка, изменением pH и др. Эти изменения можно использовать для предварительных выводов о наличии комплексообразования. Например, при добавлении избытка аммиака к раствору солей меди(II) и никеля(II) появляется интенсивное соответственно синее и сиреневое окрашивание растворов. На этом основании можно сделать вывод об образовании в растворах аммиачных комплексов меди и никеля. Действительно, исследования подтверждают, что при избытке аммиака в растворах образуются аммиачные комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

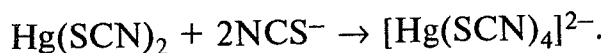
Галогениды серебра растворяются при избытке галогенид-ионов. Растворение осадка происходит вследствие реакции комплексообразования:



Как известно, соли железа(III) в водном растворе гидрслизуются и раствор приобретает желтоватый цвет. Добавление к раствору соли железа лимонной кислоты или ее натриевой соли обесцвечивает его вследствие образования цитратного комплекса железа. Из такого раствора, добавляя аммиак, нельзя осадить $\text{Fe}(\text{OH})_3$, так как цитратный комплекс достаточно устойчив.

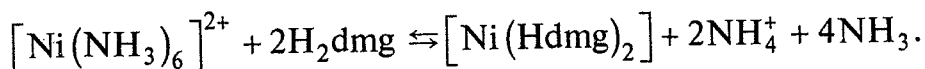
Иногда простыми методами можно определить относительную устойчивость комплексов. Сравним, например, устойчивости тиоцианатных комплексов железа(III) и ртути(II). В том, что эти металлы образуют тиоцианатные комплексы, легко убедиться.

К раствору соли ртути добавим тиоцианат натрия. Сразу же выпадает белый осадок $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, который легко растворяется при добавлении избытка осадителя, что доказывает наличие комплексообразования:



При добавлении к раствору соли железа(III) тиоцианата аммония раствор интенсивно окрашивается в красный цвет, что, как было установлено, обусловлено образованием комплексов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NCS})_n]^{3-n}$. Таким образом, по изменению цвета раствора можно сделать выводы об образовании тиоцианатных комплексов железа. Если же к раствору тиоцианатных комплексов железа(III) добавлять небольшими порциями раствор нитрата ртути(II), окраска раствора постепенно ослабляется и затем раствор обесцвечивается. Это объясняется тем, что тиоцианатные комплексы ртути более устойчивые, чем комплексы железа и разрушают последние. Изменение интенсивности окраски в этой сложной системе возможно лишь благодаря отрыву NCS^- -ионов от железа ионами ртути. Обесцвечивание раствора тиоцианата железа наблюдается и тогда, когда к нему прибавляют раствор фторида калия. На этом основании делают вывод об образовании фторидных комплексов железа, более прочных, чем тиоцианатные.

Иногда комплексообразование вызывает образование осадка. Это чаще всего происходит при образовании внутрикомплексных соединений. Так, из водного раствора солей никеля при избытке аммиака, когда существует комплекс $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ сиреневого цвета, никель осаждается спиртовым раствором диметилглиоксима в виде слегка окрашенного в малиновый цвет соединения $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$:



Это свидетельствует о большей устойчивости хелатного комплекса с диметилглиоксимом, чем аммиачного. Этой реакцией, открытой Л.А. Чугаевым, пользуются для обнаружения и количественного определения никеля.

5.1.2. Определение состава комплексов в растворе

Первые исследования реакций комплексообразования сводились главным образом к определению состава комплексов. Уже из того, что при насыщении раствора аммиака хлоридом серебра достигается соотношение $[\text{NH}_3] : [\text{Ag}] = 2 : 1$, делали вывод об образовании в растворе комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Аналогично было обнаружено, что при растворении HgI_2 в растворе KI образуется комплекс $[\text{HgI}_3]^-$, так как в насыщенном растворе соотношение $[\text{I}^-] : [\text{HgI}_2] = 1 : 1$. К тому же из такого раствора можно выкристаллизовать соль $\text{K}[\text{HgI}_3]$.

Но чаще приходится иметь дело с системами, в которых образование комплексов нельзя обнаружить по рассмотренным выше визуальным изменениям системы с изменением соотношений концентраций компонентов: изменение цвета, образование или растворение осадка и т. д. В таких системах для нахождения состава комплексов используют физико-химический анализ, изучая изменение какого-либо физического свойства системы как функцию ее состава.

Результаты такого исследования обычно изображаются графически. Измеряемым свойством может быть электропроводность, интенсивность поглощения (оптическая плотность), рН, показатель преломления света и др.

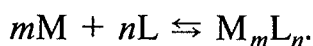
Приготовление исследуемых систем может осуществляться по-разному:

- сумма концентраций реагирующих компонентов в серии смесей сохраняется постоянной, а их соотношение изменяется (изомолярная серия);
- постоянная концентрация одного или двух компонентов при равномерном повышении концентрации соответственно второго или третьего компонента;
- концентрация всех реагирующих компонентов изменяется.

В последнем случае результаты исследований обрабатывать наиболее сложно. Поэтому системы с такой вариацией концентраций компонентов начали изучать лишь с появлением компьютерных методов обработки результатов.

Довольно успешно применили физико-химический анализ при изучении изомолярных серий растворов И. Остромысленский (1910 г.) и Р. Жоб (1928 г.). О составе образующихся комплексов они судили по изменению оптической плотности серии растворов с постоянной суммарной молярной концентрацией реагирующих веществ при разных их молярных соотношениях. Впоследствии для исследования изомолярных серий стали использовать не только оптическую плотность растворов, а и другие свойства. Этот прием часто называют *методом изомолярных серий* или *методом Остромысленского—Жоба*.

Рассмотрим подробнее этот метод. Пусть образование комплекса в растворе описывается уравнением (заряды металла и лиганда для простоты опущены):



Готовят растворы металла (М) и лиганда (L) одинаковой концентрации и смешивают их в разных объемных соотношениях так, чтобы сумма объемов оставалась постоянной ($V_M + V_L = \text{const}$). Тогда при разных соотношениях компонентов максимальная концентрация комплекса достигается при соотношениях объемов, равных стехиометрии комплекса, M_mL_n . При образовании одноподъядерных комплексов отношение V_L/V_M , соответствующее экстремуму на кривой $A(V_L/V_M)$, где A — свойство, определяет состав комплекса.

Если при изучении какого-либо свойства изомолярной серии растворов (электропроводность, оптическая плотность), на диаграмме состав—свойство кривая имеет максимум или минимум, положение экстремума указывает на соотношение $m : n$ в комплексе (рис. 5.1). Широкому использованию метода изомолярных серий при изучении реакций комплексообразования способствовали исследования А.К. Бабко, Н.П. Комаря и многих других ученых.

При измерении удельной электропроводности (как свойства изомолярной серии растворов) составу образовавшегося комплекса на диаграмме (см. рис. 5.1) будет соответствовать положение минимума, если взаимодействуют сильные электролиты, или максимума, если комплексообразование происходит между такими соединениями, как $ZnCl_2$ и NH_3 в неводном растворе, в котором растворитель имеет небольшую сольватирующую способность.

Исследования показали, что применять этот метод лучше тогда, когда в системе образуется один достаточно устойчивый комплекс. Если в растворе образуется несколько комплексов или неустойчивый комплекс, максимум (минимум) кривой $A(V_L/V_M)$ становится размытым, что затрудняет точное опреде-

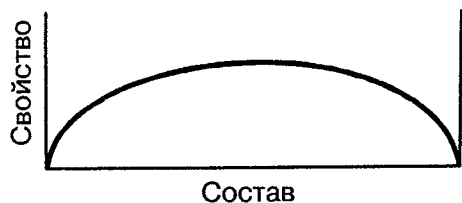


Рис. 5.1. Зависимость свойства раствора от его состава (изомолярная серия)

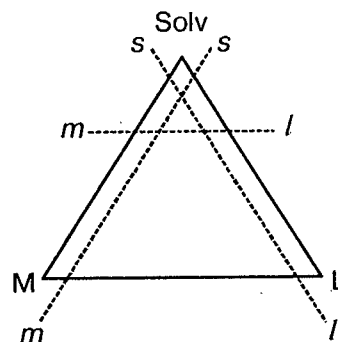


Рис. 5.2. Треугольник состава системы M—L—Solv

ление состава. Неточность определения состава повышается при образовании в растворе комплекса ML_n с увеличением содержания лиганда.

Исследуя изомолярные серии растворов, определяют лишь соотношение $m:n$ в формуле комплекса M_mL_n . Не имея независимой информации о величине m , нельзя определить состав многоядерных комплексов. Полезную информацию могут дать исследования изомолярных серий при нескольких суммарных концентрациях веществ, так как в сильно разбавленных растворах образуются обычно только простейшие комплексы. С учетом перечисленных ограничений исследования реакций комплексообразования методом изомолярных серий целесообразно рассматривать как предварительную информацию о комплексообразовании в системе.

Состав трехкомпонентных систем (соединение, содержащее центральный атом M, соединение, содержащее лиганд L, растворитель Solv) изображают треугольником (рис. 5.2). Исходные соли металлов берутся с учетом того, чтобы они хорошо диссоциировали в исследуемом растворе. Чаще всего используют нитраты или перхлораты металлов-комплексообразователей*.

Таким образом, исследуя комплексообразование в растворе, необходимо выбрать исходные вещества так, чтобы они сами не являлись комплексами в условиях эксперимента. Если одно из исходных веществ ML' в условиях эксперимента является неэлектролитом, то измеряя оптическую плотность изомолярной серии растворов $ML'—L—Solv$ можно определить только количество ионов или молекул другого вещества L, присоединяющееся к этому неэлектролиту, т. е. $n = [L] : [ML']$, а не полный состав образующегося комплекса. В такой системе могут образовываться разнолигандные комплексы $[ML'L]$.

Поскольку при использовании концентрированных растворов солей металлов могут возникать затруднения из-за недостаточной растворимости образующихся комплексов и возможности образования многоядерных комплексов, для исследований реакций комплексообразования применяют, как правило, сравнительно разбавленные растворы. Анализ исследуемой системы

* Отметим, что хотя ионы ClO_4^- и NO_3^- имеют небольшую способность к координации, возможность их вхождения в координационную сферу нужно учитывать, в частности при исследовании неводных растворов и растворов тяжелых металлов. Например, в ацетоне обнаружены комплексы $CoNO_3^+$ и $Co(NO_3)_2$, а также перхлораты церия, железа(III), ртути(I). Нитратные комплексы тория, урана, свинца образуются даже в воде.

должен учитывать взаимодействие всех компонентов, в том числе и молекул растворителя.

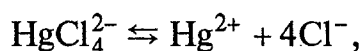
Рассмотрим разрезы треугольника (см. рис. 5.2). Линия $m-l$, параллельная стороне треугольника $M-L$, характеризует растворы, содержащие одинаковое количество растворителя и разные количества компонентов M и L . Сумма концентраций (в молях) этих компонентов постоянна. Таким образом, линия $m-l$ соответствует изомолярной серии. Разрез $m-s$ соответствует серии растворов с постоянной концентрацией лиганда и переменной концентрацией металла. Разрез $s-l$ соответствует серии растворов, в которых концентрация металла-комплексобразователя постоянная, а концентрация лиганда — переменная. Изучение каждого из этих разрезов дает возможность определить соотношение соответствующих компонентов в комплексе.

Все рассмотренные разрезы треугольника дополняют друг друга и могут быть использованы при исследовании реакций комплексообразования. Поскольку фиксировать участие молекул растворителя в образовании комплексов очень тяжело, так как он является основой всей системы, наиболее часто исследуются серии растворов с постоянными концентрациями растворителя (разрез $m-l$) и центрального атома (разрез $s-l$).

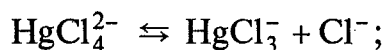
Если приготовить ряд растворов с постоянной концентрацией соли металла (центрального атома) и измерить какое-либо физическое свойство системы или одного из ее компонентов при разных концентрациях лиганда, то по характеру изменения свойств можно сделать вывод о составе нескольких образующихся комплексов. В этом и состоит преимущество такого метода в сравнении с методом изомолярных серий.

5.1.3. Диссоциация комплексов в растворе

Уже первые результаты по исследованию комплексообразования в растворах показали, что разные комплексы являются слабыми электролитами. Так, еще в 1902 г. было обнаружено, что в водном растворе, содержащем Hg^{2+} и Cl^- , образуются комплексы $HgCl^+$, $HgCl_2$, $HgCl_3^-$. Г. Бодлендер (1903 г.) высказал предположение, что диссоциацию $HgCl_4^{2-}$ нельзя свести к уравнению



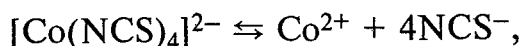
а в растворе происходит ступенчатая диссоциация:



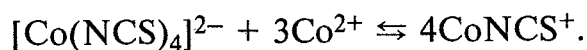
В 1915 г. Н. Бьеррум показал, что процесс образования тиоцианатных комплексов хрома происходит ступенчато: в растворе образуются не один, а несколько комплексов от CrNCS^{2+} до $\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$ *.

Представление о ступенчатой диссоциации комплексов получило дальнейшее развитие в трудах Я. Бьеррума, А.К. Бабко, Л. Силлена, Г. Шварценбаха и многих других исследователей.

Ступенчатый характер диссоциации комплексов можно подтвердить, изучая влияние избытка центрального иона на состояние равновесия комплексообразования. Например, если допустить, что тетратииоцианатокобальт(II) диссоциирует по схеме



то введение в раствор избытка ионов кобальта должно смещать равновесие влево. Если же принять ступенчатую диссоциацию $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, т. е. сосуществование в растворе комплексов от CoNCS^+ до $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, то введение избытка ионов кобальта должно привести к образованию более простых комплексов, в частности, $\text{Co}(\text{NCS})^+$. А.К. Бабко показал, что добавление солей кобальта к синему раствору, содержащему комплекс $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, приводит к разрушению этого комплекса:



Аналогичные реакции происходят и при действии избытка ионов железа(III) на раствор комплекса $[\text{Fe}(\text{NCS})_4]^-$. В этом случае образуются менее интенсивно окрашенные комплексы $[\text{FeNCS}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.

Ступенчатый характер комплексообразования подтверждается и при изучении растворимости плохо растворимых солей в избытке соответствующих анионов или катионов. Так, галогениды и псевдогалогениды серебра хорошо растворяются не только в избытке галогенид- или псевдогалогенид-ионов с образованием, например, комплексов AgI_2^- , $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{SeCN})_2^-$, AgBr_2^- , а и в избытке ионов серебра, образуя катионные комплексы Ag_2Cl^+ , Ag_2Br^+ , Ag_2I^+ , Ag_3I^{2+} , Ag_2SCN^+ , Ag_2SeCN^+ , $\text{Ag}_3\text{SeCN}^{2+}$, $\text{Ag}_3\text{SCN}^{2+}$ и др.

Иодид ртути хорошо растворяется в избытке иодид-ионов с образованием комплексов HgI_3^- и HgI_4^{2-} . К.Б. Яцимирский, изучая растворимость HgI_2 в растворах нитрата ртути(II), доказал образование комплексов Hg_2I^{3+} .

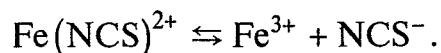
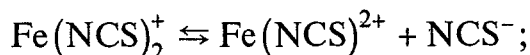
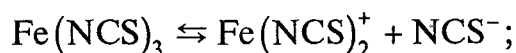
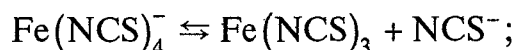
Таким образом, в системе, состоящей, например, из двух компонентов, может образоваться не один, а несколько находящихся в равновесии комплексов. Вместе с тем, «ступени» такого равновесия не всегда обнаруживаются. Это зависит как от концентрационных условий, так и от некоторых других факторов. Часто методы, используемые исследователями, не позволяют обнаружить все комплексы в растворе, особенно если их концентрация мала. Важно также, что не всегда в растворе действительно образуются комплексы, формально соответствующие всем возможным ступенькам диссоциации. Например, в твердом состоянии сравнительно легко можно синтезировать соединение $\text{M}_4[\text{Ni}(\text{NCS})_6]$,

* Для сокращения не указываются координированные молекулы воды, входящие вместе с NCS^- -ионами в состав комплексов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NCS})_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NCS})_3]$ и др.

тогда как в водном растворе обнаружить комплексы $[\text{Ni}(\text{NCS})_5]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{6-}$ нельзя. Методом спектрофотометрии было показано образование в ацетонитриле комплексов CoNCS^+ , $\text{Co}(\text{NCS})_3^-$ и $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, а комплекс $\text{Co}(\text{NCS})_2$ обнаружить не удалось, так как он разлагается по схеме



Таким образом, если в водном растворе образуются не очень устойчивые комплексы, то взаимодействие лигандов с центральным ионом или диссоциацию комплексов можно рассматривать как равновесные процессы в виде совокупности нескольких связанных стадий. Например, комплекс $[\text{Fe}(\text{NCS})_4]^-$ диссоциирует не с непосредственным образованием Fe^{3+} и NCS^- , а с образованием ряда промежуточных комплексов:



В этом и заключается ступенчатый характер диссоциации комплексов. Процесс диссоциации является противоположным реакциям образования комплекса. На оба эти процесса можно влиять, смещая равновесие реакции в ту или иную сторону.

5.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Реакции с образованием комплексов происходят, как уже отмечалось, во всех агрегатных состояниях, в гомогенных и гетерогенных системах. Реакции в разных фазах и с участием нескольких фаз имеют свои особенности и будут рассмотрены в гл. 6. Сравнительно мало изучены реакции комплексообразования в газовой и твердой фазах и они будут рассмотрены кратко.

Ключевыми вопросами термодинамического рассмотрения химических реакций в растворах являются выбор стандартного состояния компонентов реакции и приведение измеренных термодинамических характеристик реакций к стандартному состоянию. В настоящее время нет точных теоретических зависимостей активностей (коэффициентов активностей) молекулярных и ионных веществ от их концентрации. Некоторые приближенные зависимости активностей растворенных веществ от их состава и свойств растворителей будут рассмотрены ниже.

Большие усилия затрачены на разработку молекулярной теории растворов, которая бы помогала рационально формировать среду для проведения реакций с нужным выходом и в нужном направлении. Однако математические трудности сдерживают разработку теории. Это обусловило становление «химических» теорий растворов, в которых определялись корреляционные зависимости между определенными физико-химическими параметрами растворителей и растворенных веществ и термодинамическими или кинетическими параметрами реакций. Для этого использовались физические свойства (диэлектрическая постоянная, дипольные моменты молекул растворителя, теплоты испарения и др.) и физико-химические характеристики (донорные и акцепторные числа, величины сольватохромных сдвигов специальных молекулярных и ионных молекул-зондов и др.).

Изучалось влияние солей на активности электролитов и неэлектролитов и протекание реакций в растворах. Неспецифические эффекты влияния концентрации солей на равновесия и скорости реакций в растворах электролитов описывает теория Дебая—Хюккеля. Влияние солей на активности неэлектролитов, получившее название *солевые эффекты* (*высаливание* и *всаливание*, *эффект обезвоживания* и др.), широко используют в современной химии для управления ходом реакций. Учитывая то, что как лиганды, так и комплексы могут быть и ионными и нейтральными, для реакций комплексов в растворах существенными могут быть *гидрофобные* (*сольвофобные*) взаимодействия. Эти взаимодействия определяют структурные изменения растворителей и сольватированных частиц и существенно влияют на ход реакций в растворах. Для примера упомянем о специфических реакциях в мицеллярных растворах.

Цель этого раздела — определить основные термодинамические понятия, количественно характеризующие реакции комплексообразования, рассмотреть методические аспекты измерения и применения термодинамических характеристик реакций образования и превращения комплексов, а также обсудить факторы (свойства центрального атома и лигандов), обуславливающие термодинамические свойства комплексов.

Основные термодинамические уравнения

Количественно устойчивость комплексов в растворе характеризуют константами диссоциации, или константами образования.

Образование и диссоциацию комплекса ML_n в растворе можно описать уравнениями



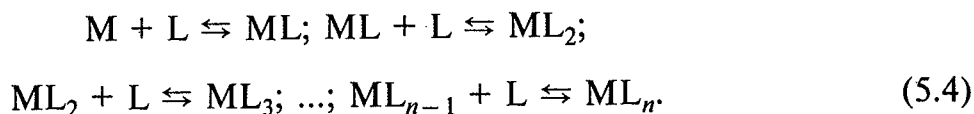
Константа образования определяется уравнением

$$\beta_n = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n}, \quad (5.3)$$

где a_{ML_n} , a_M , a_L — активности комплекса, металла и лиганда.

Константы β_n называются термодинамическими.

Если в растворе происходит ступенчатое комплексообразование, то каждая стадия образования комплекса характеризуется соответствующими константами образования, называемыми *ступенчатыми*. Пусть в растворе существуют равновесия:



Тогда ступенчатые константы образования комплексов, соответствующие равновесиям (5.4), определяются уравнениями:

$$K_1 = \frac{a_{ML}}{a_M a_L}; K_2 = \frac{a_{ML_2}}{a_{ML} a_L}; \dots; K_n = \frac{a_{ML_n}}{a_{ML_{n-1}} a_L}, \quad (5.5)$$

где a_M , a_L — равновесные активности ионов металла и лиганда; a_{ML} , ..., a_{ML_n} — равновесные активности соответствующих комплексов в растворе.

Общие и ступенчатые константы связаны уравнением:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n. \quad (5.6)$$

Важным и сложным является вопрос о соотношении величин ступенчатых констант. А.К. Бабко предложил для ацидокомплексов соотношение:

$$\lg(1/K_n) = b \lg(1/K_1), \quad (5.7)$$

где b — коэффициент, зависящий от зарядов M и L .

Если предположить, что присоединение одного лиганда не влияет на энергию взаимодействия комплекса с другими лигандами, тогда соотношение величин ступенчатых констант должно соответствовать законам статистики для независимых событий. Исходя из того, что вероятность присоединения лиганда пропорциональна количеству свободных, а вероятность отрыва лиганда — количеству занятых мест в координационной сфере комплекса, Я. Бьеррум вывел соотношение для ступенчатых констант образования комплексов с монодентатными лигандами:

$$\frac{K_i}{K_{i+1}} = \frac{(n-i+1)(i+1)}{(n-i)i}, \quad (5.8)$$

где n — максимально возможное число лигандов в данном ряду комплексов.

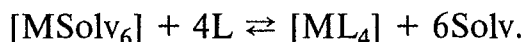
В соответствии с уравнением (5.8) для соотношения ступенчатых констант образования комплексов с $n = 6$ получаем: $K_1/K_2 = 2,40$; $K_2/K_3 = 1,88$; $K_3/K_4 = 1,78$; $K_4/K_5 = 1,88$; $K_5/K_6 = 2,40$.

Однако, поскольку на устойчивость комплексов в растворах влияет много факторов (природа растворителя, центрального атома и лиганда, взаимное влияние лигандов и др.), статистическое соотношение типа (5.8) не является точным.

Рассмотрим некоторые факторы, влияющие на относительную величину ступенчатых констант.

Достаточно распространенным является изменение координационного полиэдра и координационного числа (к. ч.) в реакциях комплексообразования,

например, переход от октаэдрической координации в сольватокмплесе к тетраэдрической или плоскоквадратной в комплексах, образующихся в растворах:



В зависимости от природы центрального атома, лигандов и растворителя изменение к. ч. (координационного полиэдра) происходит на разных стадиях ступенчатого присоединения лигандов. Считается, что присоединение первого иона Cl^- к $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ приводит к образованию линейного комплекса $[\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Cl}]^+$, что делает формулу (5.8) неадекватной. Линейная структура HgCl_2 является стабильной. Дальнейшее увеличение координационного числа при присоединении третьего лиганда затруднено и связано с переходом к тетраэдрической координации. Однако если комплекс $[\text{HgH}_2\text{OCl}_3]^-$ образовался, присоединение четвертого хлорид-иона происходит значительно легче.

Логарифмы ступенчатых констант образования комплексов K_n некоторых металлов приведены в табл. 5.1. Из этих данных видно, что для комплексов ртути(II) во всех рассмотренных случаях присоединение двух первых лигандов энергетически намного выгоднее, чем присоединение двух следующих. Для хлоридных комплексов наблюдается обсуждавшийся выше факт, что присоединение четвертого лиганда выгоднее, чем присоединение третьего.

Таблица 5.1. Логарифмы ступенчатых констант образования комплексов металлов

Центральный атом	L	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$
Hg^{2+}	Cl^-	6,74	6,48	0,88	1,00
	I^-	12,87	10,95	3,78	2,20
	CN^-	18,00	16,71	3,83	2,96
	SCN^-	9,08	7,78	2,84	2,00
Zn^{2+}	CN^-	5,30	6,40	5,00	4,90
Cd^{2+}	CN^-	6,01	5,11	4,53	2,27

Что касается цианидных комплексов цинка и кадмия, то координационное число 2 для них не является преобладающим. Однако из изменения величин ступенчатых констант и максимальной величины координационного числа можно сделать вывод, что и для них присоединение уже первого лиганда приводит к преобразованию октаэдрического аквакомплекса в тетраэдрический $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CN})]^+$. Для этих комплексов также наблюдаются аномальные значения K_n : для комплексов цинка вторая константа даже превышает первую, а последующие константы имеют величины очень близкие к первой. Аналогичные аномалии наблюдаются и для цианидных комплексов никеля(II). При не очень большом избытке цианид-ионов октаэдрический аквакомплекс переходит в плоскоквадратный тетрацианоникель-ион, который дополнительно связывает две молекулы воды, образуя тетрагонально-искаженный сильно растянутый октаэдр. Таким образом, и тут речь идет об изменении координационного полиэдра, сопровождающем реакцию комплексообразования. Подобные эффекты характерны и для реакций комплексообразования в неводных растворах (см. гл. 6).

Эффект изменения координационного числа в реакциях комплексообразования в растворах с изменением соотношения лиганд : молекула растворителя во внутренней сфере был установлен и для комплексообразования с бидентатными лигандами. Например, плоскоквадратный бис(диметилглиоксим)никель(II) стабилизируется в значительной мере за счет межлигандных водородных связей (рис. 5.3).

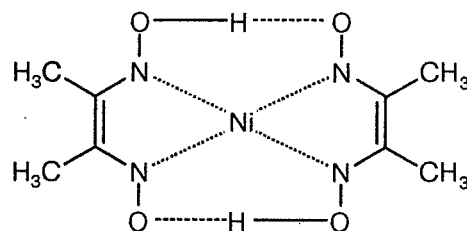


Рис. 5.3. Строение комплекса бис(диметилглиоксим)никель(II)

Еще одним фактором, влияющим на величину к. ч. и форму координационного полиэдра, могут быть пространственные затруднения, примеры которых были рассмотрены в гл. 3. Если лиганд имеет объем больше, чем молекулы растворителя, образующие сольватокompлекс, это также может стать причиной рассматриваемого эффекта.

Изменение энергии Гиббса веществ, участвующих в реакции, связано с константой равновесия известным уравнением:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln \beta_n. \quad (5.9)$$

Если в уравнении (5.3) вместо активностей компонентов реакции использованы их концентрации, константа равновесия будет называться *стехиометрической*, или *концентрационной* (а не термодинамической).

Если взять $T = 298 \text{ K}$, подставить значение $R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/(моль} \cdot \text{K)}$ и коэффициент перехода от натурального логарифма в десятичный, получим:

$$\Delta G^\circ = -5,706 \lg \beta_n. \quad (5.10)$$

С помощью уравнений (5.9), (5.10) можно, исходя из энергии Гиббса, определить константы равновесия, или исходя из констант рассчитать изменение энергии Гиббса.

Рассчитаем, например, ΔG° реакции образования $[\text{HgI}_4]^{2-}$, константа образования которого равна $0,2 \cdot 10^{31}$ (при 25°C);

$$\Delta G^\circ = 5,706 \lg (0,2 \cdot 10^{31}) = -172,9 \text{ кДж/г-ион}. \quad (5.11)$$

Температурная зависимость константы равновесия (изобара реакции) передается уравнением Вант-Гоффа:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (5.12)$$

или

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial 1/T} \right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{4,576}. \quad (5.13)$$

Это уравнение часто используют для расчета теплового эффекта реакции по температурной зависимости константы равновесия. В простейшем случае (теплоемкость раствора не изменяется с температурой) зависимость $\lg K$ от $1/T$ линейная, и тепловой эффект рассчитывается просто:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{4,576T + \text{const}}. \quad (5.14)$$

Если теплоемкость зависит от температуры, зависимость константы равновесия реакции от температуры описывается более сложным уравнением

$$RT \ln K = -\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ + T \int \frac{1}{T^2} dT \int_T \Delta C_p dT. \quad (5.15)$$

Выбор стандартного состояния

Химический потенциал i -го компонента системы является частной производной термодинамического потенциала по мольной доле компонента.

Поскольку зависимость химического потенциала от концентрации определяется уравнением

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad (5.16)$$

где μ_i° и a_i — химический потенциал и активность i -го компонента соответственно. Видно, что $\mu_i = \mu_i^\circ$, когда $a_i = 1$.

Таким образом, как стандартный раствор i -го вещества можно выбрать раствор с активностью i -го компонента, равной единице, $a_i = 1$. Однако не всегда такой раствор реально существует.

Разработаны разные методы выбора стандартного состояния; для растворов применяют *симметричный* и *несимметричный* выбор. Если все компоненты раствора при выбранных температуре и давлении в индивидуальном состоянии — жидкости, то в качестве стандартного удобно выбрать состояние, соответствующее чистым веществам. Такой выбор стандартного состояния сохраняет симметрию между компонентами и потому называется симметричным. Этот способ целесообразно выбирать, если интервалы изменений концентраций всех компонентов раствора одинаковы или сопоставимы. Если один из компонентов является растворителем, т. е. его мольная доля намного больше мольной доли другого компонента, тогда используют несимметричный выбор стандартного состояния. В этом случае, для растворителя в качестве стандартного состояния выбирают чистое вещество, а для растворенного вещества — гипотетический раствор, в котором коэффициент активности и концентрация растворенного вещества равны единице.

Для растворов неэлектролитов оба подхода применяют в равной мере.

Для растворов электролитов симметричный выбор стандартного состояния применяют редко, поскольку растворение переводит вещество-электролит в качественно новое состояние. Поскольку из-за взаимодействия ионов между собой и с растворителем коэффициент активности отличается от единицы, а зависимость коэффициента активности от концентрации c пока неизвестна, нельзя выбрать в качестве стандартного реальный раствор с активностью растворенного электролита, равной единице. Вместе с тем, очевидно, что с разбавлением взаимодействие между ионами в растворе электролита ослабляется, и взаимодействие ионов с растворителем (гидратация) приобретает определенную однозначность, коэффициент активности ионов $\gamma_i(\pm)$ (и электролита в целом) с разведением стремится к единице. Учитывая это, в качестве *стандартного* выбирают *гипотетический* раствор, для которого одновременно выполняются соотношения: $a_i = c_i = 1$, $\gamma_i(\pm) = 1$. Эти противоречивые требования

устраняются тем, что свойства стандартного состояния измеряются в условиях бесконечного (максимального) разведения с пересчетом их величины (по соответствующей шкале) на единичную концентрацию раствора.

Активность определяется по одной из трех шкал: моляльной (m , количество растворенного вещества в молях на 1 кг растворителя), молярной (c , количество растворенного вещества в молях на 1 л растворителя) или мольных долей (N_B , количество растворенного вещества в молях, отнесенного к общему количеству составляющих систему компонентов в молях). Соотношение между концентрациями в разных шкалах и соответствующие им обозначения коэффициентов активностей определяются следующими уравнениями:

$$c = md/[1 + 0,001mM_r(B)];$$

$$m = c/[d - 0,001cM_r(B)];$$

$$N_B = nm/[nm + 1000/M_r(A)],$$

где $M_r(A)$, $M_r(B)$ — соответственно молекулярные массы растворителя и растворенного вещества; d — плотность раствора; n — количество ионов, образующихся при диссоциации молекулы в растворе;

$$a_i(m) = \gamma_i m_i; \quad a_i(c) = \gamma_i c_i; \quad a_i(N) = f_i N_i. \quad (5.17)$$

Здесь γ_i , y_i , f_i — обозначения коэффициентов активностей в разных шкалах: молярной, моляльной и соответственно мольных долей.

Для электролитов, диссоциирующих при растворении с образованием ионов, вводятся активности и коэффициенты активностей ионов каждого типа, например:

$$a_i = a_i^{n(i)} a_j^{n(j)}, \quad (5.18)$$

где $n(i)$, $n(j)$ — количества ионов i -го и j -го типов.

Для активности в моляльной шкале имеем:

$$a_i(m) = [n(i)^{n(i)} n(j)^{n(j)}] m^n \gamma_i^{n(i)} \gamma_j^{n(j)}, \quad (5.19)$$

где $n = n(i) + n(j)$.

Для упрощения выражения (5.19) используют средний коэффициент активности ионов $\gamma(\pm)$, который определяется как среднее геометрическое активностей отдельных ионов с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\gamma(\pm)^n = [\gamma_i^{n(i)} \gamma_j^{n(j)}]^{1/n}. \quad (5.20)$$

Используя (5.20), получаем вместо (5.19):

$$a(m) = [n(i)^{n(i)} n(j)^{n(j)}] m^n \gamma(\pm)^n. \quad (5.21)$$

Соотношения между коэффициентами активностей в разных концентрационных шкалах определяются уравнениями:

$$f(\pm) = \gamma(\pm)(1 + 0,001nM_r(A)m); \quad (5.22)$$

$$f(\pm) = y(\pm)[d + 0,001c(nM_r(A) - M_r(B))]/d_0; \quad (5.23)$$

$$\gamma(\pm) = y(\pm)[d - 0,001cM_r(B)]/d = y(\pm)c/(md_0); \quad (5.24)$$

$$y(\pm) = \gamma(\pm)[1 + 0,001mM_r(B)]d_0/d = \gamma(\pm)md_0/c, \quad (5.25)$$

где d — плотность раствора; d_0 — плотность растворителя.

Математическое моделирование равновесий комплексообразования

Определим основные понятия.

Константа устойчивости комплексов (β_n) характеризует способность комплексов диссоциировать в растворе [уравнение (5.3)].

Ступенчатые константы устойчивости (K_i) комплексов определяют способность комплексов отдавать лиганд на определенной стадии (ступени). Константа устойчивости комплекса ML_n равна произведению соответствующих ступенчатых констант:

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_i. \quad (5.26)$$

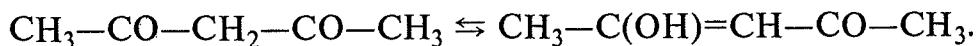
Химические формы — химические соединения, в том числе индивидуальные атомы (ионы), существующие в системе.

Компоненты — это химические формы, изменения масс которых независимы и выражают все возможные изменения в составе системы. Количество химических форм, компонентов и химических реакций в системе связаны уравнениями:

$$n = m - k, \quad (5.27)$$

где n , m , k — количество компонент, химических форм и реакций в системе соответственно.

Например, при взаимодействии кислого (рН 3...4) водного раствора соли Fe(III) с ацетилацетоном (Насас) (исходные вещества) могут образоваться разные продукты. Для анализа этой системы учитывают все возможные химические формы, которые могут образоваться в системе в заданных условиях. Железо(III) при концентрации $\approx 10^{-5}$ моль/л в диапазоне рН 3...4 существует преимущественно в двух химических формах: $Fe(OH)^{2+}$ и $Fe(OH)_2^+$. Ацетилацетон — слабая кислота ($pK \approx 6$) в этих условиях не диссоциирует и существует в двух таутомерных формах:



кетон ($\approx 84\%$) енол ($\approx 16\%$)

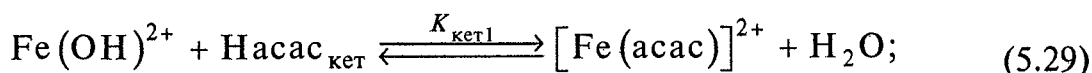
Константа кето-енольного равновесия определяется уравнением:

$$K_{\text{кет-ен}} = a_{\text{ен}}/a_{\text{кет}}, \quad (5.28)$$

где $a_{\text{ен}}$, $a_{\text{кет}}$ — активности енольной и кетонной форм.

Таким образом, в условиях реакции каждое из исходных веществ образует по две химические формы. В зависимости от соотношения концентраций ис-

ходных веществ могут образоваться моно-, бис- и трис-ацетилацетонаты железа. Реакции образования комплексов в условиях pH 3...4 можно представить следующими уравнениями:

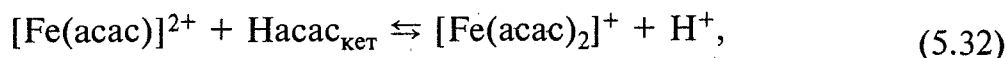


$$K_{\text{кет}1} = a_{[\text{Fe}(\text{асас})]^{2+}} / \{a_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}} \cdot a_{\text{Насас}_{\text{кет}}}\}. \quad (5.30)$$

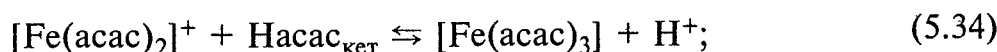
Аналогичная реакция с енольной формой ацетилацетона будет характеризоваться константой равновесия $K_{\text{ен}1}$, связанной с $K_{\text{кет}1}$ уравнением:

$$K_{\text{кет}1} = K_{\text{ен}1} / K_{\text{кет-ен}1}. \quad (5.31)$$

Образование бис- и трис-ацетилацетонатов можно рассматривать как последовательные реакции:

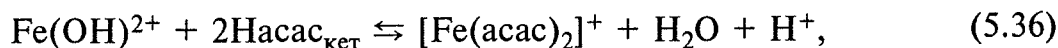


$$K_{\text{кет}2} = \frac{a_{[\text{Fe}(\text{асас})_2]^+} a_{\text{H}^+}}{a_{[\text{Fe}(\text{асас})]^{2+}} a_{\text{Насас}_{\text{кет}}}}; \quad (5.33)$$

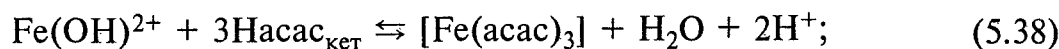


$$K_{\text{кет}3} = \frac{a_{[\text{Fe}(\text{асас})_3]} a_{\text{H}^+}}{a_{[\text{Fe}(\text{асас})_2]^+} a_{\text{Насас}_{\text{кет}}}}. \quad (5.35)$$

Образование бис- и трис-ацетилацетонатов можно описывать суммарными уравнениями и соответствующими константами устойчивости β_n :



$$\beta_2 = \frac{a_{[\text{Fe}(\text{асас})_2]^+} a_{\text{H}^+}}{a_{[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}} (a_{\text{Насас}_{\text{кет}}})^2}; \quad (5.37)$$

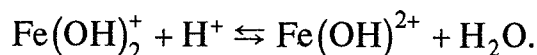


$$\beta_3 = \frac{a_{[\text{Fe}(\text{асас})_3]} (a_{\text{H}^+})^2}{a_{[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}} (a_{\text{Насас}_{\text{кет}}})^3}. \quad (5.39)$$

Уравнения (5.29), (5.32), (5.34) характеризуют взаимодействие лишь одной из двух сосуществующих при этой кислотности химических форм железа с одной из двух форм Насас. Влияние кето-енольного равновесия можно учесть

с помощью уравнения (5.31), и тогда не нужно рассматривать отдельно реакции железа с разными формами ацетилацетона.

Таким образом, рассмотренная система состоит из четырех компонентов (Fe^{3+} , $\text{Насас}_{\text{кет}}$, H^+ , H_2O) и девяти химических форм $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Насас}_{\text{кет}}$, $\text{Насас}_{\text{ен}}$, $[\text{Fe}(\text{асас})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{асас})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{асас})_3]$, H^+ , H_2O), связанных пятью реакциями: одна реакция — кето-енольное равновесие (5.28), три реакции комплексообразования (5.29), (5.32), (5.34) и реакция гидролиза



Количество компонентов рассчитывается в соответствии с правилом (5.27) как разность количества форм и реакций их взаимных превращений: $9 - 5 = 4$.

Компонентная стехиометрическая матрица A определяется как матрица размерности $m \times n$, элементами которой (a_{ij}) являются стехиометрические коэффициенты, показывающие содержание j -го компонента в i -й химической форме. Стехиометрическая компонентная матрица рассматриваемой системы размерностью 9×4 представлена в табл. 5.2.

Таблица 5.2. Стехиометрическая компонентная матрица

Химическая форма	Компоненты			
	Fe^{3+}	$\text{Насас}_{\text{кет}}$	H^+	H_2O
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	1	0	-1	1
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	1	0	-2	2
$\text{Насас}_{\text{кет}}$	0	1	0	0
$\text{Насас}_{\text{ен}}$	0	1	0	0
$[\text{Fe}(\text{асас})_2]^+$	1	1	0	0
$[\text{Fe}(\text{асас})_2]^+$	1	2	0	0
$[\text{Fe}(\text{асас})_3]$	1	3	0	0
H^+	0	0	1	0
H_2O	0	0	0	1

Математическое моделирование равновесий в замкнутой системе основано на законе действия масс:

$$K_j = \prod_{i=1}^m a_i^{n(i, j)}; \quad (j = 1, 2, \dots, k), \quad (5.40)$$

где $n(i, j)$ — стехиометрический коэффициент i -й формы в j -й реакции, и закон сохранения вещества и заряда:

$$b = A^T x, \quad (5.41)$$

где $\mathbf{b}$ — вектор исходных концентраций компонентов; $\mathbf{x}$ — вектор равновесных концентраций химических форм; $\mathbf{A}^T$ — транспонированная компонентная стехиометрическая матрица.

Существуют *прямая и обратная задачи расчета равновесий*. Прямая задача — это расчет равновесных концентраций химических форм в системе, исходя из начальных концентраций компонентов, известной компонентной стехиометрической матрицы и известных констант равновесий реакций, имеющих место в системе. Математически задача формулируется как решение системы алгебраических нелинейных уравнений:

$$x_i = K_i \prod_{j=1}^n x_j^{n(i,j)} \quad (1 \leq i \leq m);$$

$$\mathbf{A}^T \mathbf{x} = \mathbf{b}. \quad (5.42)$$

Зная состав и константы диссоциации (образования) комплексов, относительное содержание сосуществующих комплексов в растворе можно изобразить с помощью диаграммы (рис. 5.4). На оси абсцисс откладывают значения

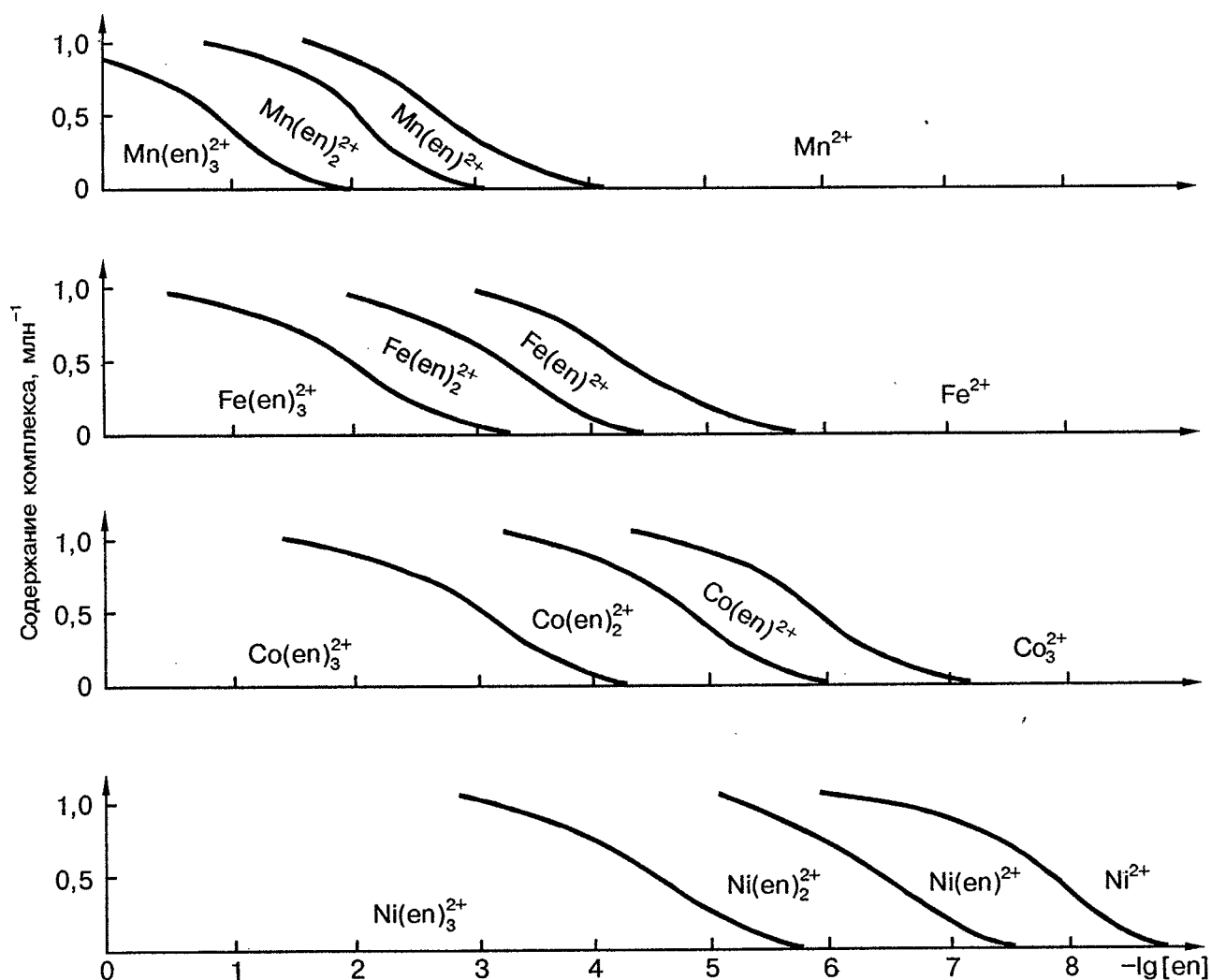


Рис. 5.4. Области существования этилендиаминовых комплексов Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} в 1M растворе хлорида калия при $t = 30^\circ\text{C}$

отрицательного логарифма равновесной концентрации лиганда, а на оси ординат — мольную долю химических форм (комплексов). Аналогичные диаграммы показаны на рис. 5.6, характеризующие распределение форм гидроксокомплексов.

Обратная задача определяется как расчет констант равновесий реакций по известным исходным и равновесным концентрациям химических форм. В обратной задаче система уравнений (5.41) решается относительно констант образования комплексов. Вектор концентраций компонентов задается, это — контролируемые величины. Главное при решении этой задачи — иметь наиболее полную информацию о составе и концентрациях всех химических форм, образующихся в системе.

В начале исследования комплексообразования стараются получить информацию о количестве химических форм, образующихся в системе.

Рассмотрим один из методов, определения количества равновесных форм, основанный на фотометрических данных. Готовится серия растворов так, чтобы относительные концентрации форм изменялись, а их количество сохранялось. Для этого, например, в достаточно узких пределах изменяют рН в серии растворов. Затем при нескольких длинах волн измеряют оптические плотности этих растворов. Полученные данные оформляют в виде матрицы A оптических плотностей так, что ее строки соответствуют оптическим плотностям серии растворов при одной длине волны, а столбцы — оптическим плотностям серии растворов при разных длинах волн. Вычисляют ранг матрицы, который равен количеству химических форм.

Следующая задача — идентификация химических форм — осуществляется обычно с помощью разных спектральных методов.

Решение обратной задачи, даже при наличии исходных данных о составе и концентрациях химических форм, остается проблематичным, поскольку:

- закон действия масс справедлив лишь для активностей химических форм. Из-за больших трудностей измерения коэффициентов активностей они чаще всего оцениваются с использованием приближенных полуэмпирических уравнений, например уравнений Дебая—Хюккеля для электролитов;

- для расчета термодинамических констант необходимо привести экспериментальные данные по равновесиям в растворах к стандартному состоянию. Как уже упоминалось, в качестве стандартного обычно выбирают гипотетический раствор, который экспериментально исследовать невозможно. Свойства стандартного раствора получают экстраполяцией, например, на нулевую ионную силу. Такая процедура может существенно снизить точность и достоверность полученных значений констант равновесия;

- ошибки могут увеличиться при использовании большой ионной силы. Не для всех химических форм (комплексов) возможно подобрать индифферентный фоновый электролит, который бы не имел с ними специфических взаимодействий;

- при исследовании малоизученных или новых реакций не всегда возможно идентифицировать все химические формы и определить их состав. Например, встречаются случаи, когда в комплексах типа ML_n некоторые компоненты ступенчатой диссоциации отсутствуют. Например, известно, что среди 2,2'-бипиридинатных комплексов Fe(II), образующихся в водном растворе, соединение состава $[Fe(bpy)_2]^{2+}$ не образуется ни при каких соотношениях компонентов;

- для изучения закономерностей влияния состава комплексов на их устойчивость в растворах важно знать точность, с которой вычисляются константы образования. Математические трудности, связанные с корректной оценкой точности полученных констант, не всегда позволяют это сделать. Часто в литературе, в том числе и в известных справочниках, приводятся константы образования без оценок их точности.

Перечисленные проблемы объясняют, почему современные данные о константах устойчивости имеют ограниченное применение в технологии. Современные справочники большей частью содержат стехиометрические константы, рассчитанные исходя из концентраций химических форм, а не активностей. Большинство данных получено для одной, часто большой, ионной силы. Рассчитать по этой информации свойства растворов при других ионных силах и общих концентрациях компонентов без больших или меньших ошибок невозможно.

Тем не менее, количественная информация об устойчивости комплексов необходима для создания современных технологий. Поэтому экспериментальные методики исследования равновесных химических форм и математические методы решения прямой и обратной задач расчета равновесий постоянно совершенствуются. Разработка ручных (бескомпьютерных) методов оценки констант устойчивости комплексов была завершена в основном в начале 60-х годов прошлого века. В те же годы вслед за шведским химиком Л. Силленом в нескольких лабораториях мира начали интенсивно работать над созданием сервисных компьютерных программ расчета равновесий. Создано несколько справочников, в которых собраны результаты этих исследований. Например, широко известно шеститомное издание «Critical Stability Constants», вышедшее в 1974...1989 гг. под редакцией профессоров А. Мартела и В. Смита. Эти данные были дополнены Национальным институтом стандартов (NIST) США, где была создана автоматизированная электронная база данных констант равновесий реакций комплексообразования. На основе данных этой базы данных проектируются технологические процессы с применением реакций комплексообразования.

Достижением последних десятилетий является открытие и всестороннее изучение новых типов реакций комплексообразования и новых типов комплексов и лигандов, например, *политопные лиганды* — лиганды, донорные атомы которых пространственно разделены и не могут поэтому связываться с одним ц. а. Такие лиганды образуют разнообразные полиядерные координационные соединения.

Широко распространены лиганды, координирующиеся с помощью гидроксидных и (или) карбоксильных групп. С такими лигандами металлы связываются как с замещением атома водорода, так и без его замещения, т. е. образуются протонированные комплексы. Протонированные комплексы образуются и в биологических средах.

Образование полиядерных и полимерных комплексов также имеет свою специфику. Вспомним, что хорошо известные комплексоны, в частности этилендиаминтетрауксусная кислота или ее динатриевая соль, имеющая торговую марку «Трилон Б» легко образует со многими металлами очень устойчивые комплексы состава 1 : 1. Это используется для умягчения воды, т. е. удержива-

ния в растворе кальция, магния, железа и других элементов в виде растворимых комплексов. В 80-х годах прошлого века был открыт и получил в дальнейшем широкое распространение синтез комплексов в гидротермальных условиях — синтез в условиях длительного нагревания водных растворов компонентов реакции в автоклаве при температурах 100...120 °С. Оказалось, что гидротермальный синтез приводит к образованию принципиально новых продуктов. Так, Трилон Б, реагирующий с металлами в обычных условиях как гексадентатный лиганд и образующий комплексы состава $M : L = 1 : 1$, в условиях гидротермального синтеза образует координационные полимеры.

Уже упоминались реакции темплатного синтеза, в которых синтез лиганда происходит в процессе образования комплекса. Такие реакции имеют свои особенности и требуют специфичного термодинамического описания. Развитием этого типа реакций в наше время являются реакции самосборки — новейшего типа реакций комплексообразования, в которых принимают участие несколько металлов и лигандов с образованием полиядерных полилигандных координационных соединений. Темплатом в таких реакциях могут быть неорганические ионы (анионы кислотных остатков, катионы металлов) и органические вещества. Известны реакции самосборки с одновременным синтезом лигандов.

Создание современных технологий синтеза соединений требуют детальной информации о химических формах в растворах и твердом состоянии. К упомянутым выше классическим способам идентификации химических форм, как непрямых, например, изменение электропроводности, вязкости или рН растворов с изменением соотношений концентраций компонентов, так и прямых, определяемых по специфическим свойствам отдельных химических форм, например, характерным спектрам поглощения в УФ-, видимой или ИК-спектральных областях, характерным ЭПР и ЯМР спектрам, были применены новые методы идентификации отдельных химических форм.

5.3. РЕАКЦИИ САМОСБОРКИ

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

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

Реакции спонтанного соединения молекулярных соединений и наночастиц в супрамолекулярные структуры за счет межмолекулярных взаимодействий получили название реакций *самосборки* (*selfassembling*).

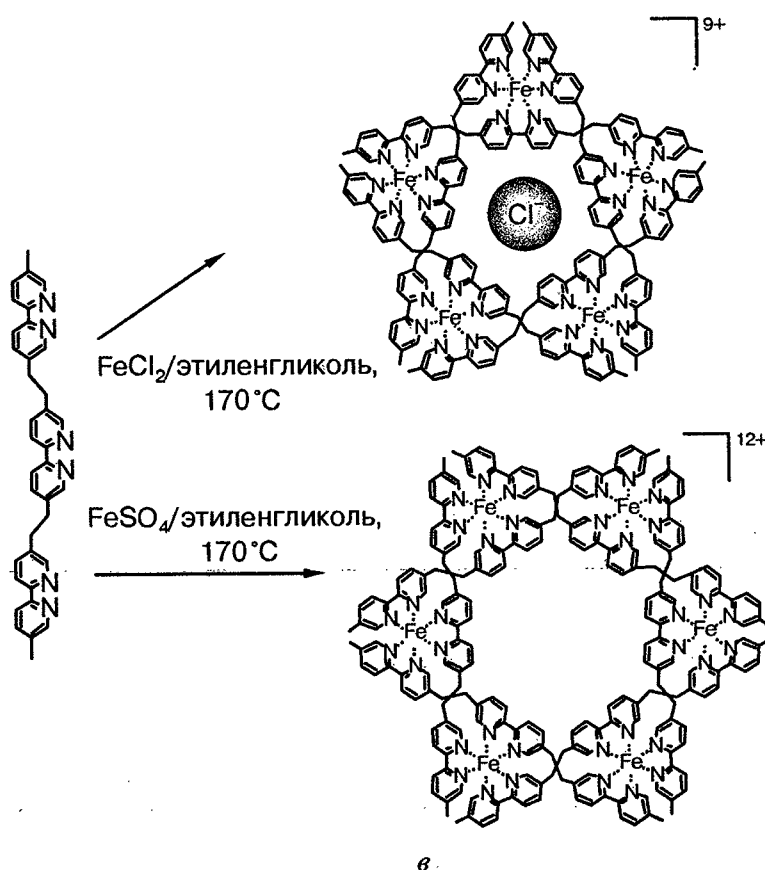
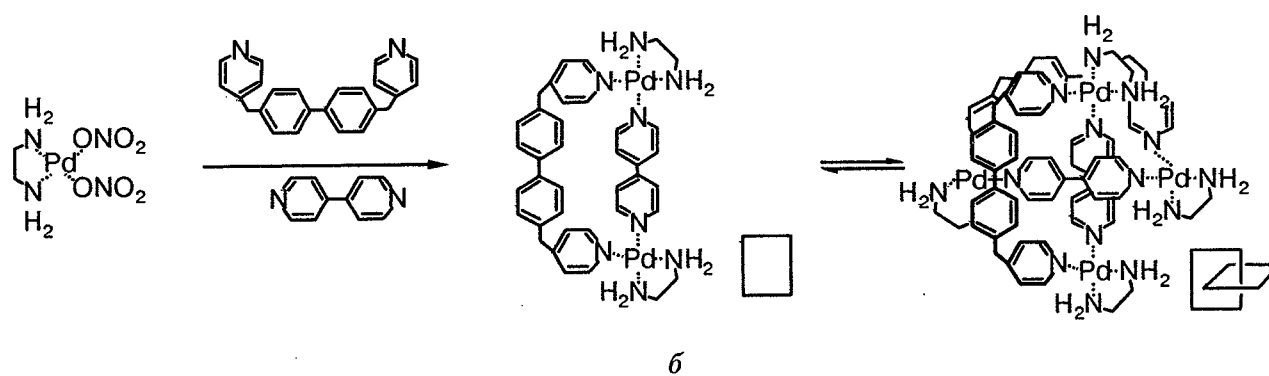
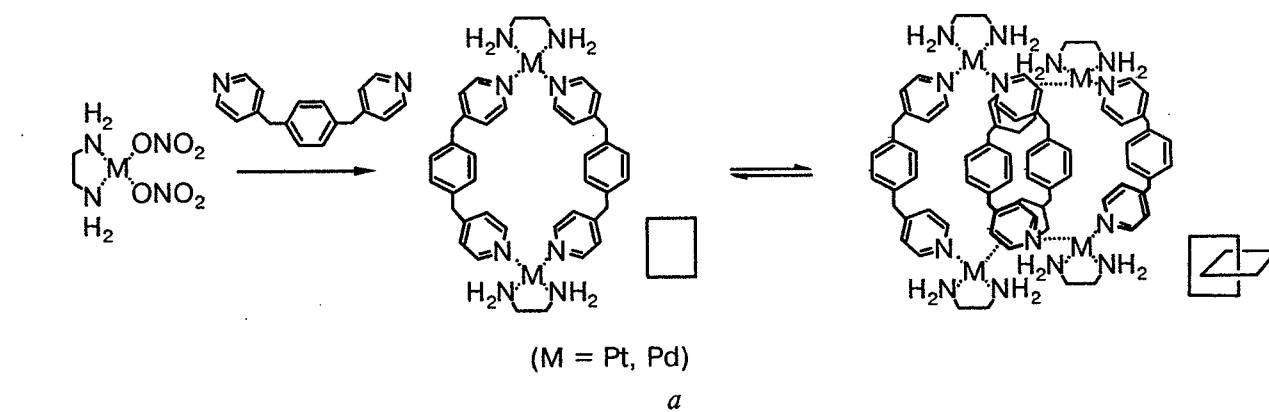


Рис. 5.5. Схема синтеза катенанов

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

В образовании супрамолекулярного ансамбля может преобладать один тип межмолекулярных взаимодействий, тогда говорят об *однокодовой*, или *однотипной самосборке*. В противном случае говорят о *многокодовой самосборке*.

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

Динитроэтилендиаминплатина(II) и такой же комплекс палладия(II) реагируют с 1,4-фенил-бис(γ -этилпиридин)ом (L), образуя два координационных соединения: биядерный макрометаллоцикл $[M_2(en)_4(NO_3)_2L_2]$ и катенан, образованный двумя такими макрометаллоциклами (рис. 5.5, а). При взаимодействии $[Pd(en)_2(NO_3)_2]$ с двумя лигандами: 1,4-бифенил-бис(γ -этилпиридином) (L^1) и γ,γ' -бипиридином (L^2) также образует два комплекса: биядерный макрометаллоцикл и катенан (рис. 5.5, б).

Состав координационных соединений, образующихся при взаимодействии соли Fe(II) с тритопным лигандом, показан на рис. 5.5, в. При нагревании солей Fe(II) с таким лигандом в этиленгликоле образуются катенаны. Если исходной солью является $FeCl_2$, образуется пятиядерный катенан — катион с анионом Cl^- в качестве темплата, располагающимся в центре циклической структуры и стабилизирующей ее $\{M_5L_5Cl\}^{9+}$. Если исходной солью является $FeSO_4$, образуется шестиядерный катенан — катион $\{M_6L_6\}^{12+}$ (рис. 5.5, в).

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

5.4. ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. ПРОТОНИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ

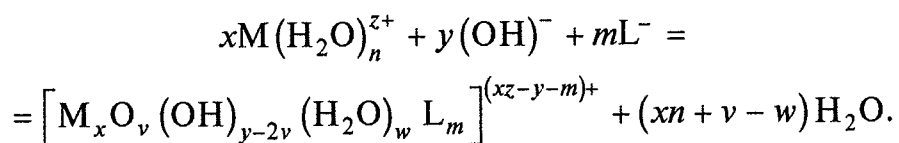
Водные растворы — очень распространенная среда для реакций комплексообразования (природные воды, живые организмы, многие химико-технологические процессы).

Одним из стимулов таких исследований является то, что разные формы элементов имеют разную токсичность. Моделирование распространения техногенных загрязнений в окружающей среде, в частности, выбросов соединений тяжелых металлов, бериллия, мышьяка и др., и их влияния на экологию и здоровье людей невозможно без знания тех химических преобразований (эволюции) химических форм выбросов после их попадания в водоемы, грунты и живые организмы. Давно известно, что разные химические формы элементов проявляют разную токсичность. Например, соединения Cr(VI) значительно более токсичны, чем соединения Cr(III), акваион $Hg(H_2O)_n^{2+}$ менее токсичен, чем

ион алкилртути(II) и оба они значительно более токсичны, чем HgCl_4^{2-} . Таким образом, понимание влияния форм элементов в окружающей среде на их токсичность и моделирование последствий техногенных выбросов элементов в окружающую среду — одна из важнейших задач современной химии координационных соединений. Окружающая среда: природные водоемы, растения, люди, животные — очень сложные по химическому составу системы. Поэтому так много усилий затрачено на изучение реакций комплексообразования в водных растворах.

Химические формы элементов в таких средах чрезвычайно разнообразны. Ключевым вопросом является состояние металлов в водных растворах, под которым подразумеваются составы и концентрации разнообразных химических форм металлов, в частности, *гидролитических форм*, образующихся при растворении солей металлов или их комплексов при разных значениях pH, концентрациях солевого фона и лигандов.

В общем виде образование гидролитических форм с участием лигандов (L) можно описать уравнением:



Гидролитические формы могут быть одно- или полиядерными координационными соединениями. Многие металлы, наиболее характерными из которых являются переходные металлы V и VI групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, образуют полиоксометаллаты — соединения, в которых кислородными мостиками могут быть связаны сотни одинаковых (изополисоединения) или разных атомов металлов (гетерополисоединения). Эти соединения, содержащие сравнительно небольшое количество гидроксидных групп, выделены в кристаллическом виде. Гидроксидные группы в полиоксометаллатах имеют ярко выраженный кислотный характер, а сами полиоксометаллаты выделяются в кристаллическом виде либо как кислоты, либо как разнообразные соли.

Обычно гидроксокомплексы сильно гидратированы и не выделяются в кристаллическом виде. Кроме того, многие комплексы, образующиеся в растворе при определенном pH и определенных концентрациях компонентов, существуют лишь в растворе. При попытке их выделить из раствора и высушить они разрушаются и превращаются в другие соединения.

Установление состава гидроксокомплексов в растворе часто проводится с использованием pH-метрии. Несмотря на большую информацию, полученную с помощью pH-метрических исследований для количественной характеристики реакций гидролиза, они не могут дать полной информации о составе комплексов в растворе. Поэтому для получения более полной информации о составе и строении комплексов в растворах применяют дифракционные методы (рассеивание нейтронов или рентгеновских лучей под малыми углами, рентгеновские спектры поглощения (EXAFS, XANES), ЯМР на ядрах исследуемого элемента или ^{17}O , колебательная спектроскопия (ИК- и комбинационное рассеивание) и др.

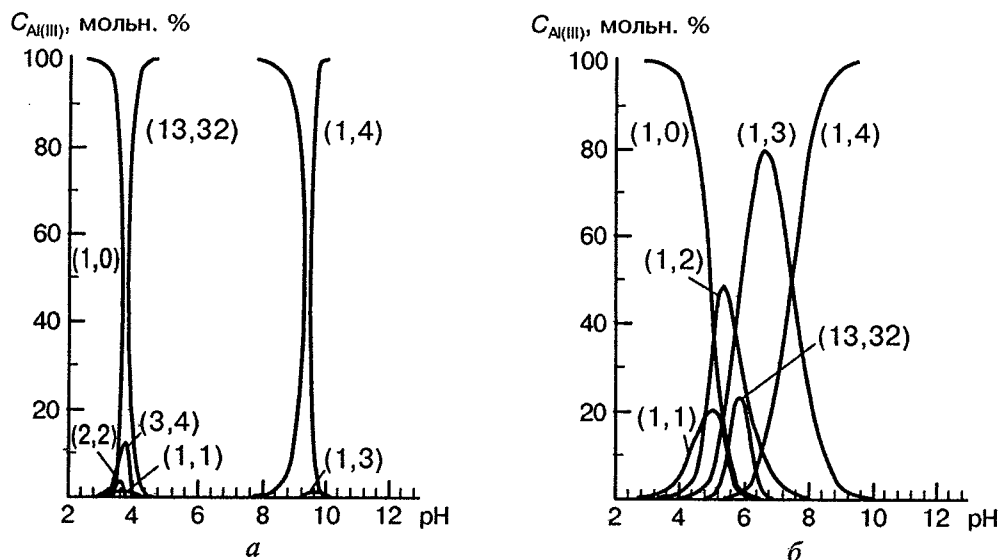


Рис. 5.6. Относительное содержание химических форм $Al_x(OH)_y$ в зависимости от pH в растворах с концентрациями алюминия 0,1М (а) и $1 \cdot 10^{-5}$ М (б) (на кривых в скобках показаны значения (x, y) в формуле $Al_x(OH)_y$)

Рассмотрим состав и строение некоторых гидроксокомплексов.

Концентрации в мольных процентах сосуществующих гидроксокомплексов алюминия в зависимости от pH и концентрации алюминия представлены графически на рис. 5.6. Обнаружено четыре моноядерных комплекса: $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$, $Al(OH)_4^-$, а также координационные соединения: биядерное $Al_2(OH)_2^{4+}$, трехъядерное $Al_3(OH)_4^{5+}$ и тринадцатиядерное $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$. В 0,1М растворе алюминия (рис. 5.6, а) соединения $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_3$, $Al(OH)_2^{4+}$ и $Al_3(OH)_4^{5+}$ находятся лишь в небольших количествах в узком интервале pH. В интервале pH 2...3,8 доминирующей формой является $Al(OH)^{2+}$; в интервале pH 4,1...8,4 доминирует $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$, а при pH > 10 существует лишь $Al(OH)_4^-$.

Видна также сильная зависимость состава и концентраций гидролитических форм от общей концентрации алюминия. В частности, при больших концентрациях алюминия даже в кислой среде образуются полиядерные оксигидроксо соединения. В сильно разбавленном ($1 \cdot 10^{-5}$ М) растворе алюминия, рис. 5.6, б доминирующими становятся моноядерные формы.

Методом ЯМР при достаточно больших концентрациях алюминия установлено образование соединения $[(OH)_3AlOAl(OH)_3]^{2-}$ в кислой среде, а в сильно щелочных растворах — $[Al(OH)_6]^{3-}$.

В рассмотренных соединениях алюминий имеет разные координационные числа. К. ч. 6 проявляется в $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Al(H_2O)_5OH]^-$. В комплексе $Al(OH)_4^-$ алюминий имеет к. ч. 4. Тринадцатиядерный катион $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$ содержит центральный тетраэдр AlO_4 , связанный с расположенными вокруг него четырьмя группами $Al_3(OH)_8(H_2O)_3$, в которых алюминий имеет октаэдрическую координацию. Таким образом, важной особенностью реакций в растворах таких соединений является равновесие между формами с октаэдрической и тетраэдрической координацией алюминия.

Для понимания биологической активности (токсичности) водных растворов алюминия исследован состав и строение его комплексов с органическими и неорганическими лигандами при разных значениях pH. Например, изучался состав цитратных комплексов, поскольку они хорошо моделируют химические формы с другими биолигандами. Исследования проводились как традиционным pH-метрическим методом, так и с применением разных вариантов ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C . Было обнаружено несколько комплексов, образующихся в разных условиях. При pH 4,2 в растворе с концентрацией алюминия 0,25М и лимонной кислоты 1М образуется мооядерный комплекс $\text{Al}(\text{cit})_2^{3-}$. В этих же условиях свободная лимонная кислота ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOH})(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$) существует в виде двух анионных форм Hcit^{2-} и H_2cit^- . Учитывая это, принимают, что формулу комплекса с соотношением $\text{Al} : \text{cit} = 1 : 3$ — $[\text{Al}(\text{cit})_3]^{3-}$ следует записывать: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{H}_{-1}\text{cit})_3]^{3-}$, отражая тот факт, что в этих условиях в каждом из трех присоединенных лигандов диссоциирована лишь одна из трех карбоксильных групп и одна гидроксильная группа. При меньшем избытке лиганда ($\text{M} : \text{L} = 1 : 1$) и pH 7,2 образуются очень устойчивые трехъядерные соединения $[\text{Al}_3(\text{H}_{-1}\text{cit})_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$. При больших pH образуется соединение $[\text{Al}_3(\text{H}_{-1}\text{cit})_3(\text{OH})_4]^{7-}$.

Рассмотрим еще пример.

Методом малоуглового рассеивания рентгеновских лучей были исследованы водные растворы ZrOCl_2 с концентрацией циркония 0,05М и разными значениями pH. В сильно кислой среде показано образование комплексов $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}\text{Cl}_6]^{2+}$ и $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}\text{Cl}_8]$. С уменьшением концентрации HCl от 0,4 моль/л до 0 образуется $[\text{Zr}_8(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{24}\text{Cl}_{12}]$. Области существования тетрамера и октамера в зависимости от pH раствора показаны на рис. 5.7.

При концентрации кислоты $> 0,6$ моль/л доминирующей формой является тетрамер, а при концентрации кислоты $< 0,05$ моль/л единственной формой становится октамер.

Результаты комплексного pH-метрического и ЯМР-исследований (на ядрах ^{95}Mo) состава и относительных концентраций форм Mo(VI) (Mo_xO_y) как функции концентрации молибдата и pH растворов представлены на рис. 5.8 и 5.9.

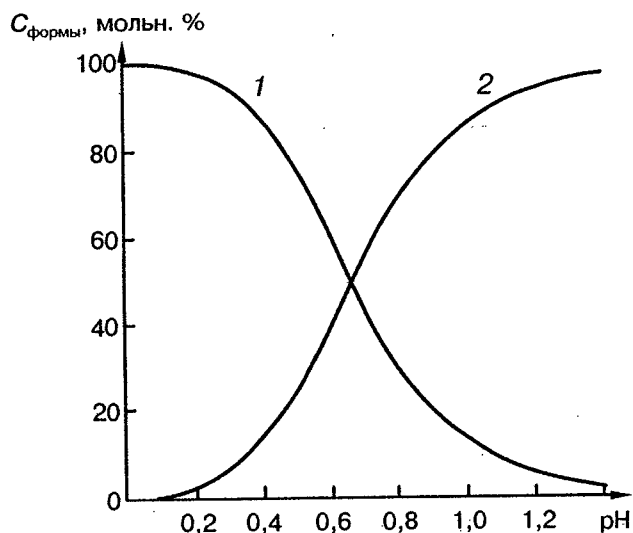


Рис. 5.7. Относительное содержание форм циркония в зависимости от pH:

1 — $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}\text{Cl}_6]^{2+}$;
2 — $[\text{Zr}_8(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{24}\text{Cl}_{12}]$

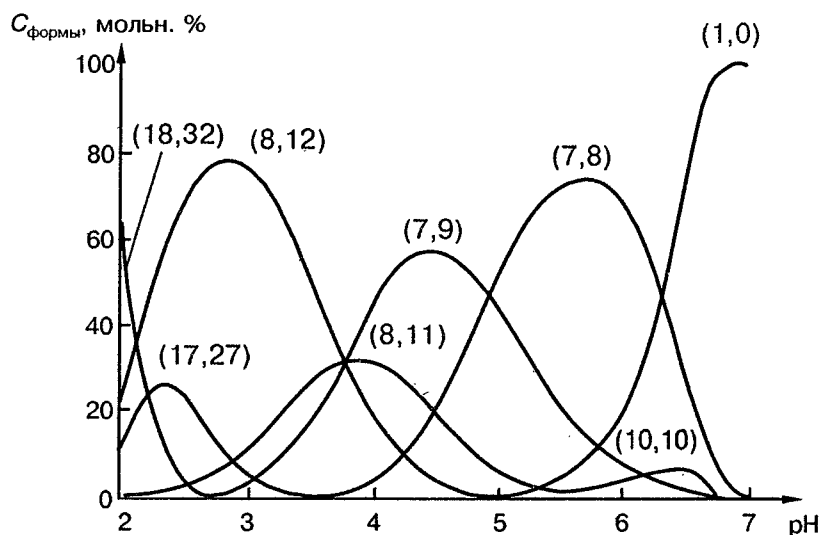


Рис. 5.8. Относительное содержание форм Mo_xO_y в 0,4М растворе Li_2MoO_4 в зависимости от pH (на кривых в скобках показаны значения (x, y) в формуле Mo_xO_y)

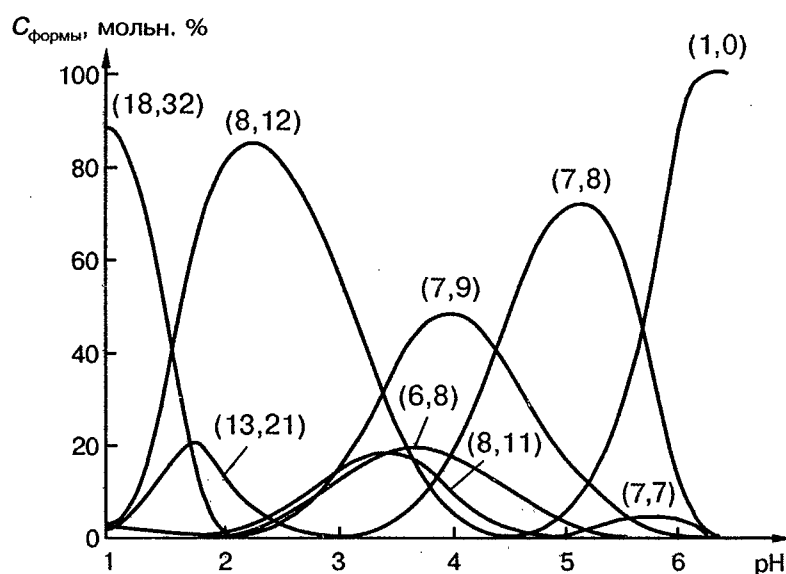


Рис. 5.9. Относительное содержание форм Mo_xO_y в 0,10М растворе Li_2MoO_4 в зависимости от pH (на кривых в скобках показаны значения (x, y) в формуле Mo_xO_y)

Сложные протолитические равновесия обнаружены при исследовании системы $\text{Cu(II)}-L$ -гистидилглицин (HL). Этот дипептид содержит карбоксильную группу и атомы азота, способные координироваться медью или протонироваться в кислой среде. pH-метрическое исследование позволило установить образование в растворе комплексов с соотношением $\text{Cu} : L = 1 : 1$ и $1 : 2$. Применяя ЭПР спектроскопию, удалось обнаружить сигналы аквакомплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$, протонированных форм $[\text{CuLH}_2]^{3+}$, $[\text{CuLH}]^{2+}$ и $[\text{CuL}_2\text{H}]^+$ (рис. 5.10, а—г). Высказаны предположения о существовании двух изомеров комплекса состава $[\text{CuL}]^+$ (рис. 5.10, д—е) и двух изомеров комплекса состава $[\text{CuL}_2]$ (рис. 5.10, ж, з).

Таким образом, в системе с амфифильными лигандами, участвующими в большом количестве протолитических равновесий и имеющих возможность

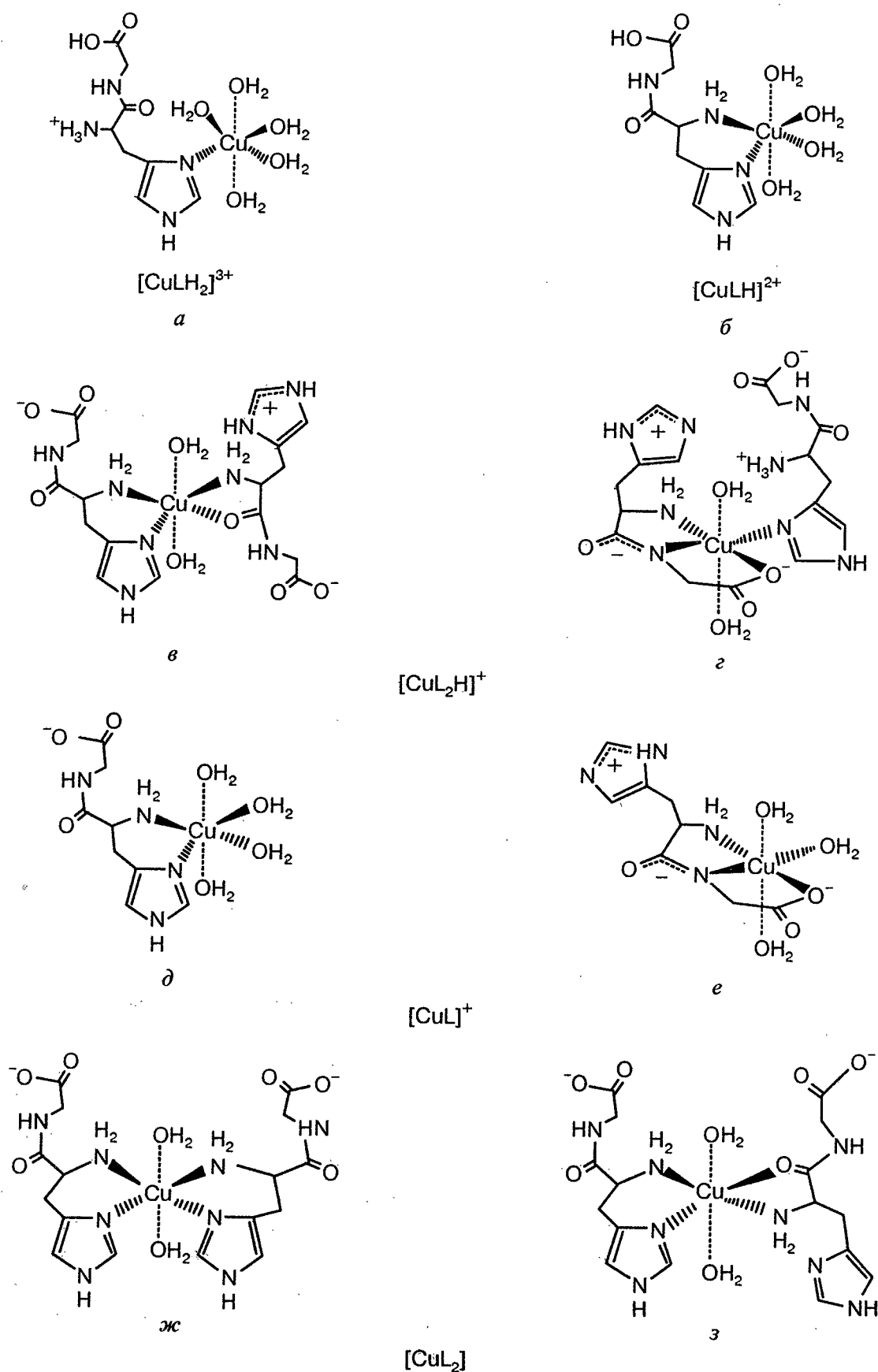


Рис. 5.10. Химические формы в системе Cu(II)—L-гистидилглицин—вода в интервале значений pH 2...12

связываться с металлом разными донорными атомами, количество сосуществующих в растворе химических форм может быть довольно большим. Разумеется, это значительно усложняет описание как кинетически, так и термодинамически данных систем.

5.5. ВЛИЯНИЕ ЦЕНТРАЛЬНЫХ АТОМОВ НА СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ

Сегодня известны координационные соединения всех металлов. Это позволяет применять координационные соединения для решения любых технологических проблем, связанных с тем или иным элементом: получение в чистом виде, применение в разных областях науки, техники и медицины. Практически важными являются проблемы, касающиеся селективности образования комплексов с определенным металлом. С какими лигандами и какого состава образует комплекс данный металл в заданных условиях? Хорошо известно, что благодаря специфическому образованию комплексов лишь некоторые металлы (иногда только один) действуют как селективные катализаторы в химических процессах; селективное взаимодействие металлов с отдельными биолигандами обуславливает их специфичную токсичность.

Из рассмотрения механизмов реакций, в которых участвуют координационные соединения (см. гл. 4), видно, что образование и свойства комплексов металлов зависят от многих факторов: типа металлов, лигандов, растворителя, физико-химических условий.

В отдельных случаях установлены эмпирические зависимости между физико-химическим свойством комплексов, (например, их устойчивостью) и зарядом центрального атома, природой растворителя, кислотно-основными свойствами лигандов и др.

Какие же факторы электронного строения центрального атома больше всего влияют на свойства комплексов?

Во времена А. Вернера из свойств металла, которые могли быть выбраны в качестве факторов, наиболее влияющих на состав и свойства комплексов, были известны такие формальные признаки, как степень окисления и место элемента в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Позднее стали пользоваться понятиями «ионные радиусы» и «потенциалы ионизации» атомов и ионов, с помощью которых были разработаны первые модели, объясняющие строение и свойства комплексов. В соответствии с ионной моделью, устойчивость комплексов металлов, образующих ионы с одинаковым зарядом, уменьшается с ростом ионного радиуса или с уменьшением ионного потенциала, равного отношению заряда иона к его радиусу. Это действительно объясняет малую устойчивость комплексов щелочных металлов, но не объясняет почему, например, хлоридные комплексы кадмия устойчивее фторидных (табл. 5.3).

Ионная модель строения координационных соединений более-менее справедлива лишь для щелочных и щелочноземельных металлов. Устойчивость их комплексов уменьшается в группе Периодической системы элементов Д.И. Менделеева сверху вниз. Приведенные в табл. 5.3 данные показывают, что для двухза-

рядных катионов Zn, Cd, Pb не наблюдается однозначной зависимости между ионными радиусами и устойчивостью комплексов с разными лигандами.

Таблица 5.3. Устойчивость ($\lg K_1$) некоторых комплексов ML в водных растворах

Ион металла	Лиганд				
	Уксусная кислота	Щавелевая кислота	Лимонная кислота	Фтористоводородная кислота	Хлористоводородная кислота
Li ⁺	0,26	—	0,83	—	—
Na ⁺	−0,18	—	0,70	−0,79	—
K ⁺	—	−0,8	0,59	—	—
Rb ⁺	—	—	0,49	—	—
Cs ⁺	—	—	0,32	—	—
Mg ²⁺	1,27	3,43	3,37	1,32	−0,1
Ca ²⁺	1,18	3,00	3,50	0,60	−0,1
Sr ²⁺	1,14	2,54	3,05	0,1	−0,2
Ba ²⁺	1,07	2,31	2,76	−0,3	−0,4
Zn ²⁺	1,57	4,87	4,98	0,7	0,0
Cd ²⁺	1,93	3,89	3,75	0,5	1,35
Pb ²⁺	2,68	4,91	4,34*	1,44	—

Примечание. Константы устойчивости комплексов с уксусной и щавелевой кислотами определены при $t = 25^\circ\text{C}$, $I = 0$ моль/л; с лимонной, фтористоводородной и хлористоводородной кислотами при $t = 25^\circ\text{C}$, $I = 1,0$ моль/л (* $I = 0$ моль/л).

Устойчивость ацетатов растет от Zn до Cd, хотя ионные радиусы металлов растут, (ионные потенциалы падают) в этом ряду. Для соединений переходных металлов, как правило, вообще отсутствует явная зависимость устойчивости комплексов от ионных потенциалов ц. а.

Вместе с тем, размер ионов влияет как на устойчивость комплексов, так и на их состав. С ростом ионного радиуса металла растет стабильность комплексов с большим координационным числом. В частности, начальные члены ряда лантаноидов, имеющие большие радиусы, в водных растворах образуют комплексы с к. ч. 9, тогда как последние члены ряда — лишь комплексы с к. ч. 8. Таким образом, отсутствие корреляции между ионным радиусом металлов и устойчивостью комплексов не означает отсутствие такой зависимости. Это свидетельствует о наличии других факторов, также влияющих на устойчивость комплексов. Например, сравнивая устойчивость комплексов цинка и кадмия, следует сравнивать не только их ионные потенциалы, но и то, что с ростом атомного номера элемента изменяется природа химических связей, образуемых им с лигандами. Эти связи становятся менее полярными, и большую роль

начинает играть перекрывание электронных оболочек центрального атома и лигандов. Ионная модель становится неадекватной.

В соединениях тяжелых элементов — металлов VI и VII периодов — на химические свойства существенно влияет релятивистский эффект, который также может нарушить закономерности изменения свойств комплексов металлов-аналогов одной группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Некоторые примеры особенностей свойств, связанных с релятивистскими эффектами, для комплексов Hg(II) видны из данных, приведенных в табл. 5.1 и 5.4.

Обобщением большого экспериментального материала о стабильности комплексов в растворах стала концепция жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона. Учитывая льюисовское определение кислот как акцепторов, а оснований — как доноров электронов, Пирсон разделил кислоты и основания на три группы:

	Жесткие кислоты	Мягкие кислоты	Промежуточные кислоты
E(I):	H, Li, Na, K	Cu, Ag, Au, Tl, Hg	
E(II):	Be, Mg, Ca, Sr, Mn	Pd, Cd, Pt, Hg	Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Sn, Ru, Os
E(III):	Al, Sc, Ga, In, La		Sb, Bi, Rh, Ir
	Cr, Co, Fe	Tl	
E(IV):	Ti, Zr, Th, U	Pt	
	Ce(III) Hf(IV)		
	W(VI) Sn(IV)		

Классифицировать лиганды по этому принципу труднее, так как большинство лигандов — это многоатомные молекулы. Применяют приближенный подход, согласно которому устойчивость комплексов определяется только типом донорных атомов лигандов. Но строение лигандов в явном виде не учитывается, что делает такой подход очень ограниченным. Элементы второго периода N, O, F имеют наибольшую электроотрицательность, растущую в этом ряду, и из-за маленького размера они меньше других атомов способны поляризоваться. Поэтому они определяются как жесткие основания. Их более тяжелые аналоги в группах Периодической системы относят к мягким основаниям.

В соответствии с принципом ЖМКО наиболее устойчивые комплексы образуются между кислотами и основаниями с близкой жесткостью (мягкостью). Поэтому для кислот и оснований справедливы следующие ряды относительной устойчивости комплексов:

жесткие кислоты и основания:



мягкие кислоты и основания:



Примеры, иллюстрирующие адекватность принципа ЖМКО, приведены в табл. 5.4. Видно, что устойчивость галогенидных комплексов с мягкими кислотами {Ag(I), Hg(II), Tl(I)} растет в ряду галогенидов от жесткого лиганда (фторид-иона) до мягкого лиганда (иодид-иона). Для жестких кислот {Ga(III), In(III)} эта зависимость противоположна. Промежуточный по жесткости Bi(III) образует хлоридные и бромидные комплексы приблизительно одинаковой устойчивости.

Таблица 5.4. Устойчивость (pK) моногалогенидных комплексов

Лиганд	Металлы					
	Ag(I)	Hg(II)	Tl(I)	Ga(III)	In(III)	Bi(III)
F ⁻	-0,32	1,03	0,10	4,38	3,70	1,12
Cl ⁻	3,36	6,74	0,04	0,01	2,20	2,2
Br ⁻	4,30	9,40	0,41	-0,10	1,93	2,22
I ⁻	8,1	12,87	0,74	-0,2	1,64	3,63

Примечание. Большинство данных получено при 25 °С, $I = 1$ моль/л.

Таким образом, принцип ЖМКО позволяет качественно предсказать относительную устойчивость комплексов исходя из свойств центральных атомов (комплексобразователей) и донорных атомов (лигандов).

Только квантовохимические методы позволили создать количественные модели свойств координационных соединений. Например, достигнуто понимание особенностей свойств переходных металлов по сравнению с непереходными. Квантовая химия в полном соответствии с экспериментом описывает изменение свойств комплексов с переходными металлами и лантаноидами с изменением заселенности d - или f -орбиталей центрального атома. В частности, понятно, почему зависимость энергии образования комплексов от ионного радиуса металлов, является монотонной для металлов А-подгрупп Периодической таблицы и имеет два экстремума в ряду металлов В-подгрупп, имеющих разное количество d -электронов. Стал понятен также факт образования лишь d - и f -металлами комплексов с π -лигандами: алкенами, алкинами, ароматическими углеводородами. Стали понятны как энергетические характеристики образования координационных соединений, так и многие другие физико-химические свойства: оптические, магнитные, электрические.

Если говорить об общих закономерностях зависимости свойств координационных соединений от свойств ц. а. (металла), то, сохраняя понимание о влиянии его размеров на свойства комплексов, развитые в доквантовой химии, теперь достигнуто количественное описание особенностей электронного строения центрального атома.

С увеличением порядкового номера изменяется электронное строение элементов, проявляющееся в

- изменении энергии атомных уровней (орбиталей);

• существовании частично заполненных атомных уровней в соединениях переходных металлов, лантаноидов и актиноидов, принципиально изменяющих свойства образуемых ими координационных соединений;

• усиливающимся влиянии релятивистских эффектов на свойства координационных соединений с ростом порядкового номера ц. а. и донорных атомов лигандов.

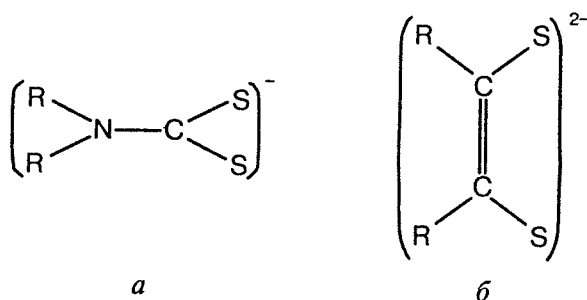
Одна из практически важных особенностей координационных соединений переходных металлов — существование стабильных соединений с «необычными» степенями окисления центрального атома. «Необычными» называют степени окисления, не проявляющиеся в солях. Хорошо известны со времен Вернера очень устойчивые в растворах и кристаллах аминные комплексы Co(III), образующиеся на воздухе из солей Co(II) при добавлении избытка аммиака или органического амина. Устойчивое на воздухе в виде растворов солей железо(III) при добавлении 2,2'-бипиридина или 1,10-фенантролина постепенно переходит в комплексы $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ или $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, в которых центральным атомом является железо(II).

Синтезировано много координационных соединений, в которых один и тот же металл образует устойчивые соединения с металлом в разных степенях окисления. Некоторые примеры приведены в табл. 5.5.

Таблица 5.5. Характеристики соединений металлов с необычными степенями окисления

Металл	Соединение	Характеристика соединений
Ni(I)	$\text{K}_4\text{Ni}_2(\text{CN})_6$, $\text{Rb}_4\text{Ni}_2(\text{CN})_6$	Содержат биядерный анион с расстоянием Ni—Ni 0,232 нм. Плоские фрагменты $\text{Ni}(\text{CN})_3$ взаимно повернуты вдоль линии Ni—Ni на 82°
	$[\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4]\text{BPh}_4$	Комплексный катион; имеет форму немного искаженного тетраэдра
Ni(III)	$[\text{Ni}\{o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{As}(\text{Me})_2)_2\}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	Атом Ni имеет октаэдрическое окружение с <i>транс</i> -расположением атомов хлора
	$[\text{Ni}([\text{14}] \text{aneN}_4)\text{X}_2]\text{CO}_4$, X = Cl, Br; $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$	
Ni(IV)	$[\text{Ni}((n\text{-Bu})_2\text{NCS}_2)_3]\text{Br}$	Псевдооктаэдрическое (D_3) дитиокарбаматное соединение
	$[\text{Ni}((n\text{-Bu})_2\text{NCSe}_2)_3]\text{Br}$	Изоморфное с тиокарбаматным аналогом
	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{dmg})_3]$ $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$	Квадратноплоскостная координация MS_4 , как и в аналогичном соединении Ni(III)
Cu(III)	$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]^+ \text{I}_3^-$	Квадратноплоскостная координация MS_4
Fe(IV)	$[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]^+ \text{I}_5^-$	Октаэдрическая координация
Mn(III)	$[\text{Mn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$	—"
Mn(IV)	$[\text{Mn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$	—"

Рис. 5.11. Общие формулы N,N-диалкилдитиокарбаматов (а) и 1,2-дитиоленатов (б); R = CN, CF₃



Высокие степени окисления переходных металлов часто стабилизируются S-лигандами, например, диалкилдитиокарбаматами и 1,2-дитиоленатами (рис. 5.11). При добавлении раствора диэтилдитиокарбамата калия к водным растворам солей Mn(II), Fe(II) и Co(II) на воздухе железо и кобальт быстро, а марганец медленнее образуют кристаллические продукты координационных соединений со степенями окисления (+3). Диэтилдитиокарбаматные комплексы этих металлов в степени окисления (+2) можно синтезировать только в инертной атмосфере. На воздухе дитиокарбаматный комплекс Mn(III) постепенно переходит в соединение Mn(IV). Особенностью малеонитрилдитиола и некоторых других 1,2-дитиолонов как лигандов является образование стабильных комплексов металлов с несколькими степенями окисления: Cr(IV) — [Cr(mnt)₃]²⁻; Cr(III) — [Cr(mnt)₃]³⁻; Ni(IV) — [Ni(mnt)₂]; Ni(III) — [Ni(mnt)₂]⁻; Ni(II) — [Ni(mnt)₂]²⁻; Ni(I) — [Ni(mnt)₂]³⁻.

N-лиганды могут стабилизировать как низкие степени окисления переходных металлов, так и высокие. Например, 2,2'-бипиридин и 1,10-фенантролин часто стабилизируют низкие степени окисления, тогда как α-диоксими и азамacroциклы стабилизируют высшие степени окисления. Необычные степени окисления могут стабилизироваться и O-лигандами. Хорошо известен, например, устойчивый ацетатный комплекс Mn(III), легко синтезируемый в обычных условиях на воздухе в водном растворе соли Mn(II) и уксусной кислоты. Он может быть выделен из этого раствора в кристаллическом виде.

Широко известны цианидные комплексы металлов с широким спектром степеней окисления, в том числе и с чрезвычайно низкими. Комплексы с металлами в нулевой ступени окисления образуются также с некоторыми нейтральными лигандами: аммиаком и органическими аминами (NR₃), фосфинами (PR₃), оксидом углерода CO. Интересными свойствами обладают комплексы переходных металлов, лантаноидов и актиноидов с π-лигандами: алкенами, алкинами, ароматическими соединениями. В этих устойчивых соединениях, как и в карбонилах, центральные атомы могут находиться в степенях окисления (0), (±1).

Таким образом, зависимость свойств комплексов от природы металлов определяется многими факторами, среди которых отметим следующие:

- наличие частично заполненных валентных *d*-, *f*-орбиталей, обуславливающих специфику свойств переходных металлов, лантаноидов и актиноидов (к таким специфическим свойствам относятся спектральные, магнитные, термодинамические, стереохимические свойства) и способность образовывать π-комплексы и комплексы с разными степенями окисления центральных атомов;

- специфика свойств металлов образовывать комплексы с теми или иными лигандами частично описывается принципом ЖМКО: щелочные и щелочноземельные металлы, а также легкие металлы А-подгрупп (алюминий, галлий) образуют в водных растворах устойчивые гидратированные ионы. Конкурировать с водой за место в координационной сфере этих ионов могут лишь О-лиганды, имеющие больший, чем вода, дипольный момент или являющиеся анионами. С ростом атомной массы металлы становятся более «мягкими» кислотами и вместе с понижением устойчивости их комплексов с О-лигандами возрастает их способность образовывать комплексы с N- и S-лигандами;

- зависимость теплоты образования комплексов от количества *d*-электронов для переходных металлов;

- обусловленность в значительной мере свойств комплексов, образованных элементами VI, VII периодов, релятивистскими эффектами.

5.6. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ЛИГАНДОВ НА СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ

Каждый металл может образовывать комплексы с тысячами неорганических и органических лигандов, устойчивость которых в растворах изменяется в очень широких пределах, константы устойчивости могут отличаться на десятки порядков. В такой же мере изменяются и другие физико-химические свойства комплексов одного металла с разными лигандами.

Можно выделить несколько свойств лигандов, имеющих первостепенное влияние на образование и свойства комплексов: тип донорного атома (донорных атомов); наличие системы сопряженных π -связей, содержащей и донорный атом; дентатность; амфифильность; пространственное строение (линейные лиганды, расстояние между донорными атомами, политопные лиганды, макроциклические лиганды, макрополициклические лиганды, поданды); стереохимическая жесткость лигандов; молекулярный объем; гидрофильность (гидрофобность) лигандов.

Влияние типа донорных атомов уже обсуждалось выше с использованием принципа ЖМКО. Лиганды с донорными атомами кислорода (О-лиганды), как правило, образуют устойчивые комплексы с жесткими кислотами — катионами щелочных и щелочноземельных металлов, а также элементами других групп в высших (или высоких) степенях окисления: Al(III), Ti(IV), Nb(V), Cr(VI) и др. О-лиганды очень разнообразны по строению и кислотно-основным свойствам.

Рассмотрим примеры неорганических и органических лигандов, координирующихся атомами кислорода.

Анализируя устойчивость комплексов металлов с О-лигандами в растворах с позиций принципа ЖМКО, сделаем два замечания. Во-первых, «жесткость» атома кислорода в О-лигандах не является постоянной. Поэтому приведенные выше ряды жесткости (мягкости) лигандов-оснований по типу донорных атомов (5.43), (5.44) нужно воспринимать с определенными ограничениями. Во-вторых, выводы о факторах, влияющих на устойчивость комплексов в растворах нельзя сделать без учета влияния растворителя, т. е. энергий сольватации всех компонентов реакции (см. разд. 6.1.2).

Классы неорганических и органических лигандов	Примеры
Кислотные остатки неорганических кислот	Карбонат, нитрат, нитрит, фосфат, фосфит, гипофосфит, полифосфаты, сульфат, сульфит, тиосульфат, селенат, селенит, остатки галогенкислородных кислот
Кислородные соединения водорода	Вода, пероксид водорода, гидроксид-ион
Карбоновые кислоты, ди- и поликарбоновые кислоты	HCOOH , $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$, $\text{HOOC}-\text{COOH}$ (щавелевая кислота), $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (малоновая кислота)
Гидроксокарбоновые кислоты	$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ (винная кислота), $\text{HOOCCH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (лимонная кислота)
Ароматические карбоновые и гидроксокарбоновые кислоты	<i>o</i> -Гидроксобензойная (салициловая) кислота
Алкилфосфорные кислоты	$\text{R}-\text{PO}_3\text{H}_2$, R = алкильный радикал
Дифенолы, динафтолы	<i>o</i> -Дигидроксобензол (пирокатехин), 1,8-дигидроксонафталин-3,6-дисульфоновая (хромотроповая) кислота
β -Дикетоны	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (ацетилацетон)
Многоатомные спирты	Глицерин, маннит
Полиэфиры (краун-эфиры)	15-краун-5, 18-краун-6

Попытаемся найти корреляцию устойчивости моногидроксикомплексов металлов, полученных экспериментально, с величинами ионного потенциала комплексообразующего иона. Для этого используем уравнение линейной зависимости

$$\lg K = A + 11,0z/r, \quad (5.45)$$

где A — эмпирический коэффициент; z — заряд центрального иона; r — радиус иона металла.

Данные, полученные при расчете уравнения (5.45) приведены в табл. 5.6.

Как видим, линейная зависимость адекватна лишь при условии разделения гидроксикомплексов на 4 группы вместо двух групп (жесткие и мягкие, по Пирсону). Важно, что деление на четыре группы не связано прямо со степенями окисления элементов (зарядом ионов), а отражает сродство определенных металлов к гидроксид-иону в водных растворах.

Из данных табл. 5.6 видно, что первые две группы, сравнительно мало отличающиеся по величине коэффициента A , принадлежат, по Пирсону, к жестким кислотам. Последние две группы содержат металлы, являющиеся мягкими и промежуточными кислотами. Этот анализ говорит о том, что устойчивость

Таблица 5.6. Значения эмпирического коэффициента A уравнения (5.45)

Степень окисления	Центральный ион	A
II III	Mg, Ca, Sr, Ba Al, Y, Ln	$-22,0 \pm 0,5$
I II III IV	Li, Na, K Be, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd Sc, Ti, V, Cr, Fe, Rh, Ga, In Ce, Th, Pa, U, Np, Pu	$-19,8 \pm 1$
I II III	Ag, Tl Pb Tl, Bi	$-15,9 \pm 1$
II	Sn, Hg, Pd	≈ -12

моногидрохсокомплексов металлов в целом качественно согласуется с принципом ЖМКО. Вместе с тем, необходимость разделения металлов по зависимости устойчивости комплексов от ионного потенциала центрального атома на четыре группы вместо двух (по Пирсону) показывает ограниченность принципа ЖМКО.

Примеры констант устойчивости комплексов состава $M : L = 1$, образованных разными металлами и О-лигандами, приведены в табл. 5.7. Анализируя эти данные, отметим следующее:

1. Устойчивость комплексов десяти металлов со степенью окисления (+2) и семи О-лигандов изменяется в очень широких пределах. Относительная устойчивость комплексов состава $M : L = 1 : 1$ изменяется в соответствии со следующими рядами:

Ацетилацетонаты: $Mg < Cd < Mn < Zn \approx Fe < Co < Ni < Be < Cu \ll Pd$;

Оксалаты: $Mg \approx Cd < Fe < Mn < Co \approx Zn < Be < Cu$;

Хотя оба лиганда являются бидентатными и образуют пятичленные хелатные циклы, их ряды устойчивости существенно различаются.

2. Двухзарядные лиганды-анионы — щавелевая и малоновая кислоты — образуют менее устойчивые комплексы, чем однозарядные лиганды-анионы — ацетилацетон и трополон;

Вместе с тем, самые устойчивые комплексы образуются с тайроном. Таким образом, устойчивость комплексов зависит в значительной мере от природы лиганда, его состава и структуры.

3. Сравнивая относительную устойчивость комплексов металлов с одним лигандом, отметим:

- наиболее устойчивый комплекс с ацетилацетоном образует $Pd(II)$ — типичная мягкая кислота. Константа устойчивости этого комплекса на 6 порядков превышает устойчивость аналогичного соединения также мягкой кислоты — $Tl(III)$ и еще больше превышает устойчивость комплексов с жесткими кисло-

Таблица 5.7. Устойчивость ($\lg \beta$) координационных соединений металлов с О-лигандами

Металл	Лиганды						
	Ацетил-ацетон	Трополон	Щавелевая кислота	Малоновая кислота	Уксусная кислота	Винная кислота	Тайрон
Be(II)	7,90	7,40	4,08	5,30	1,62*	1,74**	12,88
Mg(II)	3,65	3,32	2,76	2,11	1,27	1,36	6,86
Mn(II)	4,21	4,60	3,2	2,30	1,40	2,49	8,6
Fe(II)	5,07	—	3,05**	—	1,40	2,2	—
Co(II)	5,40	5,59	3,84	2,97	1,46	2,19	9,49
Ni(II)	6,00	5,97	—	3,24	1,43	2,06**	9,96
Cu(II)	8,25	8,35	4,84	5,05	2,22	3,39	14,27
Zn(II)	5,06	5,84	3,88	2,96	1,57	2,68	10,41
Cd(II)	3,83	4,60	2,75**	2,64	1,93	—	8,47**
Pd(II)	16,4	—	—	—	—	—	—
Al(III)	8,6	—	6,1*	—	1,51**	5,32**	16,6
Ga(III)	9,4	—	6,45**	—	—	—	19,24
In(III)	8,0	—	5,30**	—	3,50**	4,44**	16,34
Tl(III)	10,43	—	—	—	6,17	—	—
Sc(III)	8,0	—	8,74	5,87**	—	—	18,96
Y(III)	6,4	7,18	5,46	4,40	1,68*	4,03	13,72
La(III)	5,1	6,19	4,71	3,69	1,82*	3,74	12,87
Th(IV)	7,7	9,61	8,8	7,42	3,89**	—	—
U(IV)	8,6	—	—	—	—	—	—

Примечания:

1. Тайрон — 4,5-дигидроксобензол-1,3-дисульфокислота; трополон — 2-гидроксо-2,4,6-циклогепта-триенон-1.

2. Константы, не отмеченные звездочками, соответствуют значениям, экстраполированным на нулевую ионную силу; * $I = 0,1$ моль/л; ** $I = 1$ моль/л.

тами Th(IV) и U(IV). Видим, что устойчивость комплексов с ацетилацетоном не определяется степенью окисления центрального атома;

• в ряду металлов(III) Al, Ga, In, Tl устойчивость комплексов изменяется немонотонно: $Al < Ga > In < Tl$. Это не коррелирует с изменением ионных потенциалов в этом ряду.

Таким образом, донорные свойства атома кислорода (О-лиганда) существенно зависят от общего состава и строения лигандов. Относительная устойчивость комплексных соединений в водных растворах не описывается зависимостью лишь от какого-либо одного свойства центрального атома или лиганда. Это однозначно говорит о наличии специфических взаимодействий металл—лиганд, которые вместе с сольватацией определяют устойчивость комплексов в растворах.

Вместе с тем концепция донорных атомов как одного из факторов связывающих состав лигандов с их комплексообразующей способностью имеет определенную эвристичность. Рассмотрим константы устойчивости комплексов ряда металлов с N-лигандами, дентатность которых изменяется от 1 до 5 (табл. 5.8). Сравнивая устойчивость комплексов металлов разных групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, можно сделать выводы.

1. В целом комплексы магния с N-лигандами менее устойчивые, чем с О-лигандами, что оправдывает классификацию координирующих способностей лигандов по типу донорных атомов. Однако сравнивая устойчивость комплексов переходных металлов видим, что большее влияние может иметь не тип донорного атома, а состав и строение лигандов в целом.

2. Сравнивая устойчивость комплексов с разным соотношением металл : лиганд $ML_n(H_2O)_m$ видим, что для разных металлов она зависит от взаимного влияния лигандов и строения координационной сферы. Например, в аммиакатах общая константа устойчивости растет с увеличением координационного числа до 6 (полного замещения воды в координационной сфере) лишь для Ni. Для марганца наиболее устойчивым оказывается комплекс $[Mn(H_2O)_3(NH_3)_3]$, для других металлов — $[Mg(H_2O)_5(NH_3)]^{2+}$, $[Co(H_2O)(NH_3)_5]^{2+}$, $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$. Цинк и кадмий, вероятно, при присоединении аммиака изменяют координационную сферу из октаэдрической в акваионе в тетраэдрическую в аммиакате. С другими монодентатными лигандами, например, пиридином и имидазолом, самыми устойчивыми оказались комплексы другого состава. Соединения кобальта и никеля с этими лигандами более устойчивы, чем аммиакаты такого же состава. В то же время, относительная устойчивость комплексов цинка зависит от состава: комплексы с соотношением $M:L = 1:1$ более устойчивы с имидазолом, комплексы с соотношением $M:L = 1:2$ устойчивы приблизительно одинаково, а комплексы состава $1:3$ и $1:4$ более устойчивы с аммиаком.

3. Сравнивая устойчивость комплексов с разными монодентатными лигандами, видим, насколько она зависит от состава и строения лигандов. Имидазол и пиридин — ароматические соединения, в которых донорный атом азота включен в систему сопряженных π -связей. Вместе с тем, имидазол — сильное основание, подобно аммиаку, а пиридин — слабое основание. Металлы, приведенные в табл. 5.8, образуют наиболее устойчивые комплексы с меньшим количеством молекул пиридина, чем с аммиаком или имидазолом.

4. При анализе устойчивости комплексов с моно- и бидентатными лигандами по причине того, что один бидентатный лиганд занимает два места в координационной сфере, рассмотрим устойчивость пар комплексов ML_2 и $M(L-L)$, ML_4 и $M(L-L)_2$, или ML_6 и $M(L-L)_3$, где L и L—L обозначают моно- и бидентатные лиганды соответственно. Сравнивая константы устойчивости β_2 диам-

Таблица 5.8. Устойчивость ($\lg \beta_n$) комплексов металлов с N-лигандами в водных растворах

Лиганды		Металлы								
		Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg
L_1	$\lg \beta_1$	0,23	1,00	—	2,10	2,81	4,24	2,38	2,72	8,8
	$\lg \beta_2$	0,08	1,54	—	3,67	5,08	7,83	4,88	4,90	17,4
	$\lg \beta_3$	-0,3	1,70	—	4,78	6,85	10,80	7,43	6,32	18,4
	$\lg \beta_4$	—	1,3	—	5,53	8,12	13,00	9,65	7,38	19,1
	$\lg \beta_5$	—	—	—	5,76	8,93	12,43	—	7,02	—
	$\lg \beta_6$	—	—	—	5,14	9,08	—	—	5,41	—
L_2	$\lg \beta_1$	—	0,14	0,6	1,19	1,87	2,56	0,99	1,34	5,1
	$\lg \beta_2$	—	—	0,9	1,70	3,10	4,45	1,36	2,13	10,0
	$\lg \beta_3$	—	—	—	—	3,71	5,7	1,55	2,41	10,3
	$\lg \beta_4$	—	—	—	—	—	6,5	—	—	10,6
L_3	$\lg \beta_1$	—	—	—	2,40	3,02*	4,66**	2,56	2,80	—
	$\lg \beta_2$	—	—	—	4,39	5,45	8,64	4,89	4,99	16,74
	$\lg \beta_3$	—	—	—	5,92	7,5	11,94	7,16	6,46	—
	$\lg \beta_4$	—	—	—	7,0	9,1	14,60	9,19	7,53	—
	$\lg \beta_5$	—	—	—	7,4	10,2	—	—	—	—
	$\lg \beta_6$	—	—	—	7,4	10,7	30,0	—	—	—
L_4	$\lg \beta_1$	0,37	2,77	4,34	5,96	7,47	10,71	5,87	5,62	14,3***
	$\lg \beta_2$	—	4,87	7,66	10,8	13,82	20,04	10,97	10,21	23,24
	$\lg \beta_3$	—	5,81	9,72	14,1	18,13	—	13,03	12,30	—
L_5	$\lg \beta_1$	—	2,62	4,20	5,8	7,04	6,33	5,13	4,18	9,64
	$\lg \beta_2$	—	4,62	7,90	11,24	13,85	—	9,5	7,7	16,7
	$\lg \beta_3$	—	5,6	17,2	15,9	20,16	—	13,2	10,3	19,5
L_6	$\lg \beta_1$	1,2	4,0	5,85	7,08	8,6	7,4	6,4	5,8	—
	$\lg \beta_2$	—	7,3	11,15	13,72	16,5	—	12,2	10,6	19,65
	$\lg \beta_3$	—	10,3	21,0	19,8	24,3	—	17,1	14,6	23,35

Окончание табл. 5.8

Лиганды		Металлы								
		Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg
L ₇	lg β ₁	—	3,99	6,23	8,57	0,96	15,9***	8,8***	8,4***	21,8
	lg β ₂	—	6,91	10,53	14,77	19,27	20,9	14,3	13,8	29,0
L ₈	lg β ₁	—	4,90	7,76	10,95	13,8	20,1	12,03	10,63	25,0
L ₉	lg β ₁	—	6,55	9,85	13,3	17,4	22,8	15,1	14,0	27,7

Примечания:
 1. L₁ — аммиак; L₂ — py; L₃ — Him; L₄ — en; L₅ — bpy; L₆ — phen; L₇ — dien; L₈ — trien; L₉ — tetren.
 2. Для большинства данных I = 0,5; * I = 0,16; ** I = 3,0; *** I = 0,1 моль/л; для комплекса Cu(I) с bpy lg β₂ = 12,95.

миаатов с β₁ этилендиаминатов и 2,2'-бипиридинатов, видим, что устойчивость комплексов с бидентатными лигандами больше, чем с монодентатными.

Возрастание устойчивости комплексов с бидентатными лигандами по сравнению с устойчивостью с монодентатными лигандами называется *хелатным эффектом*. Количественной мерой хелатного эффекта ($\Delta E_{\text{хел}}$) является разность логарифмов констант устойчивости комплексов M(L-L) и ML₂:

$$\Delta E_{\text{хел}} = \lg \beta_1^{M(L-L)} - \lg \beta_1^{ML_2}.$$

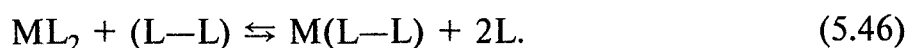
Хелатный эффект не является особенностью комплексов с N-лигандами, а является общим свойством металлоциклических координационных соединений. Сравнивая константы устойчивости ацетатных комплексов с оксалатными (см. табл. 5.7), видим, что устойчивость последних больше.

Известны также примеры меньшей устойчивости хелатов по сравнению с комплексами с монодентатными лигандами.

Какая же причина повышенной устойчивости комплексов с полидентатными лигандами? Природа хелатного эффекта была предметом многих исследований.

Константа равновесия равна отношению скоростей прямой и обратной реакций. Следовательно, рост константы равновесия реакции комплексообразования может быть обусловлен ростом скорости прямой реакции или уменьшением скорости обратной реакции. Анализируя механизмы реакций комплексообразования с бидентатными лигандами (см. гл. 4), мы видели, что скоростьюопределяющей стадией прямой реакции, может быть как присоединение первого донорного атома, так и замыкание хелатного цикла. Но, в любом случае, наличие в лиганде двух близко расположенных донорных атомов увеличивает вероятность атаки центрального атома другим донорным атомом после присоединения первого. Г.К. Шварценбах сравнил этот эффект с повышением эффективной концентрации лиганда. Этот эффект приводит к росту энтропии реакции комплексообразования и является термодинамической составляющей хелатного эффекта.

Рассмотрим термодинамическую характеристику хелатного эффекта:



Выделяют следующие составляющие изменения энтальпии и энтропии в реакции (5.46):

$$\Delta H = \Delta H_{M(L-L)} - \Delta H_{ML_2} - \Delta H_{L-L} - 2\Delta H_L;$$

$$\Delta S = \Delta S_{M(L-L)} - \Delta S_{ML_2} - \Delta S_{L-L} - 2\Delta S_L.$$

Видим, что в левой части уравнения (5.46) есть 2 частицы, а в правой — 3. При образовании комплекса ML_2 два моновалентных лиганда замещают (освобождают) две молекулы воды с внутрисферной оболочки акваиона, так что общее количество частиц в растворе вследствие реакции не изменяется. При образовании комплекса с бивалентным лигандом ситуация другая: одна молекула бивалентного лиганда замещает (освобождает) две молекулы воды, и количество частиц в растворе при этом возрастает. Изменение количества частиц влияет на энтропию реакции (5.46). При выборе одномолекулярных растворов компонентов в качестве стандартного состояния (практическая термодинамическая шкала) получаем следующую оценку ΔS соответственно реакции комплексообразования с присоединением одного моновалентного лиганда:

$$\Delta S = R \ln 55,5 = 7,9 \text{ энтр. ед.}$$

При присоединении одного бивалентного лиганда эта оценка равна

$$7,9 \times 2 = 15,8 \text{ энтр. ед.}$$

или, в общем случае, при присоединении n лигандов

$$\Delta S = n \times 7,9 \text{ энтр. ед.}$$

(при присоединении n моновалентных лигандов) или

$$\Delta S = 2n \times 7,9 \text{ энтр. ед.}$$

(при присоединении n бивалентных лигандов).

Экспериментальные термодинамические данные для реакций комплексообразования $Cu(II)$ и $Ni(II)$ с аммиаком и этилендиамином приведены в табл. 5.9. Видим, что величины $\Delta\Delta S$ удовлетворительно согласуются с приведенной выше оценкой хелатного эффекта.

Вместе с тем заметим, что использование вместо молекулярной, шкалы мольных долей (рациональной термодинамической шкалы), дает нулевую величину для ΔS в реакции (5.46). Таким образом, рост количества освобождающихся молекул растворителя, приходящихся на одну молекулу лиганда при образовании хелатов, и соответствующее изменение энтропии характеризует *энтропию разведения*. Другими словами, рост энтропии (в реакции образования хелатов) связан с использованием одномолекулярной концентрации компонентов раствора как стандартного состояния, а не является характеристикой хелатного эффекта. Приведенное замечание касается лишь трактовки хелатного эффекта. Что касается большей термодинамической выгодности комплексообразования с поливалентными лигандами по сравнению с моновалентными, то это — экспериментальный факт. Хелатный эффект является общей закономерностью реакций комплексообразования.

Таблица 5.9. Стандартные термодинамические характеристики реакций комплексообразования Cu(II) и Ni(II) с аммиаком и этилендиамином

Комплекс	ΔG°	ΔH°	ΔS°	$\Delta\Delta G$	$\Delta\Delta H$	$\Delta\Delta S$
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	-6,93	-7,8	-3,0	—	—	—
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	-11,07	-15,6	-15,6	—	—	—
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	-12,39	-24,0	-24,0	—	—	—
$[\text{Cu}(\text{H}_3\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	-10,68	-11,1	-11,1	—	—	—
$[\text{Cu}(\text{H}_3\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	-17,74	-22,0	-22,0	—	—	—
$[\text{Ni}(\text{en})(\text{H}_3\text{O})_4]^{2+}$	-10,31	-9,0	-9,0	-3,4	-1,2	7,0 (7,9)
$[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}$	-19,09	-18,3	-18,3	-8,0	-2,7	18,0 (15,8)
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	-25,09	-28,0	-28,0	-12,7	-4,0	29,0 (23,7)
$[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_3\text{O})_4]^{2+}$	-14,64	13,1	-13,1	-4,0	-2,0	6,0 (7,9)
$[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}$	-27,54	-25,5	-25,5	-9,8	-3,5	21,0 (15,8)

Примечание. $\Delta\Delta G$, $\Delta\Delta H$, $\Delta\Delta S$ равны разности соответствующих величин для комплексов с этилендиамином и аммиаком; для $\Delta\Delta S$ в скобках приведены величины 7,9 л.

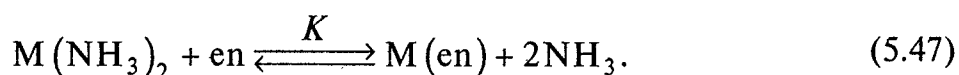
Энтропия реакций комплексообразования зависит не только от рассмотренного выше соотношения количества входящих и выходящих частиц (молекул), при формировании внутренней сферы.

Лиганды, многоатомные молекулы, могут находиться в растворах в нескольких пространственных формах. Связываясь в комплекс, они теряют часть степеней свободы, так что комплексообразование фиксирует какую-либо одну форму лиганда. Этот эффект приводит к уменьшению энтропии реакции комплексообразования. Следовательно, пространственно жесткие лиганды, находящиеся в комплексе в такой же форме, как и в растворе, образуют более устойчивые комплексы.

Комплексообразование изменяет строение и лабильность сольватных оболочек как центральных атомов, так и лигандов. Изменяются термодинамические характеристики раствора и растворителя в целом. Эти эффекты также могут быть существенными, и реакции в разных растворителях могут приводить и к образованию разных комплексов, и к изменению их устойчивости, как абсолютной, так и относительной.

Хелатный эффект определяется не только энтропийным фактором (см. табл. 5.9). Теплота реакции обусловлена особенностями электронного строения образующихся комплексов. Тепловые эффекты очень специфично зависят от типа металла, состава и строения лигандов и комплексов в целом, а также от сольватационных эффектов.

Логарифмы констант равновесия замещения двух молекул аммиака молекулой этилендиамина в координационной сфере некоторых металлов



приведены ниже:

Ионы (2+)	lg K	Ионы (2+)	lg K
Co	2,4	Zn	1,4
Ni	3,0	Cd	1,1
Cu	3,2	Ag	-2,0

Из этих данных следует, что логарифмы констант равновесия реакции (5.47), являющиеся мерой хелатного эффекта, различаются для разных металлов. Особенное место среди этих металлов занимает серебро, для которого выгодной является линейная координация двух лигандов. Этилендиамин не может удовлетворить этим требованиям. Он, вероятно, координируется только как монодентатный лиганд, что и дает отрицательное значение логарифма константы равновесия реакции (5.47). Согласно другому предположению это объясняется энергией напряжения хелатного цикла, дестабилизирующей комплекс.

Отметим, что приведенные изменения величин хелатного эффекта, в том числе аномальное поведение серебра, можно связать с особенностями электронного строения комплексов, т. е. речь идет о влиянии энтальпии на величину хелатного эффекта.

Завершая анализ устойчивости хелатов в зависимости от состава и строения лигандов, напомним о влиянии размера хелатных циклов и их количества на устойчивость комплексов и, в частности, о правиле Чугаева, которое мы обсудили в предыдущих главах. Количество атомов в хелатных циклах, как правило, изменяется от четырех до восьми. Для сравнения устойчивости комплексов с однотипными лигандами, различающимися размерами хелатных циклов, рассмотрим табл. 5.10.

Как видим, никель, медь и кадмий образуют наиболее устойчивые комплексы с этилендиамином, образующим пятичленные циклы. Комплексы с триметилендиамином, в которых образуются шестичленные хелатные циклы, также довольно устойчивы. Что касается двух других лигандов-аминов, достоверные константы устойчивости не опубликованы, хотя пробы их определения делались. Это наверняка свидетельствует о малой устойчивости комплексов с этими лигандами. Аномально в ряду металлов ведут себя ртуть и серебро. Как и в рассмотренном выше примере с серебром, тетра- и пентаметилендиаминовые лиганды легче обеспечивают линейную координацию двух атомов азота в координационной сфере серебра и ртути, что и обуславливает сравнительно большую устойчивость комплексов этих металлов.

Сравнивая устойчивость комплексов с ди-, три-, тетра- и пентааминами (см. табл. 5.8), отметим определенный рост устойчивости комплексов с ростом

Таблица 5.10. Устойчивость ($\lg \beta_n$) комплексов некоторых металлов с диаминами

Металл		Лиганды			
		Этилендиамин	Триэтилендиамин	Тетраметилен- диамин	Пентаметилен- диамин
Ni	β_1	7,25	6,31	—	—
	β_2	13,54	10,6	—	—
	β_3	17,71	12,3	—	—
Cu	β_1	10,54	9,75	—	—
	β_2	19,6	16,9	—	—
Cd	β_1	5,45	4,50	3,6	—
	β_2	9,98	7,20	—	—
	β_3	11,74	8,0	—	—
Hg	β_1	14,3	—	17,96	17,92
	β_2	23,24	—	—	—
Ag	β_1	4,70	5,85	5,9	5,95
	β_2	7,70	—	—	—
Примечание. Константы устойчивости комплексов с этилендиамином и триметилендиамином определены при $t = 25^\circ\text{C}$, $I = 0,1$ моль/л; с тетраметилендиамином $t = 25^\circ\text{C}$, $I = 0,5$ моль/л; с пентаметилендиамином $t = 20^\circ\text{C}$, $I = 1,0$ моль/л.					

дентатности лигандов. Например, логарифмы констант устойчивости бис-этилендиаминатных и триэтилентетрааминатных комплексов металлов соответственно равны: Mn — 4,87; 4,90; Fe — 7,66; 7,76; Co — 10,8; 10,95; Ni — 13,82; 13,8; Cu — 20,04; 20,1; Zn — 10,97; 12,03; Cd — 10,21; 10,63; Hg — 23,24; 25,0*. Отметим зависимость величины этого эффекта от типа металла. Для цинка и ртути эффект оказался намного сильнее, чем для других металлов. Этим же эффектом объясняется большая устойчивость комплексов с комплексонами по сравнению с аминокислотами.

Рассмотрим влияние растворителя на величину хелатного эффекта. Экспериментальные данные по термодинамике реакции (5.47) для комплексов никеля приведены в табл. 5.11.

* К сожалению, приведенные данные получены при разных ионных силах растворов. Устойчивость этилендиаминатных комплексов определена при $I = 0,1$ моль/л, а триэтилентетрааминатных — при $I = 0,5$ моль/л.

Таблица 5.11. Логарифмы констант равновесия и термодинамические характеристики реакции (5.47) для Ni(II) в водно-органических растворах

X_2^*	$\lg K_{\text{равн}}$	$-\Delta G$ кДж/моль	$-\Delta H$ кДж/моль	$-\Delta S$ кДж/(моль · К)
ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД				
0,0	0,8	4,6	4,9	−0,3
0,1	1,1	6,3	7,3	−1,0
0,2	1,5	8,5	9,4	−0,9
0,4	1,7	9,8	—	—
0,6	2,5	14,3	4,3	10,0
0,8	2,8	16,0	6,3	9,7
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД				
0,1	1,2	6,8	3,3	3,5
0,3	1,2	6,8	1,9	4,9
0,4	1,2	6,8	1,6	5,2
0,5	1,3	7,4	0,8	6,6
0,7	1,3	7,4	0,2	7,6
0,9	1,4	8,0	0,1	7,5
ЭТАНОЛ				
0,1	1,1	6,3	10,8	−3,9
0,2	1,4	7,7	12,6	−4,1
0,3	1,7	9,7	3,5	6,2
0,4	2,0	11,4	−0,2	13,2
0,5	2,2	12,6	2,2	12,2
0,6	2,5	14,3	10,7	5,4
Примечание. X_2 — мольная доля органического растворителя; $T = 298 \text{ К}$.				

Из этих данных можно сделать такие выводы:

- величина хелатного эффекта зависит от типа растворителя. В водно-диметилацетамидных и водно-этанольных растворах хелатный эффект растет с увеличением доли органического компонента. Константы равновесия реакции (5.47) растут соответственно в 10^2 и $10^{1,4}$ раз. В водно-диметилсульфоксидных растворах величина хелатного эффекта мало зависит от состава раствора;

• зависимость теплоты и энтропии реакции (5.47) от состава раствора имеет экстремум в водно-диметилацетамидных и водно-этанольных растворах, что связано, возможно, со свойствами растворителей.

Таким образом, как устойчивость комплексов в растворах вообще, так и величина хелатного эффекта — это сложная функция тепловых и энтропийных составляющих энергии взаимодействия металлов с лигандами, металлов, лигандов и комплексов с растворителями, а также влияния последних на структуру и внутреннюю энергию растворителя.

Подробнее влияние среды на реакции комплексообразования будет рассмотрено в гл. 6.

Применение макроциклических лигандов открыло новую страницу в химии координационных соединений. Рассмотрим две особенности свойств координационных соединений с макроциклическими лигандами: макроциклический эффект и зависимость координационной способности этих лигандов от размеров координационной полости.

Макроциклический эффект, как и хелатный, отражает большую стабильность комплексов с макроциклическими лигандами по сравнению с соответствующими комплексами с монодентатными лигандами.

Макроциклический эффект обычно намного больше хелатного. Например, поражает устойчивость комплексов многих металлов с фталоцианином. Эти комплексы не разрушаются (не диссоциируют) при нагревании до 55 °С в концентрированной серной кислоте.

Другая особенность макроциклических лигандов — это большое влияние пространственного фактора (размера координационной полости) на стабильность, кинетику образования и диссоциации комплексов. Краун-эфиры — макроциклические О-лиганды — интересны тем, что образуют устойчивые комплексы с ионами щелочных металлов. На образование комплексов металлов с краун-эфирами прежде всего влияет соответствие эффективного диаметра координационной полости и диаметра иона. При оптимальном пространственном соответствии этих величин ион металла располагается в координационной полости, образуя устойчивый комплекс. Вот как изменяется устойчивость комплексов щелочных металлов с дибензо-18-краун-6 в диметилформамиде Li^+ (3,0); Na^+ (3,3); K^+ (5,6); Rb^+ (3,5); Cs^+ (3,5). В скобках приведены величины pK комплексов.

Диаметр координационной полости растет с ростом количества звеньев полиэфирного кольца (табл. 5.12).

Таблица 5.12. Размеры полостей краун-эфиров

Краун-эфир	Диаметр полостей, нм	Ионы	Диаметр ионов, нм
14-Краун-4	0,12...0,15	Li^+ , Mg^{2+}	0,12; 0,13
15-Краун-5	0,17...0,22	Na^+ , Ca^{2+}	0,19; 0,198
18-Краун-6	0,26...0,32	K^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+}	0,266; 0,27; 0,24
21-Краун-7	0,34...0,43	Cs^+	0,334
24-Краун-8	> 0,40	—	—

Хотя соответствие размеров полости и диаметра иона играет большую роль, образование комплексов зависит и от других факторов. Четырнадцати- и пятнадцатичленные краун-эфиры — это сравнительно слабые комплексообразователи. Конкуренцию образованию комплексов составляет энергия дегидратации катионов, наиболее существенная для маленьких ионов. Поэтому краун-эфиры с малыми полостями часто образуют комплексы с большими катионами, которые хотя и не могут оптимально разместиться в полости, зато легче дегидратируются. Другая особенность состоит в том, что при близких размерах наиболее устойчивый комплекс образует более легко поляризуемый катион. Например, ион бария — идеальный по размерам для образования комплекса с 18-краун-6 (см. табл. 5.12). Однако меньший по размерам ион свинца образует с этим лигандом более устойчивый комплекс. Аналогично однозарядные ионы серебра ($d = 0,252$ нм) и таллия ($d = 0,288$ нм) образуют более устойчивые комплексы с 18-краун-6 чем ион калия, который, как и таллий, геометрически идеально соответствует этому краун-эфиру. Наиболее стойкий комплекс образует таллий, который по размерам подходит больше, чем серебро.

Отметим, что для макроциклических лигандов с донорными атомами N, S, P фактор электронного строения центрального иона и лигандов является определяющим для образования комплекса, а фактор пространственного соответствия влияет меньше.

Исследование способности полимакроциклических лигандов (криптанов) образовывать комплексы с ионами металлов привело к открытию чрезвычайно устойчивых комплексов, что было определено как *криптаный эффект*. Криптанты, координационная полость которых близка к сферической, образуют с катионами соединения типа гость—хозяин (крипаты). Их устойчивость на 3...5 порядков превышает устойчивость коронатов, комплексов с макроциклическими лигандами.

Влияние состава и строения лигандов и комплексов проявляется еще в одном эффекте — *стекинг-взаимодействии*. Это название происходит от английского слова *stack* — «стопка» и означает расположение плоских комплексов один над другим. Молекулы плоских комплексов могут упаковываться в кристаллах или ассоциировать в растворах, располагаясь одна над другой за счет образования межмолекулярных связей. Два примера межмолекулярного взаимодействия молекул бис-дитиолатных комплексов переходных металлов показано на рис. 5.12. В одном примере (рис. 5.12, а) стекинг-взаимодействие обусловлено межмолекулярными связями металл—сера, а в другом — связями металл—металл (рис. 5.12, б).

Такое взаимодействие может существенно влиять на физико-химические свойства координационных соединений. Например, кристаллические бис-дитиолаты некоторых металлов со стекинг-строением имеют металлическую электропроводность, изменяющуюся в пределах $10 < \sigma < 1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

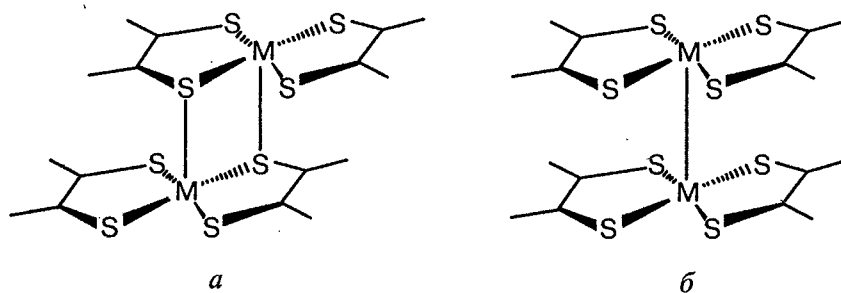
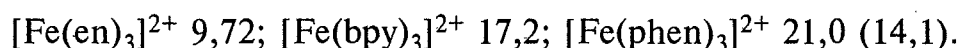
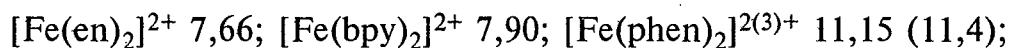
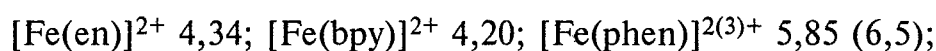
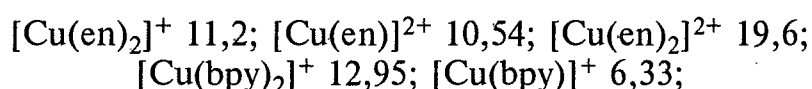


Рис. 5.12. Пространственное расположение бис-дитиолатов металлов в кристалле (вертикальными линиями обозначено стекинг-взаимодействие)

Таким образом, определяя влияние свойств металлов (центральных атомов) или лигандов на свойства комплексов в целом, можно выделить особенности групповых свойств непереходных и переходных металлов, лантаноидов или актиноидов, которые проявляются в свойствах комплексов. Также можно выделить групповые свойства разных типов лигандов, например, галогенидов и псевдогалогенидов, аммиака (алифатических аминов), гетероароматических N-лигандов типа 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина, ароматических π -лигандов и др.

Вместе с тем, комплексы — это молекулы с единой электронной оболочкой и многие их свойства обусловлены конкретной комбинацией металлов и лигандов. Эти свойства нельзя предсказать исходя из свойств только металлов или лигандов.

Приведем еще несколько примеров взаимного влияния металлов и лигандов на стабилизацию тех или других степеней окисления металлов. Рассмотрим устойчивость комплексов пар металлов Fe(II) и Fe(III), Cu(I) и Cu(II) с этилендиамином, 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином. Ниже приведены логарифмы констант устойчивости комплексов:



Сравнивая константы устойчивости этих комплексов, отметим особенности:

- этилендиамин образует с Cu(II) более устойчивые комплексы, чем с Cu(I), стабилизируя тем самым валентное состояние (II);

- 1,10-фенантролин и 2,2'-бипиридин образуют с Cu(II) сравнительно малостойкие комплексы лишь состава 1 : 1. С Cu(I) эти лиганды образуют очень устойчивые комплексы состава 1 : 2. Таким образом, эти лиганды в отличие от этилендиамина стабилизируют медь с валентным состоянием (I);

- относительная устойчивость степеней окисления пары Fe(II)/Fe(III) с этими же лигандами изменяется по-другому. Комплексы Fe(III) с аминами вообще не характерны, что, очевидно, связано со спецификой водных растворов и конкуренцией гидроксид-ионов, поскольку аминные комплексы, как правило, синтезируются в нейтральной или щелочной среде. Экспериментальные данные об устойчивости аминных комплексов Fe(III) известны лишь для сравнительно слабого основания — 1,10-фенантролина. Приведенные данные по устойчивости аминных комплексов Fe(II)/Fe(III) показывают, что устойчивость комплексов с соотношением $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 1$ и $1 : 2$ мало различаются для всех аминов в обеих степенях окисления железа. Но устойчивость комплексов Fe(II) состава FeL_3 намного больше для лигандов-азинов в сравнении с этилендиамином. Уникальность комплексов Fe(II) с 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином состоит в том, что константы устойчивости трис-соединений на 10 порядков больше констант бис-соединений. Различие устойчивости моно- и бис-соединений намного меньше. Этот факт — уникальный и яркий пример взаимного влияния лигандов на стабилизацию валентного состояния металла, обеспечивающую общую стабильность системы. Как известно, типичной является тенденция уменьшения величин последовательных ступенчатых констант устойчивости. В этом примере такая тенденция нарушается.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Охарактеризуйте реакции ступенчатого комплексообразования. Приведите примеры.
2. Напишите уравнения реакций, происходящих при растворении соответственно: AgBr в растворах KBr или AgNO_3 и HgI_2 в растворах KI или $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.
3. Какие из комплексов CoNCS^+ , $\text{Co}(\text{NCS})_2$, $\text{Co}(\text{NCS})_3^-$, $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ удастся идентифицировать в ацетонитрильных растворах?
4. Приведите примеры, когда удастся идентифицировать не все комплексы, формально соответствующие ступенчатой схеме комплексообразования.
5. Дайте определения ступенчатым и общим константам комплексообразования.
6. Охарактеризуйте общие методы определения состава комплексов в растворах.
7. Охарактеризуйте метод изомольных серий.
8. Как математически связаны ступенчатые константы комплексообразования с общими константами?
9. Как соотносятся величины последовательных ступенчатых констант устойчивости?
10. Приведите примеры химических форм комплексов, образующихся в растворах при изменении pH.
11. Что такое протонированные комплексы?
12. Что такое гидроксокомплексы? Приведите примеры гидроксокомплексов алюминия.
13. Приведите примеры реакций самосборки.
14. Как зависит устойчивость комплексов от свойств центрального атома и донорного атома?
15. Проанализируйте устойчивость комплексов с разными металлами и лигандами, используя принцип ЖМКО.
16. Как влияет строение атомов металлов и их положение в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева на устойчивость комплексов?
17. Как влияет состав, тип донорного атома и строение лигандов на устойчивость комплексов с разными металлами?
18. Приведите примеры комплексов, в которых центральный атом имеет степень окисления, не характерную для солей.
19. Дайте определение хелатному эффекту.
20. Дайте определения макроциклическому и криптатному эффектам.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 5

1. Бек М., Надьнал И. Исследование комплексообразования новейшими методами М.: Мир, 1989.
2. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах М.: Мир, 1983.
3. Электронные адреса наиболее корректных и полных электронных баз данных по константам устойчивости комплексов и компьютерных программ для их расчета по данным pH-метрии, спектрофотометрии и др.:
 - ♦ IUPAC Stability Constants (metal complexes + pK): PC databank: <http://www.acadsoft.co.uk>;
 - ♦ NIST Critical Stability Constants (metal complexes + pK), based on Martell and Smith: <http://www.nist.gov/srd/nist46.htm>;
 - ♦ Welcome to the stability constants web pages devoted to the Hyperquad suite of programs and related topics: <http://www.hyperquad.co.uk>.

6

ГЛАВА

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Реакции комплексообразования и другие реакции с участием комплексов (например, металлокомплексный катализ) могут происходить как в однофазных гомогенных, так и в двух- и трехфазных гетерогенных системах и существенно зависеть от природы растворителей. Среда может влиять не только на скорость реакций или выход продуктов, но и на направление реакций, определяя состав образующихся продуктов.

Среду, в которой происходят реакции, нельзя считать индифферентной. *Полярность* растворителя влияет на энергию основного и возбужденных состояний растворенных веществ, изменяя их оптические свойства. Состав и количество химических форм растворенного вещества также зависит от типа растворителя. Растворенные вещества сольватируются, т. е. образуют с растворителем сольваток комплексы разного состава. Некоторые полярные вещества могут диссоциировать в растворе и (или) образовывать ассоциаты. Все эти процессы влияют на реакционную способность растворенных веществ и состав продуктов реакций.

Между молекулами растворителя и растворенного вещества могут быть специфические и неспецифические взаимодействия. Например, растворение многих соединений металлов в воде может вызывать образование новых соединений — гидроксокомплексов. Этот процесс — пример специфических взаимодействий.

Неспецифические взаимодействия — это универсальные вандерваальсовы взаимодействия, слабо зависящие от состава веществ, и электростатические диполь-дипольные взаимодействия, зависящие от полярности растворителя и растворенных веществ. Полярность растворителей характеризуют диэлектрической постоянной, дипольным моментом молекул и разнообразными эмпирическими параметрами. Разработаны теоретические квантовохимические методы, обычно основанные на континуальных моделях, оценивающих изменение энергии растворенного вещества при переносе его из вакуума в среду с определенной диэлектрической постоянной.

Реакции с образованием комплексов могут происходить на межфазных границах. Это — среда, основная особенность которой — микронеоднородность. Молекулы вещества в такой среде контактируют с микроокружением, обладающим разной полярностью, способностью образовывать водородные связи, гидрофильностью (гидрофобностью) и др. Благодаря реакциям на межфазных границах удалось получить много новых соединений, наночастиц заданного состава и формы, синтезировать новые материалы.

6.1. ГОМОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Свойства растворителей как физические (температуры кипения и плавления, вязкость, плотность, диэлектрическая проницаемость и др.), так и химические (кисотно-основные свойства, сольватирующая способность) изменяются в широком диапазоне. На ход реакций влияет также концентрация реагентов. С ростом концентрации веществ изменяется их сольватация: уменьшается количество молекул растворителя, связанных с молекулами растворенного вещества, изменяется структура растворов. Вследствие уменьшения среднестатистического расстояния между молекулами (ионами) растворенного вещества с увеличением его концентрации растет вероятность образования ассоциатов. Это влияет на реакционную способность и положение равновесий реакций с участием растворенных веществ. Модифицировать свойства раствора можно не только изменением состава растворителей, но и добавлением дополнительных веществ — электролитов и неэлектролитов.

Изучение влияния электролитов на термодинамические свойства неэлектролитов и механизмы их реакций в растворах (солевые эффекты) является специальным разделом современной теории растворов, которому посвящена большая научная литература.

6.1.1. Влияние электролитов на реакции в растворах

Эффекты влияния электролитов на реакции в растворах можно приближенно разделить на две группы: *неспецифические*, обусловленные универсальными электростатическими взаимодействиями, и *специфические*, зависящие не только от заряда ионов, но и их строения.

Неспецифические эффекты рассматриваются, например, в теории Дебая—Хюккеля в виде зависимости коэффициентов активностей растворенных веществ—электролитов от ионной силы раствора.

Специфические эффекты проявляются, например, как влияние электролитов на термодинамические свойства неэлектролитов, на механизмы и скорости реакций с участием электролитов и неэлектролитов и др. Из-за разнообразия таких взаимодействий, они не описываются одним теоретическим приближением и условно объединены в разделе «Солевые эффекты».

Влияние ионной силы на реакции комплексообразования

Реакции в растворах протекают при разных значениях рН и концентраций электролитов. Если, например, исследуется реакция образования комплексов из ионов металла и лиганда



то в величину свободной энергии образования комплексов вносят вклад не только взаимодействия ионов металла и лиганда, но и, например, межионное взаимодействие в растворе между комплексообразующими ионами и фоновым электролитом. В условиях, когда образование комплекса по реакции (6.1) сопровождается существенным понижением общей концентрации ионов, значи-

тельное уменьшение межионного взаимодействия дает существенный вклад в изменение свободной энергии системы, из которого трудно выделить свободную энергию, относящуюся только к образованию комплекса. В зависимости от общей концентрации компонентов реакции эта энергия будет изменяться, а учесть это изменение из-за отсутствия соответствующей теории пока невозможно.

Таким образом, из экспериментальных данных по изменению свободной энергии раствора трудно или невозможно выделить часть энергии, характеризующую энергию образования собственно комплекса, которую можно было бы сравнить с энергией образования комплекса в газовой фазе. Поэтому реакции с участием ионов исследуются в растворах при нескольких концентрациях фоновом (постороннего) электролита, концентрация которого выбирается намного большей, чем изменение концентраций реагирующих ионов. В таких условиях экстраполяция результатов исследования равновесий на нулевую концентрацию фонового электролита дает возможность определить термодинамические параметры равновесий, не зависящие от концентрации фонового электролита.

Общую концентрацию ионов в растворах принято характеризовать *ионной силой*:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2,$$

где c_i и z_i — молярная концентрация и заряд i -го иона соответственно.

П. Дебай и Е. Хюккель (1923 г.) разработали приближенную теорию растворов электролитов, позволяющую теоретически оценить зависимость коэффициента активности иона от ионной силы. Эта теория основана на оценке электростатического взаимодействия между ионами в растворителе, рассматриваемом как непрерывная среда с определенным значением диэлектрической постоянной. Средний рациональный коэффициент активности электролита, диссоциирующего на ионы с зарядами z_1 и z_2 , описывается формулой

$$\lg f(\pm) = -\frac{Az_1z_2I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}}, \quad (6.2)$$

где $A = \sqrt{\frac{2\pi N_A}{1000}}$; a — расстояние максимального сближения взаимодействующих ионов, определяемое, как правило, эмпирически.

Для водных растворов в интервале температур 273,15...373,15 К величины A и B находятся в пределах, соответственно, 0,492...0,608 и 0,325...0,349. Эмпирические оценки параметра a показывают, что его оптимальная величина всегда больше, чем сумма радиусов свободных взаимодействующих ионов и меньше суммы радиусов гидратированных ионов.

При большом разбавлении растворов величина $BaI^{1/2} \ll 1$ (например, для 0,001М растворов 1—1-электролита, т. е. электролита, при диссоциации которого образуется один катион и один анион, эта величина равна 0,03), и формула (6.2) упрощается:

$$\lg f(\pm) = -Az_1z_2I^{1/2}. \quad (6.3)$$

Формула (6.3) определяет предельный закон Дебая—Хюккеля и применяется при исследовании очень разбавленных ($c \ll 0,001$ моль/л) растворов. Приближение (6.3) часто называют правилом *корня квадратного из ионной силы*.

В дальнейшем были предложены другие, более сложные формулы зависимости коэффициентов активности от ионной силы.

В уравнении Гуггенгейма введена дополнительная эмпирическая константа b для более точного учета межионных взаимодействий на коротких расстояниях и дополнительное слагаемое с линейной зависимостью коэффициента активности от ионной силы:

$$\lg f(\pm) = -\frac{Az_1z_2I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + bI. \quad (6.4)$$

Уравнение (6.5) более универсально:

$$\lg f(\pm) = -\frac{Az_1z_2I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} + bI. \quad (6.5)$$

Отклонения рассчитанных средних коэффициентов активности хлорида натрия по уравнению (6.5) с параметрами $a = 0,4$ нм и $b = 0,055$ л/моль от экспериментальных значений не превышают 0,02 % в диапазоне концентраций 0,001...2,0 моль/л.

Если принять, что $b = 0,16$ л/моль, отклонение рассчитанных по уравнению (6.5) от экспериментальных величин $\lg f(\pm)$ не превышает 0,5 % вплоть до концентрации 0,1 моль/л. К. Девис (1938 г.) предложил для параметра b теоретическую оценку:

$$b = 0,1z_1z_2. \quad (6.6)$$

Это приближение испытывалось в широком диапазоне величин ионной силы, от близкой к нулю до 0,5 моль/л.

Более универсальным оказалось уравнение, в котором параметр a для всех электролитов брался одинаковый, а параметр b определялся эмпирически для каждого электролита. При $a = 0,49$ нм и $T = 298,15$ К, в шкале моляльностей получаем:

$$\lg \gamma(\pm) = -\frac{0,5107z_1z_2I^{1/2}}{1 + 1,6I^{1/2}} + bI. \quad (6.7)$$

Дальнейшие попытки развития теории Дебая—Хюккеля связаны с учетом влияния сольватации на величины коэффициентов активности. Вот одно из полученных уравнений:

$$\lg \gamma(\pm) = -\frac{A|z_1z_2I^{1/2}|}{1 + BaI^{1/2}} - \frac{h}{v} \lg a_A - \lg [1 + 0,001M_{rA}(v - h)], \quad (6.8)$$

где h — число молей воды (растворителя), связанных с v молями ионов; a_A — активность растворителя; M_{rA} — молекулярная масса растворителя.

Уравнение (6.8) дает оценки коэффициентов активностей галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также иона водорода с точностью не ниже 1 % для растворов с ионной силой до 4 моль/л.

Таким образом, применяются два общих приближения.

1. При использовании уравнения (6.5) растворитель рассматривается как непрерывная среда с определенными диэлектрическими свойствами; в явном виде учитывается влияние ион-ионных взаимодействий на величину коэффициентов активности электролита. Влияние сольватации на коэффициенты активности учитывается эмпирически с помощью параметра a , характеризующего эффективную толщину сольватной оболочки;

2. Влияние растворителя на коэффициенты активности сольватированного электролита более полно учитывается в уравнении (6.8), которое дополнительно включает термодинамическую информацию (активность растворителя) и нетермодинамическую, структурную информацию (состав сольватов).

Однако из-за отсутствия структурной информации чаще применяется уравнение типа (6.5) без учета влияния сольватации в явном виде.

Солевые эффекты

Как уже отмечалось выше, влияние фоновых солей на термодинамические свойства электролитов и их реакции в растворах рассматриваются теорией Дебая—Хюккеля как неспецифические электростатические взаимодействия. Влияние концентрации электролита на положения равновесий или скорости реакций учитывается заменой в соответствующих уравнениях концентраций реагирующих частиц их активностями.

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

$$\lg y_N = k_S \cdot c_S, \quad (6.9)$$

где индексы N и S обозначают неэлектролит и электролит соответственно; c_S — концентрация электролита; k_S — коэффициент пропорциональности (высаливания), y — коэффициент активности в молярной шкале.

Если k_S имеет положительное значение, это обуславливает рост коэффициентов активности и дестабилизацию неэлектролитов в присутствии электролитов в растворе.

Уменьшение растворимости неэлектролитов, их вытеснение электролитами из водной фазы получило название *высаливание*.

Наблюдается также и обратный эффект — *всаливание*, если коэффициент пропорциональности в уравнении (6.9) имеет отрицательное значение. Это обуславливает уменьшение коэффициентов активности неэлектролитов в присутствии электролитов в растворе, их стабилизацию.

Если концентрации неэлектролитов в растворах достаточно высоки, их активности отличаются от концентраций из-за взаимодействий между молекулами неэлектролитов. В этом случае используют уравнение, учитывающее влия-

ние как неэлектролитов, так и электролитов на коэффициенты активности неэлектролитов:

$$\lg y_N = k_S \cdot c_S + k_i (S_N - S_N^0), \quad (6.10)$$

где k_i — эмпирический коэффициент, характеризующий взаимодействие между молекулами неэлектролита; S_N , S_N^0 — растворимости неэлектролита в присутствии и в отсутствие электролита соответственно.

Закономерности влияния солей на активности неэлектролитов передаются коэффициентами k_S , которые обычно располагают в ряд по величине высаливания. Вот пример такого ряда для бензола:

Соль	k_S	Соль	k_S	Соль	k_S	Соль	k_S
Na_2SO_4	0,529	KCl	0,166	NaClO_4	0,106	PhCOONa	−0,052
BaCl_2	0,334	NaBr	0,155	NaI	0,095	PhSO_3Na	−0,090
NaOH	0,256	LiCl	0,141	CsCl	0,088	Me_4NBr	−0,149
NaF	0,254	RbCl	0,140	HCl	0,048	Et_4NBr	−0,248
NaCl	0,198	KBr	0,119	CsI	−0,006	Pr_4NBr	−0,408

В целом же отметим:

- ряды высаливания сохраняются для разных неэлектролитов, за исключением нескольких перестановок;

- увеличение радиусов ионов и особенно наличие у них гидрофобных бензольных или алкильных фрагментов сдвигает k_S в сторону больших отрицательных значений.

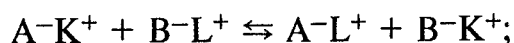
Линейная зависимость (6.10) для электролитов — четвертичных аммонийных солей с длинноцепочечными алкильными радикалами, сохраняется только при их небольших концентрациях из-за их склонности к ассоциации и образованию мицелл;

- величина k_S растет с увеличением размеров молекул неэлектролитов.

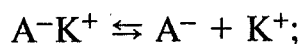
Накопленные экспериментальные данные по влиянию солей на положения равновесий и кинетику реакций свидетельствуют о наличии как специфических, так и неспецифических эффектов.

Специфические эффекты солей, по А. Лупи и Б. Чубару, обусловлены:

- ♦ льюисовыми кислотно-основными свойствами солей;
- ♦ реакциями обмена типа



- ♦ положениями равновесий реакций диссоциации реагентов

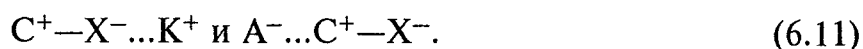


- ♦ организацией реагентов в переходном состоянии (матричные эффекты);
- ♦ специфической сольватацией солей и одновременно десольватацией реагентов (эффект осушения).

Рассмотрим солевые эффекты детальнее.

Эффекты, обусловленные льюисовыми кислотно-основными свойствами солей

Большинство веществ состоит из полярных молекул, которые для простоты обозначим двухатомным фрагментом $C^+—X^-$. Полярные молекулы взаимодействуют с ионами электролитов в растворах (K^+ , A^-), образуя ассоциаты:



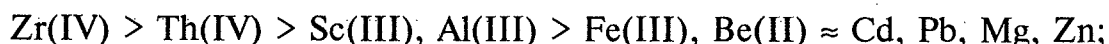
Образование ассоциатов стабилизирует полярные молекулы $C^+—X^-$ и частично увеличивает их полярность, влияя как на термодинамическую стабильность молекул, так и на их реакционную способность. Образование ассоциатов (6.11) может происходить при повышении концентрации электролитов вследствие неспецифических электростатических ион-дипольных взаимодействий. Такие взаимодействия довольно слабые и существенны лишь при достаточно больших концентрациях электролитов. Более актуальными являются специфические взаимодействия, возникающие из-за специфического сродства взаимодействующих частиц. Природа сродства может быть разной и может основываться на разных взаимодействиях:

- *специфические электростатические взаимодействия*, которые, в соответствии с принципом ЖМКО, образуют наиболее устойчивые ассоциаты при взаимодействии частиц подобной жесткости (поляризуемости). Льюисовы кислоты (акцепторы электронных пар) стабилизируют и поляризуют полярные молекулы типа $C^+—X^- \cdots K^+$, а льюисовы основания (доноры электронных пар) стабилизируют молекулы типа $A^- \cdots C^+—X^-$. Например, скорость реакций гидролиза (сольволиза) третбутилгалогенидов коррелирует с константами устойчивости моногалогенидных комплексов $MX^{(n+1)+}$ в соответствии с уравнением

$$V = k_1^0 \cdot c_{RX}^0 + k_2^0 \cdot c_{RX}^0 \cdot c_M; \\ \lg(k_2^0/k_1^0) = -0,70 + 0,84 \lg K, \quad (6.12)$$

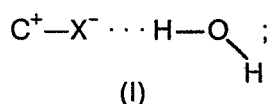
где V — скорость реакции; k_1^0 — константа скорости первого порядка, характеризующая сольволиз в отсутствие соли-катализатора; k_2 — константа, характеризующая скорость каталитической реакции; K — константа устойчивости моногалогенидного комплекса; c_{RX} , c_M — концентрации алкилгалогенида и соли соответственно.

Считают, что переходное состояние реакции (6.12) стабилизируется образованием комплексов $R^+—X^- \cdots M^{n+}$. Влияние катионов, характеризующее относительную устойчивость таких комплексов и одновременно относительную жесткость катионов как льюисовых кислот, приведено ниже:

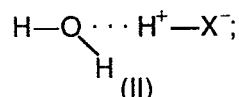


- стабилизация и поляризация связей $C^+—X^-$ может изменяться под действием *водородных связей*. Рассмотрим два варианта.

1. X^- -атом, имеющий неподеленную пару электронов (O, Cl, Br и др.), а в растворе имеются протодонорные соединения. Тогда, например, в водном растворе образуется ассоциат типа (I):



2. Атом С в соединении C^+-X^- является атомом водорода, а в растворе есть соединения, содержащие атомы с неподеленной парой электронов. Тогда, например, в водном растворе образуется ассоциат типа (II):



Специфическое влияние соли как кислоты Льюиса рассмотрим на примере реакции полярного присоединения воды к алкинам, катализируемого ионами металлов, являющимися кислотами Льюиса (рис. 6.1).

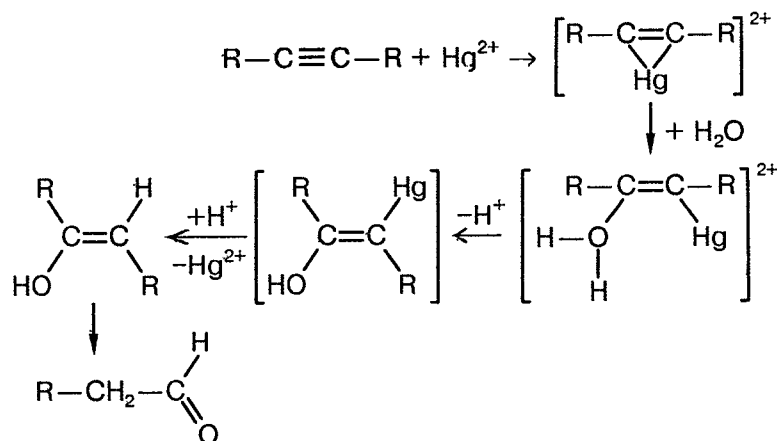
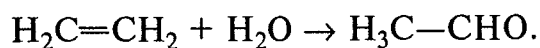


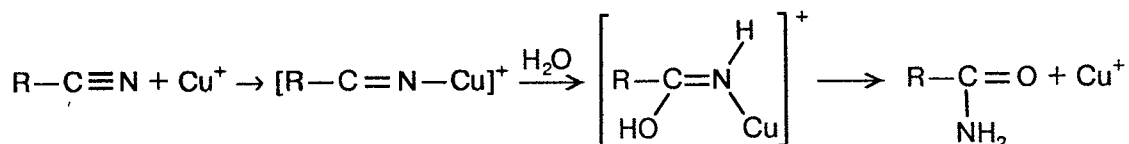
Рис. 6.1. Схема каталитического влияния иона Hg^{2+} на присоединение воды к алкинам

Соли Hg^{2+} катализируют присоединение воды к ацетилену или его производным с образованием альдегидов. Поляризующее действие иона ртути приводит к индуцированию на атомах углерода положительного заряда, благоприятствующего нуклеофильному присоединению атома кислорода молекулы воды. Подобное, но более слабое действие оказывают многие другие ионы: Pt^{2+} , Pd^{2+} , Cu^+ , Zn^{2+} .

Соли Pd^{2+} по аналогичному механизму катализируют присоединение воды к алкенам в водных растворах:



Ион Cu^+ катализирует превращение нитрилов в амиды:

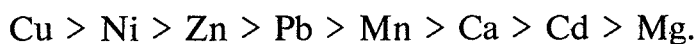


Характерным примером является катализ катионами окислительно-восстановительных реакций (см. разд. 4.5). Приведем результаты исследования влияния разных катионов на скорость реакции окисления гексацианоферрат(II)-ионов персульфат-ионами:

Катион	k° , $\text{л}^2/(\text{моль} \cdot \text{мин})$	Катион	k° , $\text{л}^2/(\text{моль} \cdot \text{мин})$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$1,8 \cdot 10^6$	Li^+	1,0
La^{3+}	$1,8 \cdot 10^5$	Cs^+	$2,0 \cdot 10$
Sr^{2+}	$8,7 \cdot 10^2$	Tl^+	$2,5 \cdot 10^2$
Mg^{2+}	$2,1 \cdot 10^2$		

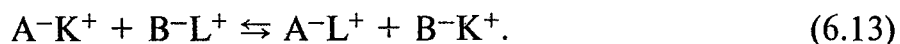
Влияние катионов объясняется стабилизацией переходного комплекса, образуемого в этой реакции многозарядными анионами SO_8^{2-} и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Приведенные данные свидетельствуют о специфическом действии катионов. Во-первых, каталитическая активность растет с ростом заряда катионов. Во-вторых, наиболее эффективными являются катионы наибольшие по размеру, являющиеся мягкими кислотами по принципу ЖМКО. Как видно из экспериментальных данных, подбор катиона может изменить скорость рассматриваемой реакции на 6 порядков.

Еще одним примером каталитического влияния ионов металлов может быть влияние катионов на электрофильное бромирование кетонов. Каталитический эффект в этих реакциях обусловлен тем, что образующийся в переходном состоянии енолят-анион стабилизируется образованием комплекса с металлом. Например, бромирование 2-карбэтоксициклопентанона при pH 2 ускоряется двухзарядными катионами металлов в следующем порядке:



Этот ряд в основном совпадает с рядом устойчивости ацетилацетонатов этих металлов.

Солевые эффекты, обусловленные реакциями обмена

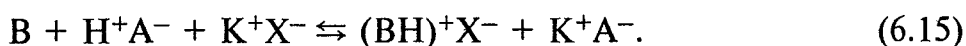


Если реагент является ионным соединением, не диссоциирующим в условиях реакции, и реагирует как одна частица (ионная пара A^-K^+), то наличие в системе другого ионного соединения (соли B^-L^+) приводит к быстрой реакции обмена (6.13). Положение равновесия реакции обмена определяется несколькими факторами. Наиболее универсальное качественное объяснение основано на рассмотренном выше принципе ЖМКО, в соответствии с которым наиболее стабильны ионные пары, образованные из ионов с подобной жесткостью (мягкостью). Повышенную стабильность таких ионных пар называют *симбиотическим эффектом*.

Если реагент A^-K^+ благодаря наличию аниона A^- действует как нуклеофил, то образование по реакции обмена соединения A^-L^+ с другим катионом может изменить реакционную способность нуклеофила. Инертная соль B^-L^+ может ускорить (ингибировать) реакции с участием ионного реагента нуклеофила A^-K^+ . Аналогичный эффект получается, если реагент A^-K^+ является электрофилом с реакционно способным катионом.

Рассмотрим два примера влияния реакции обмена типа (6.13) на химические равновесия и реакционную способность.

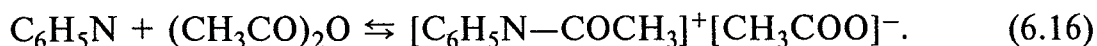
Кисотно-основные равновесия. Хорошо известен факт усиления кислотности слабых органических кислот в присутствии солей с большими катионами типа тетраалкиламмония:



Сравнивая уравнения (6.14) и (6.15), видим, что обмен катионов H^+ и K^+ и образование достаточно устойчивого ионного ассоциата K^+A^- сдвинет равновесие (6.15) вправо.

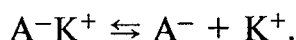
Таким образом, введение в реакционную смесь соли K^+X^- увеличивает активность иона водорода.

Ацилирование оснований. В смеси пиридина с уксусным ангидридом устанавливается равновесие, описываемое уравнением



Добавление в эту смесь соли (например, NaClO_4) приводит к ионному обмену с образованием ионных пар $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{COCH}_3]^+\text{ClO}_4^-$ и $\text{Na}^+[\text{CH}_3\text{COO}]^-$, что понижает вероятность обратной реакции и сдвигает равновесие (6.16) почти полностью вправо.

Солевые эффекты, обусловленные состоянием равновесия диссоциации реагентов



Если реагенты являются электролитами, они могут частично или полностью диссоциировать в условиях проведения реакции. Реакционные способности свободных ионов и ионной пары могут существенно различаться. Поэтому, влияя на степень диссоциации реагентов, можно влиять как на скорость, так и на равновесия реакций. Например, если реакция проводится в апротонном растворителе (ацетон, ацетонитрил, диметилсульфоксид и др.), зависимость степени диссоциации реагента-электролита от размера катионов характеризуется таким рядом: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ \ll \text{R}_4\text{N}^+$. Добавление к раствору реагента соли, во-первых, обуславливает протекание реакции обмена [см. уравнение (6.13)], и, во-вторых, добавление избытка соли с одноименным ионом уменьшает диссоциацию реагента. Таким образом, выбирая соль нужного состава (с необходимым размером катиона или аниона) и подбирая ее концентрацию, можно изменять коэффициент активности активной частицы (катиона или аниона) реагента в широком диапазоне, влияя тем самым на скорость и положения равновесий реакций.

Солевые эффекты, связанные со структурированием реагентов в переходном состоянии (матричные эффекты)

Эти эффекты уже обсуждались в гл. 2 (темплатный синтез). Приведем еще один пример — синтез 12-краун-4 в присутствии ионов Li^+ (рис. 6.2).

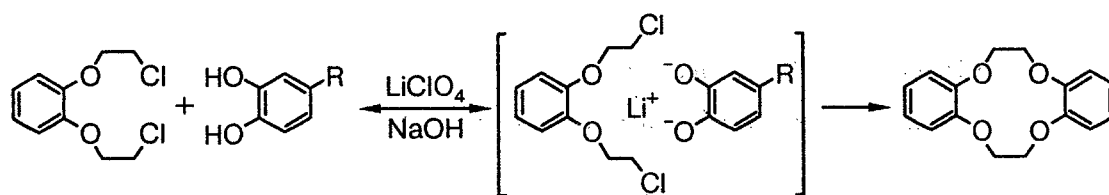


Рис. 6.2. Схема синтеза краун-эфира с использованием матричного эффекта (в квадратных скобках показан промежуточный комплекс)

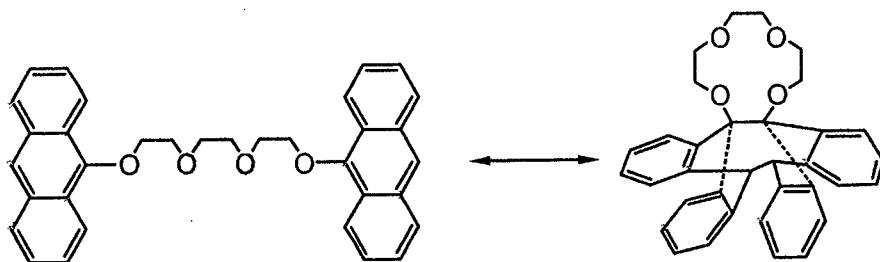


Рис. 6.3. Равновесие между циклической и нециклической формами полиэфира в растворе

Ион лития организует нужное пространственное расположение реагентов в промежуточном комплексе, снижая энтропию активации реакции, что иллюстрирует *кинетический матричный эффект*. Вместе с тем, образование стабильных комплексов с макроциклами стабилизирует последние, сдвигая равновесие в сторону образования макроцикла. В частности, было показано, что в присутствии LiClO_4 равновесие (рис. 6.3) полностью сдвигается в сторону образования циклического соединения, тогда как в отсутствие соли лития равновесие сдвинуто в сторону образования линейного соединения. Это иллюстрирует *термодинамический матричный эффект*.

Солевые эффекты, одновременно связанные со специфической сольватацией солей и десольватацией реагентов (эффект осушения, гидрофобные взаимодействия)

Активность растворенных соединений и ионов зависит от их сольватации и уменьшается с ростом количества молекул растворителя в сольватной оболочке. Например, активность протона в ряду гидратов $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{H}_5\text{O}_2^+ > \text{H}_7\text{O}_3^+$ уменьшается. Если в растворе содержится несколько веществ, каждое из них, сольватируясь, связывает определенное количество молекул растворителя и уменьшает таким образом активность последнего.

Соли, как электролиты, хорошо сольватируются полярными растворителями, в частности, водой. Поэтому соли широко применяются для направленного изменения активностей растворенных веществ в полярных растворителях. Коэффициенты высаливания уменьшаются по абсолютной величине с ростом радиусов ионов, с уменьшением их энергии гидратации. При переходе к большим ионам изменяется знак коэффициента высаливания.

Один из видов взаимодействий в растворах, влияющих на образование ассоциатов, — это *гидрофобные взаимодействия*. Эти взаимодействия существенно влияют на структурообразование амфифильных веществ в водных растворах. Гидрофобные взаимодействия приводят к образованию ассоциатов и мицелл в водных растворах таких биполярных веществ, как длинноцепочечные карбоновые кислоты и четвертичные аммониевые основания.

6.1.2. Влияние растворителей на реакции комплексообразования

Из приведенных выше примеров видно, что состав среды, в которой происходят реакции, существенно влияет как на состав образующихся продуктов и их выход, так и на скорость их образования. Несмотря на большие усилия,

затраченные на создание молекулярной теории растворов, пока не создана теория, которая бы количественно связывала состав растворителя и раствора вообще с термодинамическими и кинетическими параметрами реакций в растворах. Разработаны лишь качественные теоретические приближения, касающиеся свойств отдельных типов растворов и реакций.

Простейшая теоретическая модель растворов — это *континуальная модель*, в которой растворитель рассматривается как сплошная среда с определенными диэлектрическими свойствами, диэлектрической постоянной.

В более сложных моделях учитывают взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества. Популярным сегодня является *статистическое моделирование* строения и термодинамических свойств растворов методами *молекулярной динамики* и *Монте—Карло*. В этих методах из-за больших объемов вычислений используют упрощенные потенциальные функции межмолекулярных взаимодействий. Сегодня накоплен большой объем информации о строении и свойствах чистых жидкостей и растворов, полученный этими методами.

Экспериментальное исследование структуры растворов и, в первую очередь, структуры сольватов также дало много принципиальных результатов. Данные, полученные методами малоуглового рассеивания нейтронов и рентгеновских лучей, а также методами рентгеновской спектроскопии (EXAFS, XANES) дают уникальную информацию о структуре сольваток комплексов и химических формах элементов в растворах.

Рассмотрим основные понятия, связанные со свойствами растворителей и их влиянием на свойства растворенных веществ.

Межмолекулярные взаимодействия в растворах условно делят на *специфические* и *неспецифические*. Неспецифические (универсальные) межмолекулярные взаимодействия — это дальнотечствующие электростатические ион-дипольные и диполь-дипольные ориентационные и индукционные взаимодействия, а также близкотечствующие дисперсионные взаимодействия. Специфические взаимодействия проявляются на коротких расстояниях, характеризуются насыщаемостью и направленностью. Важнейшие виды специфических взаимодействий обусловлены образованием *водородных* и *донорно-акцепторных связей*. Как известно, для образования водородных связей одна из молекул должна иметь полярную связь $X-H$, где $X = N, O, S$, а другая — полярную связь $R-Y$ ($Y = N, O, S, Cl$ и др.), содержащую атом с неподеленной электронной парой. При таких условиях может образоваться водородная связь $X-H \cdots Y-R$. Энергия образования ассоциатов за счет водородной связи обычно изменяется в интервале 20...40 кДж/моль. Донорно-акцепторная связь возникает также при взаимодействии молекул лишь определенного состава. Молекула-акцептор должна иметь свободную орбиталь с достаточно низкой энергией, а донор — заполненную молекулярную орбиталь с энергией, близкой к энергии вакантной молекулярной орбитали акцептора. Часто донорными свойствами обладают молекулы, содержащие атомы с неподеленными парами электронов.

Свойства и классификация растворителей

Широкое использование растворов в современных технологиях ставит задачу дизайна растворов с заданными свойствами. Поиск растворов оптимального состава — трудная теоретическая проблема.

Наиболее широко в химии используют сегодня эмпирические зависимости между типом растворителя, составом растворов и их свойствами. Рассмотрим свойства растворителей, используемые как классификационные эмпирические параметры в корреляционных зависимостях свойств растворителей от этих параметров:

Свойство	Признак
Ассоциированность	Параметр растворимости Гильдебранда — δ , (Дж/см ³) ^{1/2} <i>Параметры физических свойств:</i> диэлектрическая постоянная — ϵ ; дипольный момент — μ , Дб; молярная рефракция — R
Полярность	<i>Спектроскопические (сольватохромные) шкалы:</i> число Косовера — Z , Дж/моль; число Димрота—Райхардта — E_T , Дж/моль; число Димрота—Райхардта — E_T^N
Протонодонорность, протоноакцепторность	Кислотность — pK основность — pK_a
Донорно-акцепторные свойства	<i>Льюисова основность:</i> донорные числа Гутмана — д. ч. $SbCl_5$, Дж/моль; нормализованные донорные числа Гутмана—Маркуса — д. ч. " <i>Льюисова кислотность:</i> акцепторные числа Гутмана — а. ч. (химический сдвиг ^{31}P в соединении $Et_3PO \cdot Solv$ по сравнению с $Et_3PO \cdot SbCl_5$), м. д.

Охарактеризуем каждый из приведенных классификационных признаков.

Ассоциированность. Величина энергии межмолекулярных взаимодействий — это важная характеристика растворителя, часто определяющая растворимость в нем разных веществ и свойства растворов в целом. Например, наличие сильных водородных связей между молекулами воды обуславливает *гидрофобные взаимодействия* и структурирование водных растворов амфифильных веществ. Количественной мерой ассоциированности растворителя может быть *параметр растворимости Гильдебранда* [МПа^{1/2} или (Дж/см³)^{1/2}]:

$$\delta = \sqrt{(\Delta E_{\text{исп}} - RT)/V},$$

где $\Delta E_{\text{исп}}$ — теплота испарения; V — молярный объем.

Растворитель тем лучше растворяет вещество, чем ближе величины их параметров δ . Однако это утверждение относится лишь к тем случаям, когда растворитель и растворяемое вещество являются химически подобными — понятие, не имеющее четкого определения.

Полярность. По этому признаку растворители делят на *полярные и неполярные*. Используются также термины *сильнополярный* и *малополярный*. Полярным растворителям свойственны большая величина диэлектрической постоянной, большие дипольные моменты его молекул. В полярных растворителях хорошо диссоциируют электролиты. Однако пока не удалось создать единой шкалы полярности растворителей.

Рассмотрим один из примеров, показывающий трудности интерпретации взаимосвязи полярности растворителя с его сольватационными свойствами. Дипольный момент молекулы является векторной суммой произведений зарядов атомов на их радиус-векторы в выбранной системе координат. Локальные дипольные моменты полярных функциональных групп в молекулах могут частично или полностью компенсироваться и давать маленькое или нулевое значение величины дипольного момента. Например, дипольные моменты μ бромбензола и трех изомерных дибромбензолов *орто*-, *мета*- и *пара*- соответственно равны, Дб: 1,77; 2,0; 1,5; 0. Диэлектрические постоянные этих веществ в такой же последовательности равны: 5,39(25), 7,50(20), 4,74(23), 2,57(95), в скобках приведена температура, °С. В соответствии с величиной дипольного момента *п*-дибромбензол — неполярное вещество. Диэлектрическая постоянная также, как видно из приведенных данных, зависит от расположения локальных полярных групп в молекулах и изменяется аналогично дипольному моменту. Несимбатность изменения диэлектрической постоянной (молекулярного дипольного момента) и количества полярных функциональных групп в молекуле растворителя ограничивает использование этих параметров для характеристики полярности растворителей.

Лучшим доказательством отсутствия сегодня однозначной количественной характеристики полярности растворителей является наличие более 30 опубликованных эмпирических параметров полярности. Эмпирические шкалы полярности растворителей основаны на свойствах раствора, а не растворителя. Они отражают все взаимодействия, существующие в растворах. Разнообразие специфических взаимодействий в системах растворенное вещество—растворитель порождает расхождения в оценке полярности растворителя при использовании разных шкал полярности. Вместе с тем, слабость специфических взаимодействий в сравнении с неспецифическими обуславливает взаимную корреляцию параметров полярности, определенных по разным свойствам.

Протонодонорность, протоноакцепторность. Растворители, имеющие протонодонорные (протоноакцепторные) свойства, широко используются в технологиях. Образование водородных связей определяет многие свойства растворов. Поэтому протонодонорность (протоноакцепторность) является химическим признаком, всегда учитываемым для характеристики свойств растворителей.

По опыту многолетних исследований физических характеристик растворителей наиболее часто используют сдвиги спектральных линий (полос) в электронных спектрах поглощения и люминесценции и химические сдвиги на разных ядрах в спектрах ЯМР. Для спектральных измерений свойств растворителей используют специально подобранные вещества — зонды.

Растворители также классифицируют по химическим свойствам, из которых используют:

- изменение констант равновесий изомерных превращений, в том числе кето-енольных и конформационных равновесий;
- изменение скоростей реакций, например, сольволиза;
- изменение теплот или констант равновесий реакций взаимодействия растворителя со специально подобранными веществами — зондами. Такой метод используется для измерения льюисовой основности растворителей по теплоте реакции с выбранным стандартным веществом — льюисовой кислотой.

Таким образом, если в изучаемых растворах главными являются неспецифические (универсальные) взаимодействия, для классификации растворителей можно использовать их физические свойства, например, диэлектрическую постоянную. Если же в растворах главными являются специфические взаимодействия, ни одно из свойств растворителей не может в полной мере коррелировать с разнообразными свойствами растворов.

Частичным решением проблемы классификации и направленного выбора растворителей является создание эмпирических шкал, количественно характеризующих влияние растворителей на определенную достаточно узкую группу свойств растворов. Разработаны шкалы растворителей по величинам lyonsoвой кислотности и lyonsoвой основности, протонодонорной и протонакцепторной способности. Одной из наиболее популярных является шкала полярности растворителей, построенная по величинам сольватохромного эффекта.

Охарактеризуем наиболее распространенные шкалы полярности растворителей.

Шкалы, основанные на эффекте сольватохромии. Если растворенное вещество сольватируется лишь за счет межмолекулярных взаимодействий, т. е. не образует ковалентные связи с растворителем, и не диссоциирует, то влияние растворителя на положение спектральных полос в электронных спектрах поглощения (флуоресценции) растворенного вещества характеризуется относительной стабилизацией основного и нижайшего возбужденного состояний последнего (рис. 6.4).

Если при растворении в веществе стабилизация возбужденного состояния больше, чем основного ($\Delta^* > \Delta^0$), то $h\nu > h\nu^S$, и полоса поглощения (флуоресценции) растворенного вещества сдвигается в ИК-сторону спектра, реализуется bathochromный сдвиг (рис. 6.4, а). В противном случае, когда ($\Delta^* < \Delta^0$) и $h\nu < h\nu^S$ (рис. 6.4, б), спектральные полосы при растворении вещества сдвигаются в ультрафиолетовую сторону спектра, реализуется гипсохромный сдвиг.

Шкалу полярности растворителей по величине сольватохромного эффекта строят так: выбирают окрашенное вещество (зонд), которое бы не вступало в химические взаимодействия с растворителями, и измеряют положения максимумов выбранной спектральной полосы поглощения вещества в разных растворителях. По величинам сдвигов строят ряды относительной полярности исследованных растворителей.

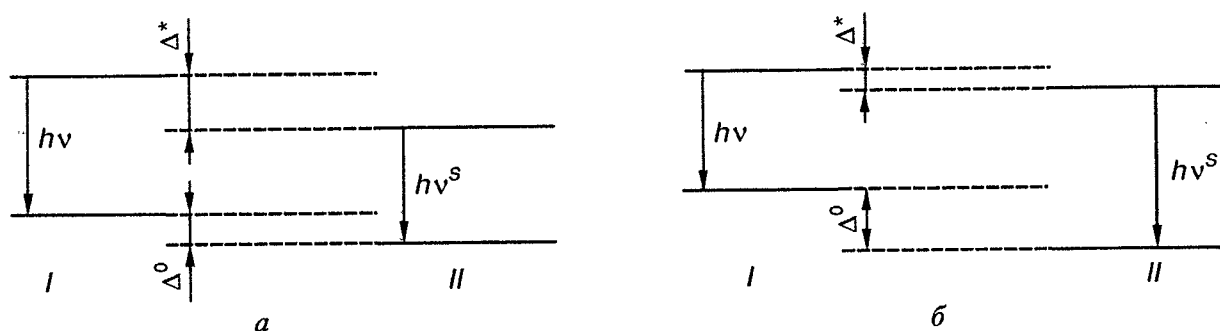
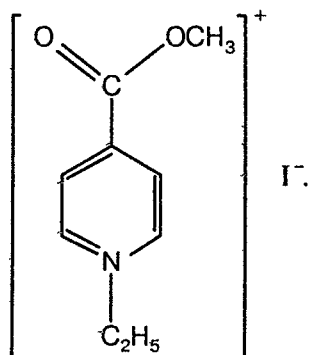


Рис. 6.4. Диаграммы энергетических уровней свободных и сольватированных молекул: а — $\Delta^* > \Delta^0$; б — $\Delta^* < \Delta^0$ (Δ^* , Δ^0 — изменения энергий, соответственно, возбужденного и основного состояний растворенного вещества; $h\nu$, $h\nu^S$ — величины квантов света, поглощаемого (излучаемого) свободным и растворенным веществом)

Разные сольватохромные шкалы отличаются выбранным зондом. Охарактеризуем три наиболее популярные сольватохромные шкалы.

Шкала Косовера (Kosower) строится по величине параметра Z — энергии электронного возбуждения 1-этил-4-метоксикарбонилпиридинийиодида:



Окраска этого соединения обусловлена полосой переноса заряда:

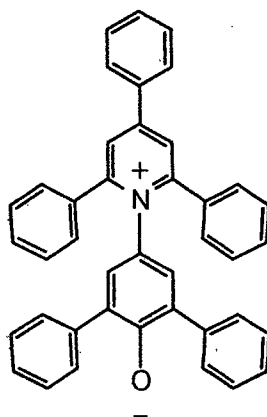
$$Z = h\nu N_A = 2,859 \cdot 10^{-3} \nu \text{ [ккал/моль]}; \quad (6.17)$$

$$Z = 1,196 \cdot 10^{-2} \nu \text{ [кДж/моль]}, \quad (6.18)$$

где ν — волновое число, см^{-1} .

Ограничения этого параметра связаны с диссоциацией зонда-соли в сильнополярных растворителях с соответствующим изменением спектра. Поэтому для некоторых растворителей, в частности, воды, величину параметра Z находят экстраполяцией.

Шкала Димрота—Райхардта также строится по величине параметра E_T — энергии электронного возбуждения N-феноксипиридиниевого бетаина:



Параметр E_T рассчитывается по уравнениям (6.17), (6.18).

Используют также безразмерный параметр E_T^N :

$$\begin{aligned} E_T^N &= [E_T(\text{Solv}) - E_T(\text{TMC})] / [E_T(\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{TMC})] = \\ &= [E_T(\text{Solv}) - 30,7] / 32,4. \end{aligned} \quad (6.19)$$

Стандартными растворителями с экстремальными полярностями в уравнении (6.19) выбраны вода и тетраметилсилан (ТМС). Параметр E_T изменяется от 0 (в наименее полярном растворителе, тетраметилсилане) до 1 (в наиболее полярном растворителе, воде). Ограничения применения этого параметра заключены в невозможности его определения в кислотных средах, протонирующих краситель-зонд и изменяющих поэтому его спектр.

Шкала льюисовой основности растворителей. К этому типу относятся шкалы, построенные по теплотам реакций взаимодействия выбранного соединения-зонда с растворителями.

Наиболее распространенными параметрами этого типа являются предложенные В. Гутманом донорные числа (д. ч.). Как соединение-зонд предложен пентахлорид сурьмы. Величина донорного числа — это теплота реакции взаимодействия $SbCl_3$ с молекулами растворителя в разбавленных растворах в 1,2-дихлорэтане, взятая с обратным знаком; изменяется в интервале от 2,7 ккал/моль (для нитрометана, слабого льюисового основания) до 38,8 ккал/моль (для гексаметилфосфортриамида), сильного льюисового основания). Предложен также безразмерный параметр д. ч.^н, определяющийся так:

$$\text{д. ч.}^{\text{н}} = \text{д. ч.} / 38,8. \quad (6.20)$$

Предельными величинами этого параметра являются 0 и 1 соответственно для теплот реакций $SbCl_3$ с 1,2-дихлорэтаном и гексаметилфосфортриамидом.

Влияние растворителей на равновесия реакций комплексообразования в растворах

Количественной мерой влияния растворителя на реакцию может быть разность термодинамических величин в растворе и газовой фазе.

Сравним кислотно-основные свойства некоторых соединений в водных растворах с их сродством к протону, измеренным в газовой фазе (табл. 6.1).

Таблица 6.1. Основность в водном растворе и теплота реакции протонирования в газовой фазе ряда аминов

Основание	pK_a	ΔH° , кДж/моль	Основание	pK_a	ΔH° , кДж/моль
Анилин	4,58	903,3	$MeNH_2$	10,62	913,8
Пиридин	5,23	943,9	Me_2NH	10,77	941,0
Аммиак	9,27	866,1	Me_3N	9,80	958,5

Из приведенных данных видно, что относительное сродство к протону в ряду оснований в газовой и водной фазах не совпадает. Аммиак, в отличие от пиридина и анилина, в водном растворе является сильным основанием. В газовой фазе, наоборот, аммиак имеет наименьшее сродство к протону. Поскольку сродство оснований к протону в газовой фазе начали интенсивно изучать лишь в 70-е годы, порядок расположения оснований в ряду по величине pK считался в определенной мере абсолютным. Не учитывалось, однако, что этот порядок специфичен именно для водного раствора. Это обстоятельство привело к не-

правильным теоретическим объяснениям. Например, рост основности алкилпроизводных аммиака с увеличением количества замещенных углеводородными радикалами атомов водорода связывали с индуктивным эффектом алкильных радикалов, т. е. лишь со свойствами изолированных молекул. Аналогично, большую основность аммиака по сравнению с анилином и пиридином (см. табл. 6.1) в водных растворах объясняли электронными эффектами (оттягиванием электронной плотности с атома азота ароматической системой), а не спецификой влияния воды как растворителя.

Результаты, полученные измерением сродства оснований к протону в газовой фазе, опровергли приведенные «теоретические» объяснения, вошедшие, однако, во все учебники.

Рассмотрим влияние растворителей на реакции комплексообразования. Величины ступенчатых констант устойчивости некоторых галогенидных комплексов кадмия(II) в воде и диметилсульфоксиде, по данным Арланда, приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2. Ступенчатые константы устойчивости K_n некоторых галогенидных комплексов кадмия

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

Отметим две особенности.

Во-первых, в водных растворах устойчивость комплексов растет от хлора к иоду, а в диметилсульфоксидных растворах — в обратном направлении. Этот эффект объясняют изменением вклада энергии сольватации анионов, которая больше в водных растворах. Энергия гидратации анионов растет от брома к хлору, что и определяет изменение констант устойчивости в водных растворах.

Во-вторых, в обоих растворителях наблюдаются существенные отклонения ступенчатых констант от их статистического значения. Присоединение первого и третьего лигандов, т. е. образование комплексов $[\text{CdLSolv}_x]^+$ и $[\text{CdL}_3\text{Solv}_z]^-$, оказывается наиболее энергетически выгодным. Такое изменение ступенчатых констант устойчивости связывают с изменением координационного числа. При малых концентрациях лигандов в обоих растворах существуют октаэдрические гексасольватоккомплексы $[\text{CdSolv}_6]^{2+}$. При избытке лигандов образуются тетраэдрические комплексы $[\text{CdL}_4]^{2-}$. Отмеченные особенности изменения величин последовательных ступенчатых констант обусловлены изменением координационного полиэдра с ростом количества присоединенных галогенид-ионов. Присоединение второго галогенид-иона приводит к превращению октаэдра в тетраэдр, что и влияет на рост величины K_3 (см. табл. 6.2). Подобные эффекты

являются правилом, а не исключением, хотя в неводных растворах они проявляются четче.

Таблица 6.3. Составы комплексов (соотношения М : L), определенные в воде и некоторых неводных растворах

Центральный атом	Растворитель	Лиганды			
		Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NCS ⁻
Co ²⁺	Триметилфосфат	2, 3, 4	1, 2, 3, 4	2, 4	1, 3, 4
	Ацетонитрил	2, 3, 4	1, 2, 3, 4	2, 3	1, 3, 4
	Вода	1	1, 2	—	1, 2
Ni ²⁺	Триметилфосфат	2, 3, 4	2, 4	—	4, 6
	Ацетонитрил	2, 3, 4	1, 2, 3, 4	1, 2, 3, 4	2, 4
	Вода	1	1	—	1, 2, 3
Fe ³⁺	Триметилфосфат	2, 3, 4	—	—	—
	Ацетонитрил	1, 3, 4	—	—	—
	Вода	1, 2, 3	—	—	1, 2, 3, 4, 5, 6
Cr ³⁺	Триметилфосфат	1, 3, 4	—	—	—
	Ацетонитрил	2, 3, 4, 6	—	—	—
	Вода	1	—	—	1, 2

Примечание. Для водных растворов приведены составы комплексов, для которых определены константы устойчивости.

Результаты исследований комплексообразования в некоторых неводных растворах приведены в табл. 6.3. Как видим, растворитель может существенно влиять на относительную устойчивость комплексов с разным соотношением М : L за счет как конкурентной сольватации, так и стабилизации определенных координационных полиэдров (разных в разных растворителях).

Таким образом, растворитель радикально влияет на равновесия химических реакций, изменяя выход продуктов и их состав.

Подобные результаты стимулировали фундаментальные многоплановые исследования влияния растворителей на состояние химических равновесий.

Термодинамические функции переноса электролитов с одного растворителя в другой

Термодинамические функции переноса, характеризующие влияние растворителя (состава раствора) на химические реакции можно вычислить из данных по температурным зависимостям теплот растворения всех компонентов реакций и константам равновесий в исследуемых растворителях. При использова-

нии разных концентрационных шкал для расчета разности стандартных химических потенциалов веществ в разных растворителях учитывают соотношения

$$\begin{aligned}\mu_c^\circ &= \mu_N^\circ - \nu RT \ln(10^3 \rho / M_r); \\ \mu_m^\circ &= \mu_N^\circ - \nu RT \ln(10^3 \rho / M_r),\end{aligned}\quad (6.21)$$

где μ_c° , μ_m° , μ_N° — стандартные химические потенциалы в молярной и моляльной шкалах и шкале мольных долей соответственно; ν — количество молей ионов, образующихся из одного моля электролита; M_r — молекулярная масса; ρ — плотность растворителя.

Использование *рациональной шкалы* (шкалы мольных долей) имеет преимущества, поскольку химический потенциал в этом случае, например, для бинарных растворителей, не зависит от соотношения числа молей двух сравниваемых растворителей.

Изменение стандартной энергии Гиббса при переносе соединения из одного растворителя в другой равно разности химических потенциалов:

$$\Delta G_{N \text{ пер}}^\circ(A \rightarrow B) = \mu_N^\circ(B) - \mu_N^\circ(A), \quad (6.22)$$

где $\mu_N^\circ(A)$, $\mu_N^\circ(B)$ — стандартные химические потенциалы веществ в шкале мольных долей в растворителях А и В соответственно.

При исследованиях изменения энергии Гиббса переноса электролитов из одного растворителя в другой существует дополнительное осложнение, связанное с определением термодинамических характеристик переноса отдельных ионов. Для учета части свободной энергии, соответствующей отдельным ионам, используют нетермодинамические соотношения, в частности, шкалы разделения изменения термодинамической величины на вклады отдельных ионов:

- 1) шкала CsI, $\Delta H_{\text{пер}}^\circ(\text{Cs}^+) = \Delta H_{\text{пер}}^\circ(\text{I}^-)$;
- 2) шкала $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ [\text{Ph}_4\text{B}]^-$, $\Delta H_{\text{пер}}^\circ([\text{Ph}_4\text{P}]^+) = \Delta H_{\text{пер}}^\circ([\text{Ph}_4\text{B}]^-)$;
- 3) шкала $[\text{Ph}_4\text{As}]^+ [\text{Ph}_4\text{B}]^-$ переноса веществ из воды в другой растворитель, $\Delta G_{\text{пер}}^\circ([\text{Ph}_4\text{As}]^+) = \Delta G_{\text{пер}}^\circ([\text{Ph}_4\text{B}]^-)$;
- 4) шкала $[(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_3(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Ph}_4\text{B}]$ переноса веществ из воды в другой растворитель, $\Delta G_{\text{пер}}^\circ\left(\left[(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_3(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}\right]^+\right) = \Delta G_{\text{пер}}^\circ([\text{Ph}_4\text{B}]^-)$.

Для оценки изменений термодинамических функций переноса ионов и нейтральных веществ используют также реперные пары соединений:

- 1) шкала феррициний—ферроцен, переноса вещества из воды в другой растворитель, $\Delta G_{\text{пер}}^\circ\left([\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\right]^+\right) = \Delta G_{\text{пер}}^\circ([\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2])$;
- 2) шкала катион бис(дифенил)хром/бис(дифенил)хром, $\Delta G_{\text{пер}}^\circ\left([\text{Cr}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2\right]^+\right) = \Delta G_{\text{пер}}^\circ([\text{Cr}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2])$.

Международная комиссия IUPAC обобщила результаты исследований по термодинамическим функциям переноса отдельных ионов из воды в неводные и смешанные растворители. Рекомендованные к использованию в расчетах величины свободных энергий переноса ионов из воды в разные растворители приведены в табл. 6.4.

Таблица 6.4. Рекомендованные IUPAC свободные энергии переноса ионов из воды в разные растворители

Ион	$\Delta G_{\text{пер}}^{\circ}$, кДж/моль				
	MeOH	Me ₂ CO	dmf	dmsO	MeCN
H ⁺	10,4	—	−18,0	−19,4	46,4
Li ⁺	4,4	—	−10,0	−15,0	25,0
Na ⁺	8,2	—	−9,6	−13,4	15,1
K ⁺	9,6	4,0	−10,3	−13,0	8,1
Rb ⁺	9,6	4,0	−9,7	−10,4	6,3
Cs ⁺	8,9	4,0	−10,8	−13,0	6,0
Ag ⁺	6,6	9,0	−20,8	−34,8	−23,2
Bu ₄ N ⁺	−21,0	—	−29,0	—	−31,0
Ph ₄ As ⁺	−24,4	−32,0	−38,5	−37,4	−32,8
F [−]	16,0	—	51,0	—	71,0
Cl [−]	13,2	57,0	48,3	40,3	42,1
Br [−]	11,1	42,0	36,2	27,4	31,3
I [−]	7,3	25,0	20,4	10,4	16,8
I ₃ [−]	−12,6	—	−27,0	−41,0	−15,0
CN [−]	8,6	48,0	40,0	35,0	35,0
SCN [−]	5,6	—	18,4	9,7	14,4
ClO ₄ [−]	6,1	—	4,0	—	2,0
CH ₃ COO [−]	16,0	—	66,0	50,0	61,0
BPh ₄ [−]	−24,1	−32,0	−38,5	−37,4	−32,8

Примечание. Молярная шкала, $t = 25^{\circ}\text{C}$; реперный электролит — тетрафенилборат тетрафениларсония.

Рассмотрим примеры влияния растворителей и солевого фона на термодинамические характеристики реакций протонирования аминов и комплексообразования Ni(II) с аминами по данным исследований, проведенных в лаборатории профессора Г.А. Крестова.

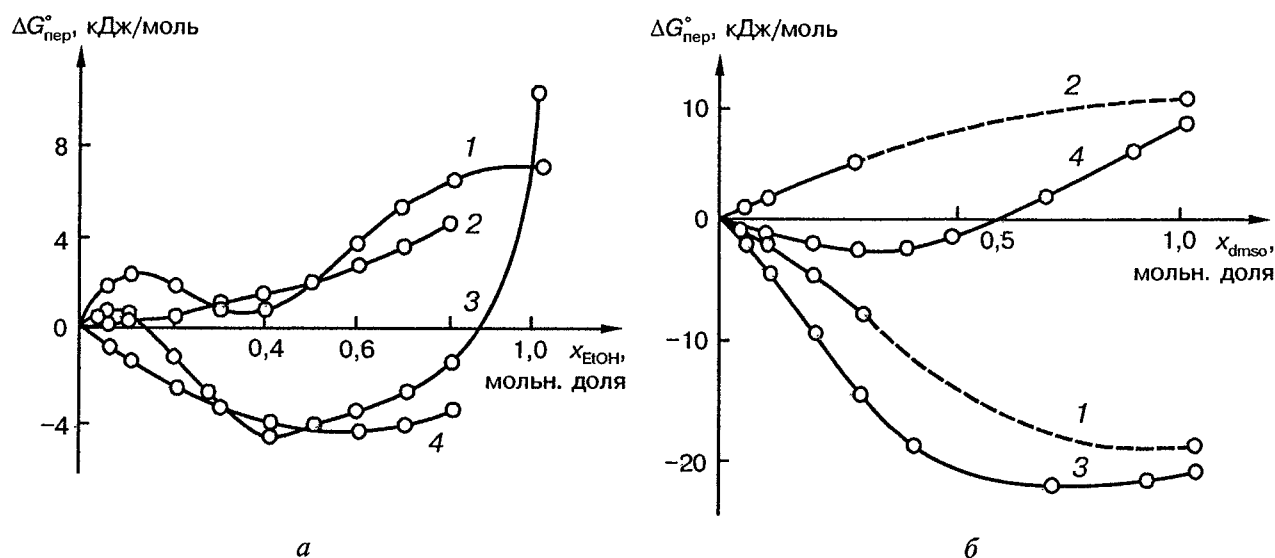


Рис. 6.5. Влияние концентрации этанола (а) или диметилсульфоксида (б) на реакцию протонирования аммиака:

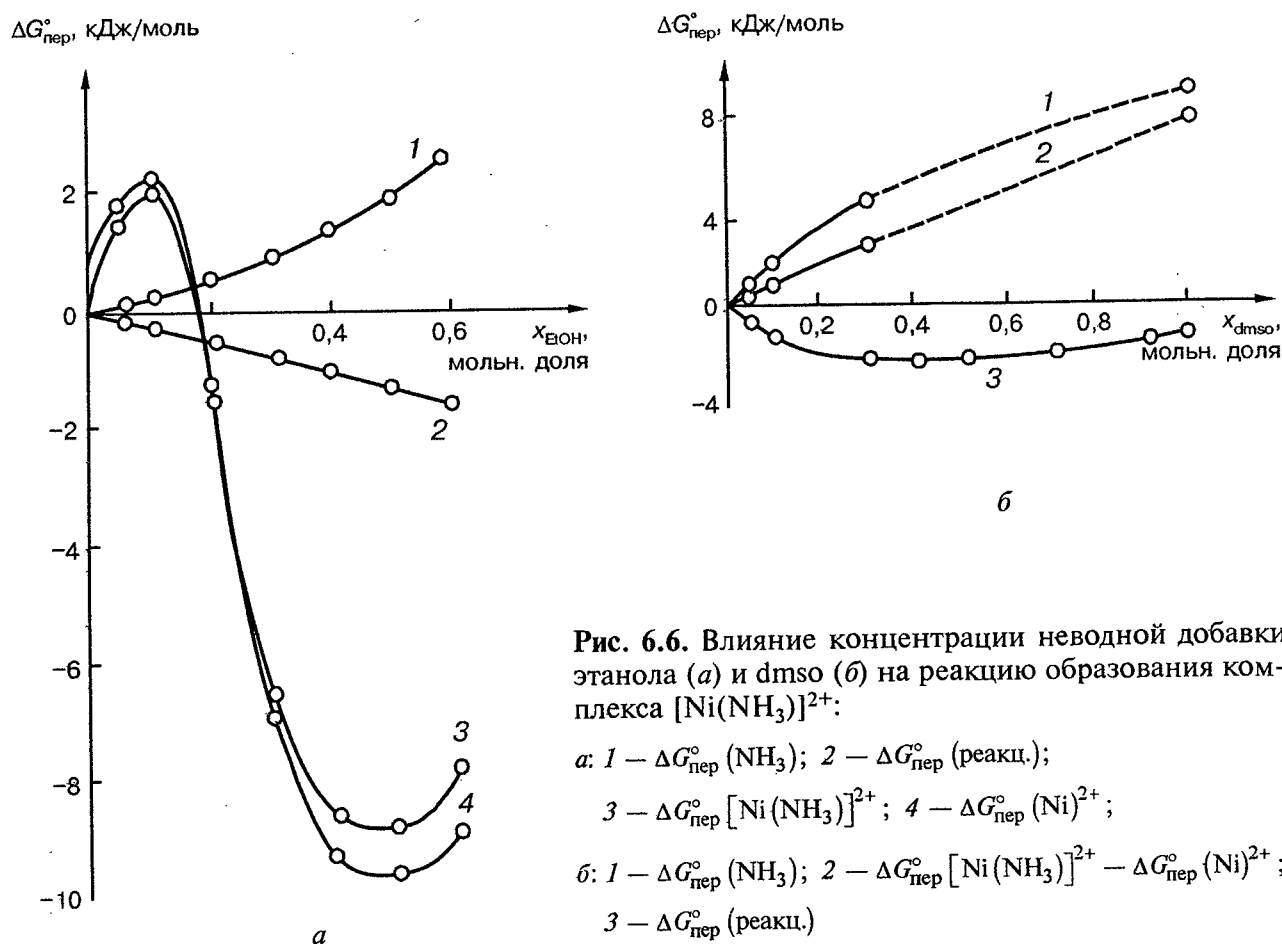
1 — $\Delta G^\circ_{\text{пер}}(\text{NH}_4^+)$; 2 — $\Delta G^\circ_{\text{пер}}(\text{NH}_3)$; 3 — $\Delta G^\circ_{\text{пер}}(\text{H}^+)$; 4 — $\Delta G^\circ_{\text{пер}}(\text{реакц.})$

Изменения энергий Гиббса переноса реакции протонирования аммиака из воды в водно-этанольные и водно-диметилсульфоксидные растворы показано на рис. 6.5. Диметилсульфоксид имеет значительно большую протонофильность (основность) в сравнении с этанолом. Сравнивая изменения величин $\Delta G^\circ_{\text{пер}}(\text{H}^+) = \Delta G^\circ_{\text{пер}}(\text{NH}_4^+)$ в системах вода—этанол (рис. 6.5, а) и вода—диметилсульфоксид (рис. 6.5, б), видим, что во втором случае оба иона стабилизируются во всем диапазоне изменения состава растворителя.

В обеих системах перенос аммиака из воды в водно-органический растворитель термодинамически невыгоден. Смещение реакции протонирования аммиака зависит от разностей $\Delta G^\circ_{\text{пер}}$ аммиака, протона и иона аммония. В менее основном водно-этанольном растворителе (кривая 1, рис. 6.5, а) реакция сдвигается в сторону образования аммония во всем диапазоне изменений концентрации этанола (x_{EtOH}). Это обусловлено тем, что, во-первых, $\Delta G^\circ_{\text{пер}}$ аммиака и аммония очень близки, и, во-вторых, протон значительно более стабилен, чем аммоний в этих растворах. Таким образом, изменение $\Delta G^\circ_{\text{пер}}$ реакции протонирования в зависимости от состава растворителя определяется в основном зависимостью $\Delta G^\circ_{\text{пер}}$ протона.

Другой характер зависимостей для реакции протонирования аммиака наблюдается в растворах вода—диметилсульфоксид. В этих растворителях близкие значения имеют $\Delta G^\circ_{\text{пер}}$ протона и аммония. Для реакции в целом при малых концентрациях диметилсульфоксида (рис. 6.5, б) более стабилен аммоний и равновесие немного смещается в сторону протонирования. С ростом концентрации диметилсульфоксида (x_{dmsO}) $\Delta G^\circ_{\text{пер}}$ аммония и протона изменяются мало, и на равновесие влияет дестабилизация аммиака, сдвигающая реакцию в сторону уменьшения протонирования.

Зависимости $\Delta G^\circ_{\text{пер}}$ реакций комплексообразования Ni(II) с аммиаком в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворах показаны на рис. 6.6.



В обоих водно-органических растворителях в сравнении с водными растворами равновесие реакции сдвигается в сторону комплексообразования. Однако факторы, влияющие на сдвиг, различны. Энергии Гиббса переноса ионных форм (Ni^{2+} , $[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}$) в водно-этанольных растворах (рис. 6.6, а) имеют близкие значения, в несколько раз превышающие по абсолютной величине $\Delta G^\circ_{\text{пер}}(\text{NH}_3)$. Состояние равновесия определяется разностью этих величин, приводящей к стабилизации комплекса.

Иначе изменяются свободные энергии компонентов в водно-диметилсульфоксидных растворах (рис. 6.6, б). Разность энергий переноса ионных форм совпадает по знаку и близка по абсолютной величине к энергии переноса аммиака. Меньшая дестабилизация ионных форм по сравнению с аммиаком приводит к сдвигу равновесия в сторону комплексообразования.

Свободные энергии и их составляющие (энтальпия и энтропия) реакций ступенчатого образования этилендиаминатных комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ приведены в табл. 6.5. Приведенные данные показывают, что с ростом мольной доли метанола энтальпийная и энтропийная составляющие реакции образования комплекса $[\text{Ni}(\text{en})]^{2+}$ изменяются по-разному: энтальпия уменьшается, а энтропия растет. Таким образом, эффект стабилизации этого комплекса в водно-метанольных растворах с ростом мольной доли метанола обусловлен ростом энтропии. Это же обуславливает и рост устойчивости комплексов $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$. Теплота реакции образования этих двух комплексов мало изменяется с изменением состава раствора.

Таблица 6.5. Термодинамические характеристики образования комплексов Ni(II) с этилендиамином в водно-метанольных растворах разного состава, кДж/моль

x_{MeOH} , мольная доля	[Ni(en)] ²⁺			[Ni(en) ₂] ²⁺			[Ni(en) ₃] ²⁺		
	$-\Delta G^\circ$	$-\Delta H^\circ$	$-T\Delta S^\circ$	$-\Delta G^\circ$	$-\Delta H^\circ$	$-T\Delta S^\circ$	$-\Delta G^\circ$	$-\Delta H^\circ$	$-T\Delta S^\circ$
0,00	42,0	39	−3	35,3	38	3	23,4	41	18
0,10	42,9	39	−4	36,1	39	3	24,2	41	17
0,20	43,6	39	−5	36,4	38	2	24,7	42	17
0,30	44,4	40	−4	36,9	35	2	25,1	42	17
0,40	45,6	39	−7	38,7	38	−1	27,8	38	10
0,50	46,1	39	−7	39,5	36	−3	28,2	39	11
0,60	46,9	39	−8	40,5	37	−3	29,2	38	9
0,70	47,6	38	−10	41,1	38	−3	29,9	38	8
0,80	47,7	36	−12	42,2	38	−4	32,3	39	7
0,88	48,6	34	−15	42,8	37	−6	32,5	40	7

Таблица 6.6. Устойчивость (pK_1) комплекса Ni(II) с этилендиамином при разных составах водно-метанольных смесей и ионной силы

x_{MeOH} , мольная доля	pK_1 (при ионной силе, моль/л)				
	1,0	0,7	0,5	0,3	0,0
0,00	7,55	7,49	7,45	7,41	7,35
0,05	7,58	7,53	7,51	7,46	7,42
0,10	7,66	7,63	7,59	7,56	7,52
0,20	7,79	7,75	7,72	7,68	7,64
0,30	7,86	7,83	7,82	7,79	7,77
0,40	7,94	7,95	7,97	7,97	7,99
0,50	8,02	8,05	8,05	8,06	8,08
0,60	8,09	8,13	8,15	8,17	8,21
0,70	8,16	8,20	8,24	8,28	8,32
0,80	8,36	8,37	8,32	8,35	8,35
0,88	8,58	8,56	8,54	8,53	8,51

Примечание. Точность приведенных констант составляет $\pm 0,001$.

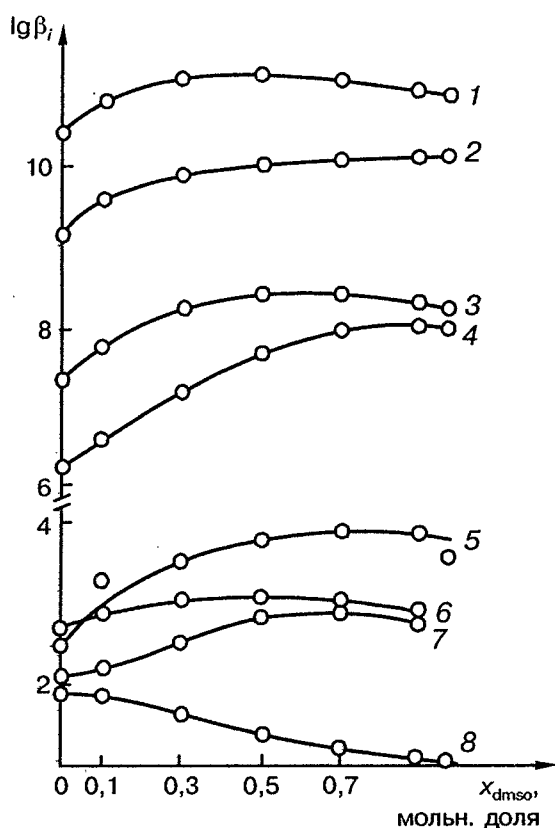


Рис. 6.7. Зависимость логарифмов констант устойчивости аминных комплексов меди(II) и никеля(II) от состава раствора:

1 — $[\text{Cu}(\text{en})]^{2+}$; 2 — $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$; 3 — $[\text{Ni}(\text{en})]^{2+}$; 4 — $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$; 5 — $[\text{Cu}(\text{py})]^{2+}$; 6 — $[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}$; 7 — $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$; 8 — $[\text{Cu}(\text{py})_2]^{2+}$

Зависимость устойчивости и термодинамических характеристик комплексов Ni(II) с этилендиамином от состава водно-метанольных смесей и концентрации фонового электролита приведена в табл. 6.6.

Видим, что устойчивость комплексов в водно-метанольных растворах больше, чем в воде во всем диапазоне изменения концентрации фонового электролита.

Рост констант комплексообразования в водном растворе с увеличением концентрации соли описывается теорией Дебая—Хюккеля.

Зависимости констант устойчивости комплексообразования меди(II) и никеля(II) с некоторыми аминами от состава водно-диметилсульфоксидных растворов приведены на рис. 6.7. Хотя в целом наблюдается симбатная зависимость констант устойчивости от мольной доли диметилсульфоксида, образование моно- и дипиридинатов меди имеет некоторые особенности. Присоединение первой молекулы пиридина становится более выгодным с ростом доли диметилсульфоксида, а второй — менее выгодным.

6.2. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Гетерогенные системы очень разнообразны как по химическому, так и по фазовому составам. Широкое практическое применение находят системы твердое тело—жидкость: ионообменное и сорбционное извлечение металлов из водных растворов, фракционная кристаллизация, а также системы из двух несмешивающихся жидких фаз (жидкостная экстракция) и трехфазные системы с твердой, жидкой и газовой фазами, используемые во флотационных процессах.

Специфика гетерогенных систем состоит не только в наличии нескольких объемных фаз, но и в существовании поверхностного слоя, имеющего свой состав и физико-химические свойства. Поверхность раздела фаз не является математической. При движении вдоль нормали к поверхности раздела фаз свойства слоя изменяются. Толщина межфазного слоя может достигать нескольких молекулярных диаметров.

Образование поверхностных слоев определяют как адсорбцию — явление, характеризующее изменение концентрации некоторых компонентов гетерогенной системы в поверхностном слое по сравнению с их концентрациями в каждой из объемных фаз.

В современных технологиях широко применяются процессы, в которых реакции комплексообразования происходят в гетерогенных условиях.

Комплексообразование на поверхности проходит по разным механизмам. Реакции в гетерофазных системах могут происходить на поверхности, в объеме одной из фаз или на межфазной границе (тонком слое, разделяющем обе контактирующие фазы и имеющем свой уникальный состав). Различают *адсорбцию* и *хемосорбцию*. При адсорбции сорбат фиксируется на поверхности с помощью вандерваальсовых сил. Хемосорбция связана с образованием химических связей между атомами поверхности сорбента и сорбата. Адсорбционные, как и другие физико-химические равновесия, зависят от состава системы, температуры и давления. Обычно измеряют зависимость величины адсорбции от концентрации раствора при постоянной температуре, т. е. *изотерму адсорбции*.

Реакции комплексообразования в двухфазных системах жидкость—жидкость

Перенос веществ в двухфазных жидких системах (жидкостная экстракция) часто применяется в химической технологии, в частности, в технологии выделения и разделения цветных и редких металлов, а также урана и трансурановых элементов. Наиболее распространены системы вода—органический растворитель. Экстрагент, органический гидрофобный лиганд, почти полностью находится в органической фазе. Он реагирует с солью металла, находящейся в водной фазе, с образованием комплекса, распределяющегося между двумя несмешивающимися фазами. Экстрагент и соль металла, а также составы обеих фаз подбираются так, чтобы достичь полного извлечения комплекса металла в органическую фазу. Экстракция решает две технологические проблемы: во-первых, разделение элементов и выделение нужного металла из сложной смеси. Селективность достигается подбором экстрагента и условий экстракции (кислотность водной фазы, добавка вспомогательных реагентов, например, таких, которые связывают нецелевые элементы в неэкстрагируемые комплексы), подбором состава органической фазы. Во-вторых — концентрирование металла (элемента), достигаемое тем, что объем экстрагирующей фазы берется намного меньшим, чем водной.

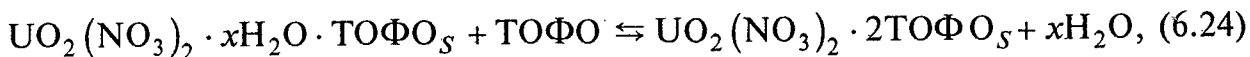
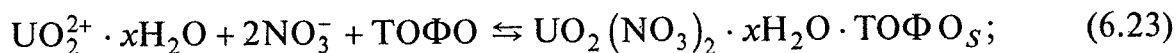
Реакции образования и диссоциации комплексов в двухфазных системах намного сложнее по сравнению с однофазными. Это обусловлено разнообразием механизмов реакций, включающих процессы межфазного переноса компонентов реакции:

- экстрагент частично растворяется в водной фазе, где он реагирует с металлом, образуя комплексы, которые затем переходят в органическую фазу;
- реакция образования комплексов происходит на межфазной поверхности, в межфазном слое.

В первом варианте скорость экстракции чаще обусловлена диффузией реагентов. Во втором — скорость образования и превращения комплексов часто является лимитирующей стадией. Например, по второму варианту, по данным

профессоров В.В. Тарасова и Г.А. Ягодина, происходит экстракция U(VI) трибутилфосфатом (ТБФ) или триоктилфосфиноксидом (ТОФО).

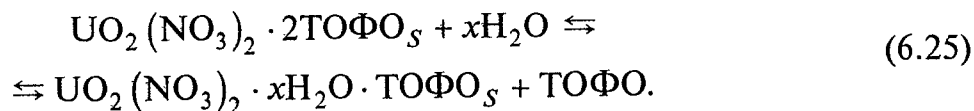
Процесс экстракции можно охарактеризовать следующими стадиями:



где индекс s соответствует адсорбированному состоянию комплекса, находящемуся на межфазной поверхности.

Реакция, являющаяся лимитирующей стадией (6.23), происходит в межфазном слое. Затем происходит десорбция промежуточного гидратированного соединения и его диффузия в органическую фазу, сопровождающаяся быстрой реакцией дегидратации (6.24).

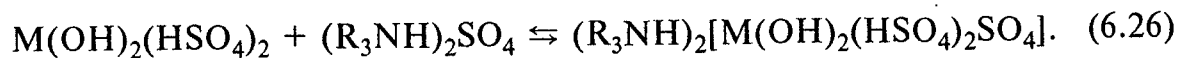
Обратная реакция — реэкстракция происходит другим путем. Лимитирующей является стадия переноса комплекса $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТОФО}$ в межфазный слой. Затем происходит замена одного лиганда водой с образованием такого же промежуточного комплекса, как и в прямом процессе:



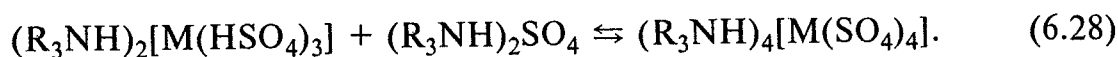
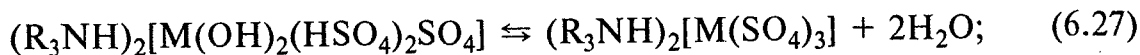
Два приведенных ниже примера показывают, насколько чувствительным является путь реакции экстракции от состава раствора и концентрации реагентов.

В водной фазе, содержащей соль железа(III), при определенных условиях (концентрация хлорид-иона, pH) могут существовать разные химические формы железа: Fe^{3+} , FeCl^{2+} , FeCl_2^+ , FeCl_3 и др. Исследования показали, что скорость реакции экстракции определяется только равновесной концентрацией нейтральной формы FeCl_3 . Такие же выводы справедливы и для других систем, содержащих инертные аквакомплексы, например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

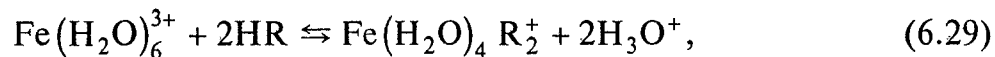
Иногда превращения химических форм соединения происходят после его переноса в органическую фазу. Например, стабильными соединениями, образующимися при экстракции солей циркония(IV) и тория(IV) третичными алкиламинами, являются тетрасульфаты $(\text{R}_3\text{NH})_4[\text{M}(\text{SO}_4)_4]$. Однако исследования показали наличие сложной зависимости степени извлечения этих металлов от концентраций их солей в водной фазе. Оказалось, что при повышенных концентрациях солей этих металлов вследствие гидролиза экстрагируются гидроксид-формы циркония или тория:



Постепенно неустойчивые в органической фазе формы комплексов, образовавшиеся по реакции экстракции (6.26), превращаются в органической фазе в равновесную форму:



Межфазные процессы определяют скорость реакций экстракции, что было показано на примере экстракции металлов кислотными экстрагентами — алкилфосфорными кислотами. Алкилфосфорные кислоты адсорбируются в межфазном слое, где и образуют комплексы с металлами. Например, стадия, определяющая скорость экстракции железа(III) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой, зависит от скорости образования комплекса $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{R}_2^+$ в межфазном слое:



который быстро присоединяет еще молекулу реагента и затем переходит в органическую фазу.

Реакции комплексообразования в микрогетерогенных жидких системах

Хотя микрогетерогенные жидкие системы известны с прошлого столетия, лишь в последние три десятилетия началось интенсивное исследование химических реакций в таких системах. Интенсивные исследования реакций комплексообразования в растворах ПАВ, микроэмульсиях и жидких кристаллах привели к открытию новых каталитических реакций и синтезу новых материалов. Возникло новое научное направление химии — *межфазный катализ*, называемый также мембраноподобной химией из-за определенной аналогии с каталитическими реакциями в живых клетках.

Охарактеризуем кратко эти системы.

Мицеллярные системы образуются при растворении бифильных (биполярных) веществ, являющихся поверхностно-активными веществами (ПАВ). Они являются достаточно большими молекулами органических веществ или комплексами металлов с такими веществами, в которых можно выделить гидрофильную и гидрофобную части. Эти соединения могут быть электролитами, и тогда получаются растворы катионных или анионных ПАВ. Катионные ПАВ образуются в растворах солей четвертичных аммониевых оснований или солей алкилпиридиния, содержащих длинноцепочечные углеводородные радикалы, например, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3 \text{N}^+\text{Br}^-$ (или $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}_n\text{H}_{2n+1}$), где $n = 12 \dots 16$. Анионные ПАВ образуют соли алкилзамещенных кислот: алкилсульфаты — $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3^-$, алкилфосфаты — $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{PO}_3^-$, карбоксилаты — $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-$, где $n = 12 \dots 16$. Неионогенные ПАВ являются, например, эфирами полиэтиленгликоля: $\text{R-X}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, где R — большой гидрофобный (алкильный) радикал, X = O, N, S или группы —COO—, —CONH—, —C₆H₄O—. При очень малых концентрациях ($c \ll 10^{-5}$ моль/л) водные растворы ПАВ — истинные, т. е. содержат лишь гидратированные молекулы (ионы) ПАВ. С ростом концентрации веществ до определенной величины (критической концентрации мицеллообразования, точка ККМ) начинают образовываться специфические ассоциаты-мицеллы. В воде, как полярном сильно ассоциированном растворителе, бифильным молекулам энергетически выгодно образовать ассоциаты такого строения, чтобы неполярные (гидрофобные) части молекул имели наименьшую поверхность контакта с водой, а с водой контактировали лишь полярные (гидрофильные) части. Структура таких ассоциатов-мицелл зависит от состава и концентрации ПАВ. При меньших концентрациях образуются сферические

мицеллы, состоящие из неполярного, гидрофобного (липофильного) ядра, образованного углеводородными частями молекул ПАВ, и внешней полярной оболочки, образованной полярными гидрофильными группами. С ростом концентрации ПАВ могут образовываться структуры с плоской двухслойной упаковкой бифильных молекул. В таких ламеллярных структурах неполярная псевдофаза находится в середине бислоя, отделенная от воды слоями полярных групп.

Благодаря своеобразной структуре мицелл, состоящей из участков разной полярности, мицеллы обладают способностью солюбилизировать, т. е. удерживать в полярном растворителе неполярные или малополярные вещества. Таким образом, если реакция проводится в мицеллярной среде, реагенты могут находиться в окружении с разной полярностью. Этот эффект обуславливает особенности реакций в мицеллярных растворах и их отличие от реакций в истинных растворах с однородной полярностью.

Точный термодинамический анализ реакций в мицеллярных растворах весьма сложен. Рассмотрим *модель псевдофазного ионного обмена* как количественный способ учета влияния мицелл на химические равновесия и реакционную способность соединений. В соответствии с этой моделью мицеллярные растворы рассматриваются как макроскопически гомогенные. В то же время принимается, что мицеллы действуют как отдельная фаза, мицеллярная псевдофаза, имеющая свои свойства. Поскольку мицеллы не образуют истинной фазы, эта модель может рассматриваться лишь как приближенная. Кроме того, с ростом концентрации ПАВ форма и размеры мицелл изменяются. Модель псевдофазного ионного обмена не учитывает этого. Однако широкое испытание этой модели дало возможность обобщить большой экспериментальный материал.

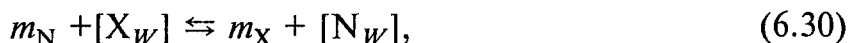
Мицеллы ионных ПАВ притягивают противоионы, концентрирующиеся в поверхностном слое вокруг мицелл. Например, в 0,01М водном растворе додецилсульфата натрия концентрация ионов натрия в мицеллярной фазе в 300...500 раз превышает их среднюю концентрацию в растворе, т. е. равна 3...5 моль/л. Нейтральные молекулы также попадают в мицеллярную фазу благодаря межмолекулярным взаимодействиям.

Ионообменная модель рассматривает мицеллу вместе с приповерхностным слоем, образованным противоионами как ионообменник. Селективность связывания разных противоионов количественно характеризуется константой обмена (K). Примеры некоторых констант ионного обмена на мицеллах цетилтриметиламмония относительно иона OH^- приведены ниже:

Анионы	K	Анионы	K
OH^-	1,0	NO_3^-	23
Cl^-	0,98	MeCO_2^-	2,0
F^-	4,2	PhSO_3^-	230
Br^-	21	MePhSO_3^-	480

Из приведенных данных видно, что, несмотря на одинаковый заряд, увеличение радиуса ионов и их гидрофобности благоприятствуют ассоциации с мицеллой.

Реакция ионного обмена в мицеллярных растворах описывается уравнением:



где m_N , m_X — концентрации противоионов N (ион, реакционная способность которого исследуется) и X (фоновый противоион) в мицеллярной фазе; $[X_W]$, $[N_W]$ — молярные концентрации противоионов в водной фазе.

Концентрация противоиона задается как отношение ($m_N = [N_M]/[D_n]$) молярной концентрации связанного иона $[N_M]$ и концентрации ПАВ в виде мицелл $[D_n]$; $[D_n] = [D]$ — ККМ; n — количество молекул ПАВ в мицелле.

Константа равновесия реакции обмена ионов X и N (6.31) определяется по уравнению:

$$K_{N \leftrightarrow X} = [N_W]m_X/([X_W]m_N) = [N_W][X_M]/([X_W][N_M]). \quad (6.31)$$

Примеры значений некоторых констант ионного обмена K на мицеллах цетилтриметиламмония относительно иона OH^- приведены выше.

Анализ влияния мицеллярной среды на равновесия и скорости химических реакций проведем отдельно для моно- и бимолекулярных реакций.

Эффект изменения скоростей и равновесий мономолекулярных реакций в присутствии мицелл может быть объяснен тем, что сорбция вещества мицеллой изменяет свойства среды, в которой находится вещество. Полярность при-мицеллярного слоя, в котором сорбируются вещества из водного раствора, ниже, чем у воды, и эквивалентна приблизительно полярности этанола. Поэтому, реакции, в которых переходной комплекс менее полярен, чем исходное вещество, ускоряются в мицеллярной среде из-за стабилизации переходного состояния. Кроме того, заряд ионных ПАВ стабилизирует противоионную форму сорбированного реагента. В растворах катионных ПАВ эффективная сила кислот растет из-за стабилизации анионов кислот в примицеллярном слое положительно заряженной мицеллы.

Для бимолекулярных реакций важным является фактор эффективного концентрирования реагентов. Объем мицеллярной фазы намного меньше общего объема раствора. Поэтому перенос (сорбция) реагентов из раствора в примицеллярный слой приводит почти к 1000-кратному увеличению эффективных концентраций реагентов, что и ускоряет их взаимодействие.

В терминах модели псевдофазного ионного обмена для реакций первого и второго порядков имеем соответственно уравнения (6.32) и (6.33):

$$k = (k_W + k_M K_N [D_n]) / (1 + K_N [D_n]), \quad (6.32)$$

где k — общая константа скорости реакции в водно-мицеллярном растворе; k_W , k_M — константы скорости в водной и мицеллярной фазах соответственно;

$$k = (k_W [N_W] + k_M K_N m_N [D_n]) / (1 + K_N [D_n]), \quad (6.33)$$

$[N_W]$ — молярная концентрация реагента N в водной фазе.

Примеры влияния анионного ПАВ, додецилсульфата натрия на скорость реакции образования комплексов Ni^{2+} с некоторыми N-лигандами приведены в табл. 6.7.

Константа обмена Ni^{2+} в мицеллярных растворах оценивается приблизительно как 10^3 . Приведенные данные показывают, что анионные мицеллы кон-

Таблица 6.7. Константы обмена лигандов между водной и мицеллярной фазами K_N и значения каталитического эффекта k/k_W

Лиганд	K_N , моль/л	k/k_W
пиридин-2-азо- <i>n</i> -диметиланилин	2800	700
2,2'-бипиридин	40	130
4,4'-диметил-2,2'-бипиридин	250	200

центрируют оба реагента, металл и лиганд, что и обуславливает ускорение реакций образования комплексов.

Амфифильные соединения являются также интересным классом лигандов, которые при небольших концентрациях образуют истинные растворы и реагируют как молекулярные лиганды. При концентрациях, превышающих критическую концентрацию мицеллообразования, лигандами являются мицеллы, связывающие металлы более прочно. Например, додецилсульфат прочнее связывает Ca^{2+} при концентрациях, превышающих критическую концентрацию мицеллообразования. Аналогично ведут себя октилфосфаты $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OPO}(\text{OH})_2$, образующие комплексы с Mn^{2+} и Ni^{2+} и другими металлами. Взаимодействия металлов с лигандами в растворе и в составе мицелл отличаются не только энергией. Для комплексообразования октилфосфата с металлами, например, было установлено, что в водном растворе образуются комплексы только с соотношением $\text{M} : \text{L} = 1 : 1$, а в мицеллярном — $1 : 2$.

Приведенные факты говорят о том, что использование мицеллярных сред — это еще один из путей синтеза комплексов требуемого состава.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Как влияют посторонние электролиты на активность ионов в растворах?
2. Как влияют посторонние электролиты на активность неэлектролитов в растворе?
3. Дайте определение понятиям *высаливание* и *всаливание*.
4. Дайте определение понятию *солевые эффекты*.
5. Приведите примеры солевых эффектов, обусловленных:
 - реакциями обмена;
 - реакциями диссоциации;
 - матричным эффектом;
 - специфической сольватацией.
6. Как влияют посторонние электролиты (катионы) на скорость окислительно-восстановительной реакции $2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 2\text{SO}_4^{2-}$.
7. Как влияют электролиты на темплатный синтез?
8. Какие свойства растворителей принято использовать для их классификации?
9. Приведите примеры параметров (свойств) растворителей, используемых для характеристики их полярности.
10. Приведите примеры параметров, используемых для характеристики донорно-акцепторных свойств растворителей.

11. Приведите примеры влияния природы растворителя на составы и устойчивость комплексов.
12. Как влияет состав растворителя на ступенчатое комплексообразование?
13. Чем определяется влияние природы неводной добавки на реакции комплексообразования в смешанных водно-органических средах?
14. Какие факторы определяют механизмы образования комплексов в двухфазных системах жидкость—жидкость?
15. Как влияет распределение компонентов между двумя фазами на термодинамику реакций комплексообразования?
16. Рассмотрите, как пример, механизмы комплексообразования:
 - нитрата уранила (водная фаза) с триоктилфосфиноксидом (органическая фаза);
 - хлорида железа(III) (водная фаза) с 2-этилгексилфосфорной кислотой (органическая фаза).
17. Чем обусловлены особенности комплексообразования в мицеллярных растворах?

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 6

1. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах / Пер. с англ. М.: Мир, 1984.
2. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. шк., 1982.
3. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов / Пер. с англ. М.: Мир, 1979.
4. Комплексообразование в неводных растворах / Г.А. Крестов, В.Н. Афанасьев, А.В. Агафонов и др. М.: Наука, 1989.
5. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. 2-е изд. Л.: Химия, 1984.
6. Луни А, Чубар Б. Солевые эффекты в органической и металлоорганической химии / Пер. с англ. М.: Мир, 1991.
7. Тарасов В.В., Ягодин Г.А., Пичугин А.А. Кинетика экстракции неорганических веществ // Итоги науки и техники. Сер. неорган. химия. ВИНТИ. 1984. Т. 11.

7

ГЛАВА

ПРИМЕНЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Координационные соединения начали применять практически одновременно с их синтезом. Интерес к строению и свойствам комплексов металлов с α -нитрозо- β -нафтолом, нитрозофенилгидроксиламином (купфероном), дифенилтиокарбазоном (дитизоном), 8-гидроксихинолином возник благодаря их окраске, что и сейчас используют в химическом анализе. Открытое Л.А. Чугаевым взаимодействие никеля(II) с диметилглиоксимом почти сразу же стало применяться для количественного определения никеля.

Различия в растворимости или экстрагируемости галогенидных, тиоцианатных, оксалатных и других ацидокомплексов, а также внутрикомплексных соединений металлов давно применяется в анализе и технологии для концентрирования и разделения близких по свойствам металлов. Комплексообразование изменяет относительную стабильность степеней окисления металлов и электрохимические потенциалы их разряда на электродах, что используется в вольтамперометрии и других электрохимических методах анализа.

Функционализированные сорбенты благодаря достаточно селективному и прочному связыванию ионов металлов, находящихся в растворах, используют для кондиционирования воды, переработки промышленных стоков, а также как аналитические реагенты.

Много новых возможностей для применения координационных соединений возникло благодаря созданию и применению функциональных материалов — координационных полимеров, имеющих заданные оптические, магнитные и электрические свойства, необходимые для их использования в электронной технике и молекулярной электронике.

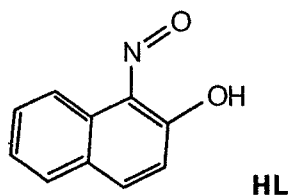
Координационные соединения давно и успешно применяются в медицине. Функционализированные сорбенты, координационные полимеры и другие новые материалы дали возможность контролировать перенос и метаболизм лекарств в организме, повышая их эффективность.

7.1. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Известны тысячи комплексов, обладающих специфическими свойствами (окраска, растворимость, экстрагируемость), что позволяет использовать их в химическом анализе.

Многие комплексы известны более 100 лет и применяются до сих пор. Например, определение концентрации ионов Fe^{3+} в воде по интенсивности красного окрашивания, вызываемого образованием комплексов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{NCS})_x]^{3-x}$.

В 1884 г. русский химик Н.А. Ильинский открыл реакцию комплексообразования α -нитрозо- β -нафтола с солями кобальта в слабокислом растворе. Интенсивно окрашенное комплексное соединение CoL_3 , где HL — α -нитрозо- β -нафтол

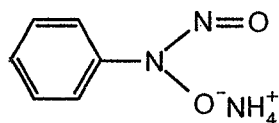


оказалось практически нерастворимым. Важно также, что наличие никеля в растворе не мешает определению кобальта. С того времени эта реакция применяется для определения кобальта в присутствии никеля.

Очень чувствительную реакцию для определения никеля предложил Л.А. Чугаев. Диметилглиоксим, количественно и селективно осаждающий никель в присутствии железа, кобальта, меди и многих других металлов, называют реактивом Чугаева.

Гравиметрическое определение алюминия в виде 8-гидроксихинолината также основано на образовании трудно растворимого внутрикомплексного соединения.

Применяются также реагенты, которые селективно реагируют с разными металлами в растворах в зависимости от pH или наличия маскирующих реагентов. В 1909 г. О. Баудиш обнаружил, что нитрозофенилгидроксиламин (или его аммонийная соль) являются чувствительным реагентом для определения меди. Поэтому этот реагент был назван купфером (от лат. *cupfer* — медь):



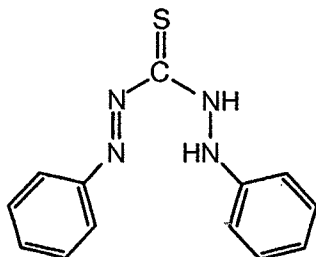
С помощью купферона можно также определять железо, ванадий, цирконий, титан, ниобий, тантал, олово, осаждая их из сложных смесей.

Большое распространение в аналитической химии получили комплексоны — хелатообразующие полидентатные органические реагенты. Один из методов химического анализа, разработанный швейцарским химиком Г. Шварценбахом, назван *комплексометрией*. В основе метода лежит образование устойчивых комплексов катионов металлов с нитрилотриацетат-, иминодиацетат-, этилендиаминтетраацетат (H_2Y^{2-})-ионами и другими комплексоны. Особенно широко применяется реагент $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, Трилон Б). Разные катионы определяют при их совместном присутствии комплексонометрически (в частности трилонометрически). Например, при трилонометрическом анализе природной воды определяют как магний, так и кальций.

Разная относительная устойчивость комплексов ряда металлов с разными реагентами (лигандами) лежит в основе методов *маскирования*, широко применяемых в аналитической химии. Например, если необходимо воспрепятствовать осаждению гидроксида Fe(III) при определении никеля диметилглиоксимом в аммиачной (слабо щелочной) среде, в раствор добавляют винную кисло-

ту, образующую с Fe(III) прочный растворимый комплекс, однако не препятствующую осаждению комплекса никеля.

Реакции комплексообразования используют также в экстракционном анализе разных элементов. Так, для концентрирования и фотометрического определения микроколичеств металлов применяют экстракцию их комплексов с дифенилтиокарбазоном (дитизоном).



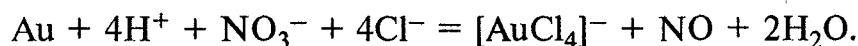
Дитизон растворим в четыреххлористом углероде или хлороформе и при контакте с водной фазой, содержащей определяемый металл, образует комплекс, растворяющийся только в органической фазе. Поскольку объем органической фазы может быть в десятки раз меньше объема водной фазы, перенос металла в виде комплекса из водной фазы в органическую сопровождается его концентрированием и усилением аналитического сигнала.

Для экстракционного концентрирования и фотометрического определения элементов используют реакции комплексообразования диэтилдитиокарбаминной кислоты с цинком, медью, свинцом, кобальтом, никелем, ртутью, серебром, молибденом и др.

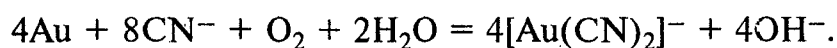
Реакции комплексообразования применяют в хроматографическом анализе, во многих вариантах электрохимического анализа, при разделении и концентрировании элементов методом ионного обмена и др.

7.2. ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ БЛИЗКИХ ПО СВОЙСТВАМ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

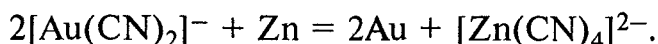
Известно, что золото не растворяется в таких сильных кислотах, как азотная, серная и соляная. Однако смесь концентрированных азотной и соляной кислот растворяет золото, потому что азотная кислота может окислить его при наличии хлорид-ионов благодаря комплексообразованию:



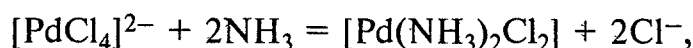
При наличии цианид-ионов, связывающихся с золотом сильнее, чем хлорид-ионы, оно может окисляться даже кислородом воздуха. Поэтому, чтобы отделить золото от породы, измельченную руду обрабатывают в специальных чанах на воздухе водным раствором цианида натрия. Золото, образуя цианидный комплекс, переходит в раствор, другие компоненты руды остаются нерастворимыми:



Из раствора золото осаждается порошком цинка:



Металлургия платиноидов, особенно их разделение, также связана с использованием координационных соединений. Как пример приведем отделение палладия и платины от остальных платиноидов растворением их в царской водке. Если в образовавшийся раствор добавить NH_4Cl , то осаждается платина в виде гексахлороплатината аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, при термическом разложении которого получают губчатую платину. При действии на фильтрат, оставшийся после осаждения платины, аммиаком, осаждается дихлородиамминпалладий:



прокаливанием которого получают губчатый палладий.

При разделении платиноидов из растворов их осаждают в виде комплексов: родий в виде $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$, осмий — $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, иридий — $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$. Для отделения платиноидов от железа, меди, никеля и других металлов к раствору, содержащему смесь солей металлов, добавляют нитрит натрия. При этом примесные металлы осаждаются в виде гидроксидов, а платиноиды остаются в растворе в виде нитритокомплексов.

Алюминий и бериллий получают с использованием их фторидных комплексов $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ и $\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$ соответственно.

Полезными материалами в современной технике являются *керметы* — материалы, получаемые горячим прессованием смесей порошков металлов и некоторых их термостойких и тугоплавких соединений (карбиды, бориды, силициды и др.).

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



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

Так, например, можно получить порошок никеля высокой чистоты. Никель реагирует с оксидом углерода при обычном давлении и температуре 50°C , образуя летучий тетракарбонил $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Примеси других металлов в этих условиях или совсем не реагируют, или являются нелетучими. После отгонки тетракарбонила никеля и нагревания его до 200°C он разлагается с образованием порошка металла с чистотой 99,99 %.

Существует промышленное производство порошковых железа, никеля, молибдена, вольфрама, получаемых термолизом карбониллов металлов. Порошковые металлы применяют в радиоэлектронике, порошковой металлургии (прессование высококачественных деталей), машиностроении и др. Карбонилы металлов используют также для нанесения тонких металлических пленок и покрытий.

Очень большое значение имеют координационные соединения в технологиях разделения близких по свойствам металлов, например, лантаноидов, нио-

бия и тантала, калия, рубидия и цезия, алюминия и галлия и др. Получить препараты чистых рубидия и цезия, фактически не имеющих своих минералов, очень тяжело. Отделение их от большого избытка калия и разделение основано на малой растворимости их солей с большими комплексными анионами. Например, калий, рубидий и цезий осаждаются под действием SbCl_3 и соляной кислоты в виде координационных соединений $\text{M}_3[\text{Sb}_3\text{Cl}_9]$, растворимость которых уменьшается от калия к цезию.

При переработке литиевого минерала лепидолита, содержащего также рубидий и цезий, металлы переводят в сернокислый раствор, из которого затем при охлаждении кристаллизуют $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$. Рубидий и цезий (для отделения от калия) осаждают в виде $(\text{Rb}, \text{Cs})_2[\text{PbCl}_6]$. Для этого используют также гексахлоростаннаты рубидия, цезия и калия. В соляной кислоте $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$, в отличие от $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ и $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$, практически не растворяется. Смесь гексахлоростаннатов калия и рубидия разделяют фракционной кристаллизацией. Для отделения и разделения этих металлов применяют также фракционную кристаллизацию солей с $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$, растворимость которых уменьшается с увеличением радиуса атома щелочного металла.

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

С целью разделения лантаноидов раньше применяли фракционную кристаллизацию комплексных нитратов или сульфатов: $\text{K}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, $\text{Mg}_3[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{Ln}(\text{SO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}]$. В последние десятилетия для отделения и разделения близких по свойствам элементов применяют экстракционный и ионообменный способы. При разделении лантаноидов на ионообменных смолах применяют элюенты, содержащие такие лиганды, как цитрат-, тартрат-, сульфосалицилат-, ацетилацетонат-, нитрилотриацетат-, этилендиаминтетраацетат-ионы и др. При промывке ионообменника с сорбированными лантаноидами растворами определенных лигандов из-за разной устойчивости комплексов лантаноидов с этими реагентами происходит раздельная десорбция элементов. Так получают чистые соли, а затем и металлы с чистотой 99,99 %.

Экстракция, в сравнении с ионообменным способом, не дает такого тонкого разделения близких по свойствам элементов, однако она реализуется значительно быстрее и продуктивнее. Чаще экстракцию применяют для разделения лантаноидов на отдельные фракции, а разделение фракций проводят ионообменным способом. Например, трибутилфосфат (ТБФ) экстрагирует из азотнокислых растворов нитратные комплексы $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}]$. Устойчивость нитратных комплексов и их экстрагируемость (значения коэффициентов распределения) увеличиваются от лантана до лютеция. Таким способом получают концентрат цериевой группы, практически не содержащий примесей металлов иттриевой группы, и концентрат иттриевой подгруппы, с содержанием неодима $\approx 0,1$ %. Для экстракционного разделения фракций на отдельные компоненты увеличивают количество ступеней экстракции и уменьшают экстракцию тяжелых лантаноидов (маскируют) с помощью этилендиаминтетрауксусной кислоты. При $\text{pH} = 3, 4, 5$ в присутствии H_4Y уменьшаются коэффициенты распределения тем больше, чем больше порядковый номер лантаноида. Это позволяет отделить цериевую группу от иттриевой.

Эффективное разделение лантаноидов достигается при перегонке их координационных соединений с β -дикетонами.

Галлий почти на 100 % отделяется от алюминия экстракцией комплекса $[\text{Ga}(\text{NCS})_3 \cdot \text{ТБФ}]$ из кислых растворов. Алюминий в этих условиях остается в водной фазе.

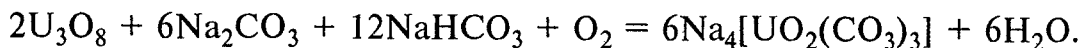
Реакции комплексообразования широко используются в гальваностегии. Никелирование, хромирование, серебрение осуществляются, как правило, электролитически. Часто для этого используют цианидные ванны, в которых выделяемый металл находится в виде цианидных комплексов.

Решение практических задач ядерной энергетики невозможно без ядерного топлива и специальных материалов, не разрушающихся в условиях сильной радиации. Прогресс современной энергетики зависит от наличия чистых металлов: урана, плутония, тория, циркония, ниобия. Производство этих металлов осуществляется с использованием реакций комплексообразования.

Для производства урана используют руды с его содержанием, не превышающим 0,01 %. После предварительного обогащения руда подвергается химической переработке, основой которой являются процессы комплексообразования. Если концентрат разлагают кислотой, то из-за наличия в руде многих, в том числе и металлических примесей как ионообменное, так и экстракционное извлечение урана, должно быть избирательным. Выделять уран на катионитах нерационально, так как при этом сорбируются все присутствующие катионы металлов. Поэтому из кислых растворов уран извлекают анионитами в виде анионных комплексов.

Из растворов в серной кислоте уран извлекается анионитами в виде комплексов $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^-$. Из сернокислых растворов уран иногда экстрагируют трибутилфосфатом в присутствии тиоцианат-ионов. В неводную фазу переходит комплекс $[\text{UO}_2(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{ТБФ}]$. Из азотнокислых растворов уран хорошо экстрагируется в виде комплекса $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]$. Из водного раствора уран можно осадить добавлением избытка ацетата натрия в виде комплекса $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$, а при добавлении пероксида водорода — в виде $[\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

Если урановая руда содержит много карбонатов, она подвергается щелочной обработке с помощью растворов NaHCO_3 и Na_2CO_3 . Если в состав руды входит оксид U_3O_8 , то он растворяется только при наличии окислителей с образованием растворимого в воде трикарбонатодиоксоуранатного комплекса:



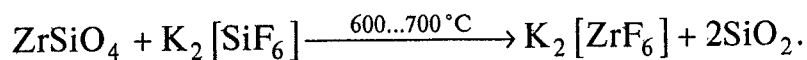
Таким способом уран отделяется от многих сопутствующих металлов: кальция, железа, алюминия, меди и др., так как их карбонаты или гидроксиды в условиях этого метода нерастворимы.

Отделение плутония от примесей осуществляют экстракцией его из азотнокислых растворов трибутилфосфатом в виде комплексов $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]$ или $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}]$. Уран в этих условиях также экстрагируется в виде комплекса $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]$. Коэффициент распределения урана существенно больший (8,0), чем плутония (0,6). При экстракции метилизобутилкетон (гексоном) нитраты плутония извлекаются лучше, чем нитрат уранила. Разделение урана и плутония основано на способности Pu(VI) легко восстанавливаться.

Из продуктов переработки ториевого сырья торий чаще всего экстрагируется в виде нитратного комплекса. При экстракции из водного раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, содержащего избыток азотной кислоты и нитрат кальция, удается получить торий высокой чистоты. Для отделения тория от урана, нептуния и плутония применяют также ионный обмен на анионитах при наличии соляной и азотной кислот. Металлический торий выделяют электролитически из расплавов, содержащих фторидные и (или) хлоридные комплексы $\text{K}[\text{ThF}_5]$, $\text{Na}[\text{ThCl}_5]$, $\text{Na}_2[\text{ThCl}_6]$.

Важной проблемой является получение циркония, не содержащего гафний. Очень маленькое сечение захвата нейтронов у циркония, очищенного от гафния, делает этот металл и некоторые его сплавы пригодными в качестве конструкционных материалов для изготовления трубопроводов для теплообменного вещества в реакторах и также для изготовления других элементов конструкции реактора.

Образование координационных соединений происходит уже при извлечении циркония и гафния из цирконового концентрата:



Спекшуюся массу обрабатывают горячей разбавленной соляной кислотой и после фильтрования кристаллизуют $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$. Поскольку растворимость $\text{K}_2[\text{HfF}_6]$ немного больше, чем гексафтороцирконата калия, для очистки циркония можно использовать фракционную кристаллизацию смеси этих солей. После 15...20 циклов кристаллизации гексафтороцирконат калия содержит 2 % $\text{K}_2[\text{HfF}_6]$, из которого получают достаточно чистый (99,995...99,997 %) цирконий.

Однако чаще для очистки циркония используют методы экстракции или ионного обмена. При экстракции гексаномом солянокислых растворов с добавками NH_4NCS легче переходит в органическую фазу тиоцианатный комплекс гафния, чем циркония. При этом в водной фазе остается 90 % циркония, а содержание примеси гафния равно 0,01 %.

Из азотнокислых растворов (5...8 моль/л HNO_3) трибутилфосфат экстрагирует лучше цирконий в виде $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}]$. Коэффициент распределения для смеси равен 20 с содержанием гафния ≈ 2 %. Важно, что таким способом цирконий очищается не только от гафния, но и от железа, титана, алюминия, которые остаются в водной фазе.

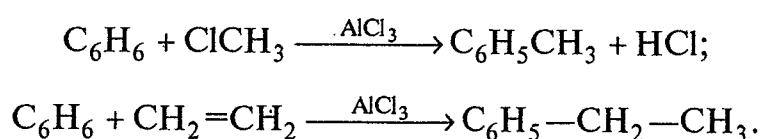
При пропускании кислых растворов нитрата, сульфата или хлорида циркония через катионит гафний сорбируется немного лучше, чем цирконий. Эффект разделения повышается при элюировании сорбированных катионов растворами комплексообразователей. При этом гафний вымывается в последнюю очередь. Ионообменным способом за одну операцию можно получить чистые цирконий и гафний.

Одним из способов переработки концентратов руд, содержащих ниобий и тантал, является разложение их фтористоводородной кислотой в присутствии фторида калия. При 7 %-м содержании H_2F_2 в растворе образуется $\text{K}_2[\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, а в осадке содержится $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$, который в 10 раз хуже растворим, чем оксофторидный комплекс ниобия. Полученный таким способом гептафторотанталат калия содержит 0,1...0,3 % ниобия.

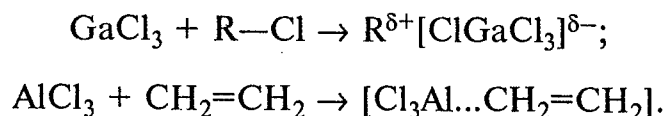
7.3. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Комплексные гидриды — тетрагидроалюминат лития $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ и тетрагидроборат натрия $\text{Na}[\text{BH}_4]$ — широко используются в органическом синтезе в качестве активных восстановителей. Тетрагидроалюминат лития восстанавливает все органические соединения, содержащие функциональные группы $>\text{C}=\text{O}$ и $>\text{C}=\text{N}-$, а тетрагидроборат натрия восстанавливает только кетоны и альдегиды. Таким образом, тетрагидроборат натрия действует как более избирательный восстановитель.

Известно много каталитических реакций, протекающих с предварительным образованием комплекса. Например, синтез гомологов бензола алкилированием методом Фриделя—Крафтса осуществляется в присутствии безводного хлорида алюминия как катализатора:

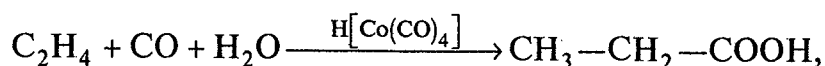


В таких реакциях катализаторами, кроме AlCl_3 , могут быть GaCl_3 , SnCl_4 , FeCl_3 . Все эти соединения способны образовывать как хлоридные, так и разнолигандные комплексы, что и обуславливает их каталитическое действие:



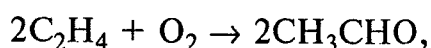
Комплекс $[\text{Cl}_3\text{Al}\dots\text{CH}_2=\text{CH}_2]$ может быстро перейти в другую более активную форму $[\delta^+\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AlCl}_3^{\delta-}]$. Появление заряда δ^+ на атоме углерода обуславливает электрофильность комплекса, что и приводит к его взаимодействию с бензолом.

В органическом синтезе, например, в реакциях гидрокарбогалогенирования, карбонилирования углеводородов, при получении карбоновых кислот и их производных из олефинов



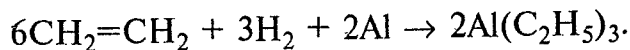
в качестве катализаторов часто применяют поликарбонилметаллы или их производные.

Промышленный процесс окисления этилена кислородом воздуха до ацеталь:



осуществляется в присутствии хлоридов меди(2+) или палладия(2+), образующих в переходном состоянии комплекс $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{OH})\text{Cl}_2]^-$.

К. Циглер впервые осуществил прямой синтез триалкилалюминия из олефинов, водорода и порошка металла:



Триалкилалюминий реагирует с водой с образованием насыщенного углеводорода и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Важным свойством триалкилалюминия является способность присоединять олефины с образованием на первой стадии комплекса $\text{R}_3\text{Al} \cdot \text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$. Если взаимодействуют $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, то сначала получается $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$, присоединяющий далее этилен и образующий полимерный продукт $\text{Al}\{(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{C}_2\text{H}_5\}_3$. Под действием воды этот продукт разлагается на полиэтилен $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ и гидроксид алюминия. При добавлении к триэтилалюминию тетраоксида титана этилен полимеризуется значительно лучше.

Подобно этилену можно полимеризовать пропилен и другие олефины.

Полиэтилен сначала получали полимеризацией этилена при нагревании и под давлением до 1000 атм. К. Циглер и Дж. Натта в 1955 г. предложили использовать координационные соединения алюминия и титана как катализаторы полимеризации этилена, что дало возможность проводить полимеризацию ненасыщенных углеводородов при обычном давлении. Реакция Циглера—Натта имеет большое значение для производства полимерных материалов из алкенов.

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

Некоторые координационные соединения с молекулярным азотом, например $\text{HCoN}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3$, используются как катализаторы гидрирования алкенов.

7.4. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ЖИВЫХ ОРГАНИЗМАХ

Многие биохимические процессы, происходящие в живых организмах, связаны с участием комплексов. В организмах растений, животных и человека, наряду с макроэлементами, содержатся микроэлементы: бор, иод, фтор, хлор, кальций, железо, медь, цинк, магний, молибден, марганец, натрий, калий и др.

Микроэлементы как комплексообразователи входят в состав ферментов. Например, ферменты, окисляющие фенолы и амины до хинонов, являются координационными соединениями меди, а каталазы и пероксидазы — это комплексы железа.

Известна роль *хлорофилла*, являющегося активатором фотосинтеза в растениях. Хлорофилл, поглощая энергию света, превращает ее в химическую энергию окислительно-восстановительных реакций.

Строение хлорофилла было установлено Г. Фишером в 30...40-х годах прошлого столетия. В его основе лежит плоский магниевый комплекс *порфина* — макроцикла, состоящего из четырех пиррольных колец, связанных метиновыми мостиками (см. стр. 91). При поглощении света молекула хлорофилла переходит в возбужденное с временем жизни $10^{-8} \dots 10^{-9}$ с, переходящее в метастабильное (время жизни $10^{-6} \dots 10^{-3}$ с) состояние. За время жизни метастабильно-

го состояния успевают пройти необходимые фотохимические процессы. Поэтому в синтетических системах, моделирующих процессы фотосинтеза, важнейшим параметром является время жизни возбужденного состояния катализатора.

В 1948 г. из печеночного экстракта были выделены красные кристаллы *витамина B₁₂*. Было установлено, что витамин B₁₂ является разнолигандным комплексом кобальта (см. стр. 93). Цианидная группа в этом комплексе может замещаться такими лигандами, как OH⁻, NO₂⁻, SO₃²⁻, NCS⁻, Cl⁻, Br⁻ и др. При этом образуются продукты, мало отличающиеся от B₁₂ своими биохимическими свойствами.

Реакции комплексообразования лежат и в основе процессов дыхания. *Гемоглобин* состоит из белка и связанного с ним гема — окрашенного комплекса железа(II) с протопорфирином, аналогом порфина (см. стр. 92). Связывание кислорода гемоглобином — обратимый процесс. Образовавшийся оксигемоглобин переносится кровью и отдает свой кислород тканям организма. При этом гемоглобин восстанавливается. Если в организм попадают ионы CN⁻ или молекулы CO, NO, AsH₃, (CN)₂, способные образовывать устойчивые связи с железом, то гем перестает координировать кислород, организм отравляется и погибает.

Подобно гемоглобину в живых организмах ведут себя и некоторые другие координационные соединения, например *гемэритрин* — координационное соединение железа(II), в котором белок непосредственно связан с центральным атомом, т. е. без гема. В отличие от гемоглобина, где к центральному атому присоединяется одна молекула кислорода, в гемэритрине молекула кислорода связывается двумя атомами железа. Интересно, что сам гемэритрин бесцветный, а после присоединения кислорода становится вишнево-красным. Гемэритрин не связывает молекулу CO.

В крови некоторых моллюсков содержится *гемоцианин* — координационное соединение меди(I) с полипептидами, способное обратимо связывать кислород. Бесцветный гемоцианин, присоединяя кислород, окрашивается в синий цвет.

Эритроциты некоторых простейших организмов содержат комплекс ванадия с полипептидами — *гемованадин*, также способный образовывать лабильное соединение с кислородом.

Многие годы ведутся исследования по применению комплексных соединений в медицине и сельском хозяйстве. Важное значение имеют химические формы соединений, в виде которых в живые организмы попадают необходимые им элементы. Например, для лечения хлороза необходимы препараты железа. Человеку ионы Fe²⁺ вводят в виде комплекса с аскорбиновой кислотой, так как железо легко окисляется и его действие ослабляется. Для лечения растений при подкормке вносят комплексоны или оксикислоты, которые образуют с железом растворимые комплексы, легче поглощаемые корневой системой.

В 1969 г. было показано, что *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] эффективно действует как противораковый препарат. Введение этого соединения в больной организм приводит к уменьшению объема злокачественной опухоли в 100 раз, а иногда и к полному ее исчезновению. Подобное же действие имеет и *цис*-[Pt(NH₃)₂Br₂].

Транс-изомеры приведенных комплексов не проявляют лечебных свойств. Причина такого разного поведения изомеров дихлородиамминплатины(II) еще не выяснена.

7.5. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Два последних десятилетия XX в. ознаменовались принципиально новыми технологическими решениями. Наступило время информационных технологий, позволивших сформулировать общие принципы развития общества в условиях ограниченных ресурсов планеты. В настоящее время несколько сотваттные персональные компьютеры перерабатывают больше информации, чем первые (в 70...80-х годах) большие вычислительные комплексы, потреблявшие для такой же работы десятки киловатт электроэнергии. Этого удалось достичь, изменив элементную базу компьютеров: от электронных ламп — до полупроводников и далее до интегральных схем, микросхем и, наконец — до микропроцессорной техники. Сегодня на 1 см² кремниевой пластинки микропроцессора размещают десятки миллионов транзисторов.

Это приводит, во-первых, к огромной экономии материалов и соответственно ресурсов для их изготовления. Проводник или другой радиотехнический элемент в современном процессоре более чем в тысячу раз тоньше, чем волос, хотя выполняет те же функции, что и его аналоги в радиотехнических изделиях эпохи радиоламп и полупроводников. Во-вторых, резко уменьшаются энергозатраты для выполнения одной и той же работы.

Абсолютно ясной перспективой становится *переход к техническим элементам молекулярных размеров*. И это не программа далекого будущего, а программа, на которую мировые компании тратят десятки миллиардов долларов в год. Сегодня фотолитографическая техника позволяет «собирать» радиотехнические схемы с размерами деталей 80 нм. За несколько лет планируется переход на размеры деталей 50 нм. Следующий принципиальный шаг, переход к молекулярным размерам, во-первых, актуален, а во-вторых, уже подготовлен развитием химии, в частности, координационной химии. Таким образом, вскоре собирать радиотехнические схемы из деталей молекулярного размера нужно будет методами химии.

Живые организмы дали примеры приборов молекулярных размеров. Живая клетка представляет собой завод по производству разных химических веществ и разных видов энергии. Отдельные части клетки могут выполнять функции преобразователя энергии, поглощая солнечный свет и преобразуя его в энергию образования связей в сложных соединениях (фотосинтез). Энергия химических процессов, наоборот, может преобразовываться в свет (хемилюминесценция) или в электрические импульсы.

Качество технологий в значительной мере определяется затратами энергии и полнотой ее использования.

Развитие нанотехнологий и супрамолекулярной химии позволило в последние годы перейти к созданию молекулярных приборов для нужд техники. Радиотехнические элементы современных процессоров уже приближаются к моле-

кулярным размерам. На стадии технических испытаний находятся носители памяти, в которых функции элементарных ячеек памяти выполняют отдельные молекулы.

Электронные приборы собираются из таких компонент как проводники, диоды, транзисторы, переключатели и др. Приборы молекулярной электроники собираются из молекул, выполняющих такие же необходимые электрические, оптические, механические и др. функции.

Последние 20 лет прошлого века ознаменовались становлением и бурным развитием супрамолекулярной химии и дизайна функциональных материалов. Химические соединения и материалы стали рассматриваться теперь не просто как сырье, из которого механическими методами изготавливают нужные детали и механизмы. Химическое соединение становится самостоятельным техническим изделием — магнитом, ячейкой памяти, диодом, транзистором и т. д. Но в отличие от привычных макроскопических изделий имеет молекулярные размеры. Соединение разных молекул с нужными свойствами в единую супрамолекулу, способную выполнять заданные технические функции, осуществляется методами супрамолекулярной химии.

Функциональные материалы нового поколения, химия которых бурно развивается — это системы, имеющие более высокий уровень интегрирования определенным образом расположенных и связанных между собой супрамолекул, и являющиеся в целом функционирующими техническими приборами (изделиями). Технология сборки молекулярного прибора, разумеется, осуществляется методами химии.

7.5.1. Фотохимические процессы и молекулярные приборы

Фотохимические процессы привлекают внимание химиков с самого начала существования химии как науки. Давно известно, что облучение реагентов ультрафиолетовым или видимым светом приводит к новым реакциям. Хотя ученые давно осознали большое значение фотосинтетических процессов, происходящих в природе, моделирование подобных процессов в лабораторных условиях и создание технологий фотосинтеза, работающих с такой же эффективностью, как это происходит в живых клетках, остается вызовом XXI в.

XX в. стал началом использования фотохимических процессов для консервирования энергии Солнца и преобразования ее в другие виды: химическую, электрическую и др. Фотохимические процессы положены в основу создания современных носителей информации, а также сохранения и переработки информации. Фотохимические превращения успешно используются для дизайна элементов молекулярной электроники.

Альтернативные источники, преобразование и консервирование энергии

Начнем с очень актуальной проблемы — эффективного использования солнечной энергии. Световая энергия может быть использована (кроме тривиального освещения), во-первых, для преобразования ее в излучение с нужной частотой и поляризацией. С помощью нелинейных преобразователей света длину волны можно увеличить или уменьшить. Во-вторых, световую энергию можно

преобразовать в электрическую или энергию химических связей. Последний процесс, фотосинтез в природе, является одним из основных, обеспечивающих жизнь на нашей планете. Особенно важно, что преобразование энергии света в энергию образования новых соединений (биомассы) происходит в природе со 100 % квантовым выходом. Фотохимический синтез используется и в промышленности, однако эффективность использования световой энергии, как правило, не превышает 10 %.

Во многих лабораториях мира ведутся исследования проблем преобразования энергии солнечного излучения в электрический ток и методов фотохимического разложения воды на водород и кислород. Для их решения предложены разные фотохимические устройства и технологии, в основе которых лежит процесс фотополяризации, заключающийся в возбуждении вещества с последующим переносом электрона с одной (донорной) части (группы) молекулы на другую, акцепторную часть. Этот процесс реализуется, например, с помощью супрамолекулы, состоящей из трех частей: донора (Д), акцептора (А) и мостика — проводника (М), связывающего донорный фрагмент с акцепторным (рис. 7.1).

Результатом такого процесса является разделение зарядов, возникновение заряженных частей D^+ и A^- . Энергия поглощенного кванта света превращается в энергию создания пары заряженных частиц.

В устройствах-преобразователях света осуществляется процесс переноса энергии от донора к акцептору. Квант света $h\nu_1$, поглощенный хромофором X_1 , переносится через мостиковый фрагмент к другому хромофору X_2 , излучающему квант света с другой энергией $h\nu_2$ (рис. 7.2)

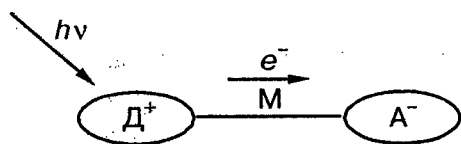


Рис. 7.1. Схема переноса заряда в сложных молекулах

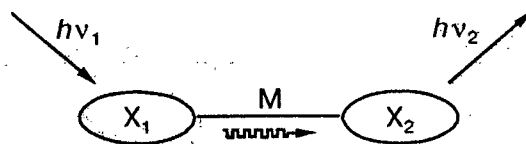


Рис. 7.2. Схема переноса энергии в сложных молекулах

Такие конструкции реализованы практически. Например, на рис. 7.3 приведены соединения с функциями Д—М—А, синтезированные в Болонском университете, в лаборатории профессора В. Бальцани. Донором является комплекс $[Ru(II)(bpy)_3]$, мостиком — полифениленовая цепь $(Ph)_n$ с $n = 3...7$. Акцептором могут быть бипиридинатные комплексы $Os(II)$ или $Os(III)$.

Дизайн таких систем поясним с помощью принципиальных энергетических схем, приведенных на рис. 7.4.

Квант света $h\nu$ поглощается хромофором донора (Д) — процесс 1. Возбужденный электрон может перейти на энергетически более выгодный свободный уровень, непосредственно связанного с хромофором мостика (М) — процесс 2. Далее, как и в процессе 2, электрон может перейти на энергетически более выгодный свободный уровень, связанного с мостиком акцептора (А) — процесс 3. Все перечисленные процессы возможного переноса электрона показаны на рис. 7.4 сплошными линиями-стрелками с соответствующими номерами. Вместе с тем, на рисунке приведены альтернативные процессы, изображенные пунктирными линиями.

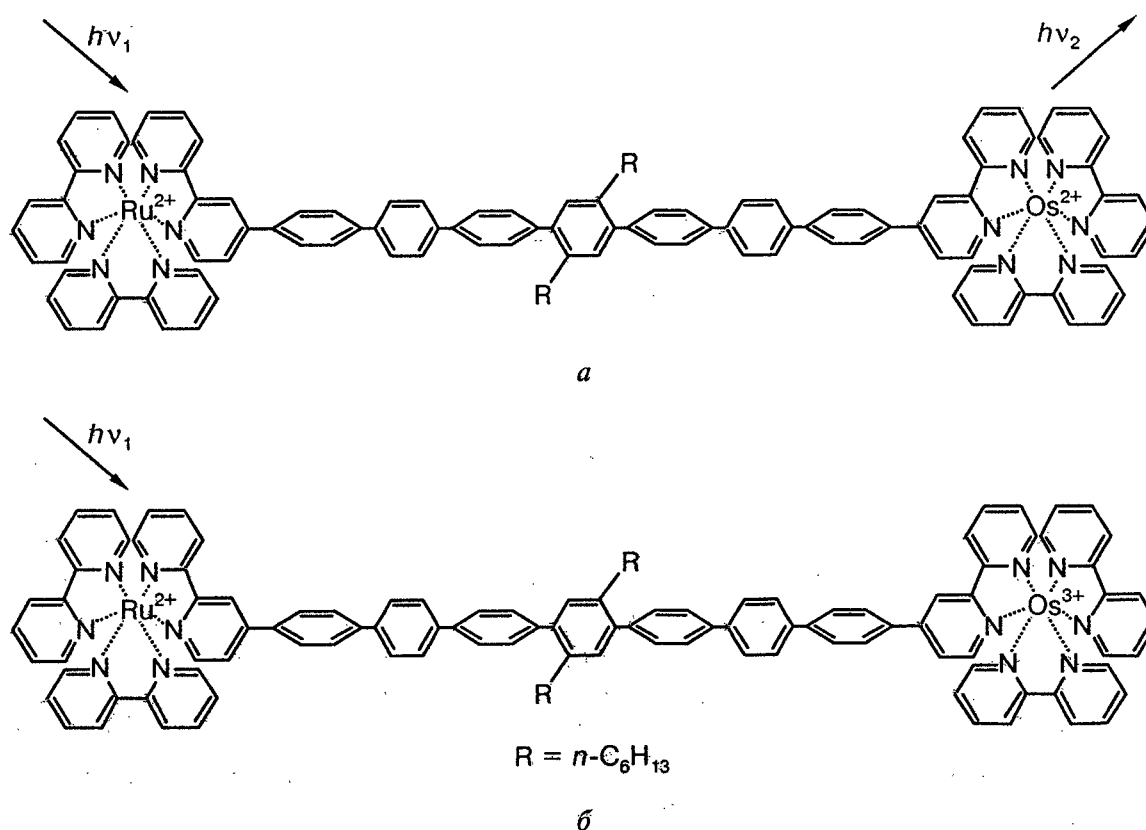


Рис. 7.3. Супрамолекулярные структуры, выполняющие функции переносчика энергии (а) или электрона (б)

Поглощая квант света, молекула Д переходит в возбужденное состояние (процесс 1), выйти из которого она может двумя путями — 2 и 4. Процесс 2 — это продуктивный путь, приводящий к переносу электрона на молекулярный фрагмент М. Конкурирующий процесс 4 безызлучательно возвращает молекулу Д в основное состояние, и поглощенный в процессе 1 квант света бесполезно расходуется на нагревание материала. Соотношение вероятностей реализации процессов 2 и 4 определяет эффективность работы этого фрагмента супрамолекулы. Понятно, что для достижения цели, необходимо чтобы вероятность процесса 4 была намного меньше вероятности процесса 2. Аналогичная ситуа-

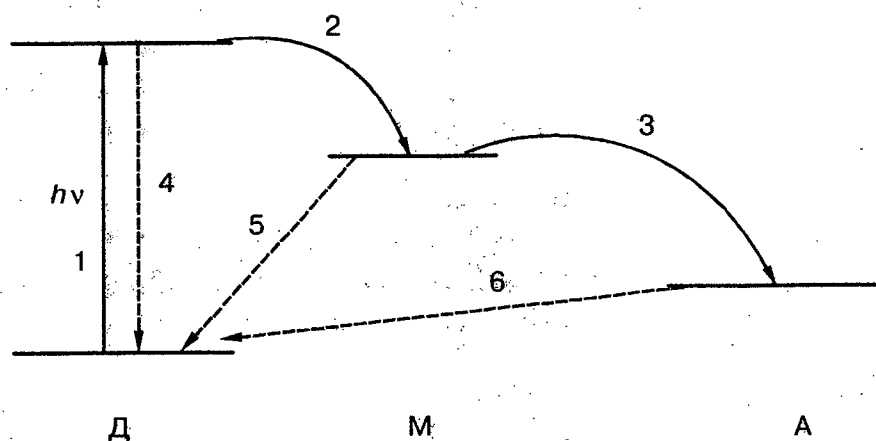


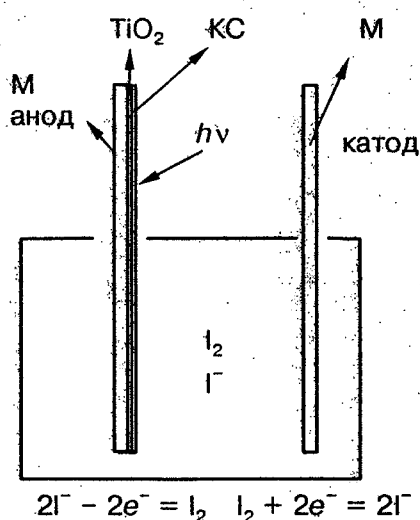
Рис. 7.4. Принципиальная схема энергетических уровней молекул Д, М, А в супрамолекулярной структуре Д—М—А и возможные пути переноса электрона

ция существует при переходе электрона с М на А. Тут конкурирующими процессами являются 3 (продуктивный) и 5 (непродуктивный). Таким образом, дизайн супрамолекул типа Д—М—А должен учитывать не только взаимное положение энергетических уровней компонентов, а и вероятности продуктивных и непродуктивных процессов.

Проведенный анализ поясняет, почему именно супрамолекулярные соединения имеют принципиальное преимущество в реализации процессов переноса энергии или электрона. Если процессы поглощения света и переноса заряда осуществлять с помощью химически не связанных донора (Д) и акцептора (А), как это делалось до формирования супрамолекулярной химии, то молекула Д, поглотив квант света, должна столкнуться в растворе с молекулой А, чтобы мог произойти перенос электрона. Для этого нужно время. Однако соотношение между временем столкновения, временем жизни контактной пары Д · А и временем жизни молекулы Д в возбужденном состоянии тяжело предвидеть. Обычно время, необходимое для столкновения, намного больше, чем время жизни возбужденного состояния молекул. Поэтому связывание всех участников переноса энергии (электрона) в супрамолекулу устраняет много неопределенностей и повышает эффективность дизайна функциональных соединений с нужными свойствами.

Рассмотрим примеры использования процессов переносов энергии или заряда.

Принципиальная конструкция фотоэлектрохимической ячейки, которая может быть использована в технологии преобразования солнечной энергии в электрическую показана рис. 7.5. Анод является электропроводящей пластинкой (М), на которую нанесен тонкий (несколько нанометров) слой из наночастиц TiO_2 . Диоксид титана — полупроводник, который, поглощая кванты света в ультрафиолетовом диапазоне, становится проводником вследствие возбуждения электронов в зону проводимости. Поскольку основная часть солнечного излучения, достигающая поверхности Земли, состоит из излучения в видимом диапазоне, для возбуждения TiO_2 применяют *сенситизаторы* — вещества, интенсивно поглощающие свет в видимом диапазоне и, адсорбируясь на поверхности полупроводника, образуют примесные уровни, находящиеся ближе к зоне проводимости.



Так становится возможным переход полупроводник—проводник при облучении сенситизированного TiO_2 видимым светом. В качестве сенситизаторов испытано много органических красителей и координационных соединений с разными лигандами.

Например, эффективным сенситизатором оказалось соединение $[\text{RuL}_3]^{4-}$ (L — 5,5'-дикарбокси-2,2'-бипиридин). Благодаря наличию карбоксильных групп в лиганде, комплекс прочно связы-

Рис. 7.5. Принципиальная конструкция фотоэлектрохимической ячейки для преобразования солнечной энергии в электрическую (КС — координационное соединение)

вается с поверхностью наночастиц TiO_2 , а большая поверхность слоя TiO_2 благоприятствует созданию достаточно высокой концентрации координационных соединений и эффективности сенсibilизации. Адсорбированный комплекс $[\text{RuL}_3]^{4-}$ является одновременно и донором электронов. Таким образом, при действии кванта света электрон из координационного соединения переносится на TiO_2 и далее (по электрическому контуру) на катод. Образовавшаяся дырка на координационном соединении превращает его в сильный окислитель, и фотоэлектрод функционирует как анод. Если в растворе фотоэлектрохимической ячейки использовать в качестве обратимо окисляющейся и восстанавливающейся системы смесь иодида калия и иода, то окисленный комплекс превратит иодид в иод, сам при этом восстанавливаясь. Таким образом, на аноде будет происходить фотохимическое окисление иодид-иона в иод. Подобрав материал катода с малым перенапряжением для восстановления иода в иодид-ион, можно создать катодный полуэлемент и фотоэлектрохимическую ячейку в целом. Движущей силой описанной электрохимической ячейки является энергия света, которая частично тратится на работу анодного полуэлемента, а остальная часть может быть использована по любому назначению.

Увеличения эффективности использования световой энергии в фотохимических технологиях можно достичь с использованием супрамолекулярных систем с несколькими светопоглощающими центрами, в которых проявляется эффект антенны. Некоторые примеры таких соединений на основе дендримеров рассмотрены в гл. 2. Еще один пример сложной супрамолекулярной системы, состоящей из четырех комплексов цинка с порфирином, соединенных между собой дифенилацетиленовыми мостиками, приведен на рис. 7.6. Связанные между собой комплексы являются донорной частью супрамолекулы $(\text{ZnPorf})_4$, которая, поглощая свет, ионизируется с переносом электрона сначала на мостиковый фрагмент не связанного в комплекс порфирина (Porf , мостиковый фрагмент) и дальше на акцепторный фрагмент фуллерена (C_{60}).

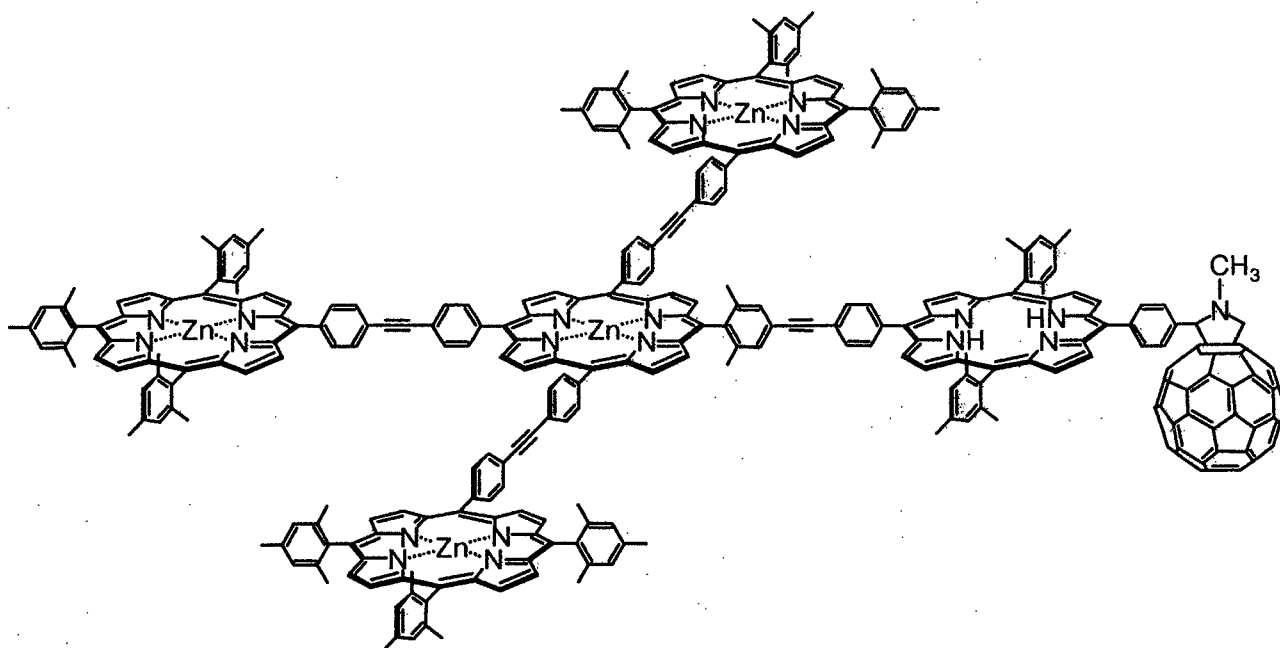
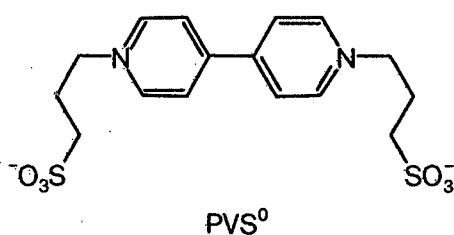
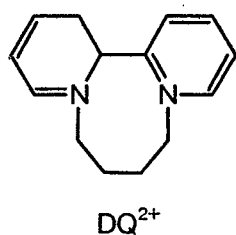


Рис. 7.6. Супрамолекулярное соединение, в котором фоторазделение зарядов происходит с квантовым выходом, близким к 1

Таким образом, после поглощения кванта света получается соединение с разделенными зарядами $[(\text{ZnPorf})_4^+ - \text{Porf} - \text{C}_{60}^-]$. Важно, что разделение зарядов в этом соединении происходит с квантовым выходом 0,98. Время жизни состояния с разделенными зарядами в бензонитриле равно 25 мкс. Оба фотохимических параметра являются значительным достижением, и американским авторам, синтезировавшим и исследовавшим это координационное соединение, удалось приблизиться к эффективности природных фотосинтетических систем. Для сравнения скажем, что в фотосинтезирующих центрах бактерий время жизни состояний с разделенными зарядами равно 0,1 с. Время жизни состояний с разделенными зарядами — важный параметр, потому что за это время должна произойти химическая реакция с участием таких возбужденных состояний. Таким образом, проектируя фотоэлектрохимическую реакцию, необходимо согласовать время жизни возбужденных состояний реагентов с временем прохождения химической реакции. Например, время жизни возбужденного состояния $[\text{Ru}(\text{bpy}(\text{COO})_2)_3]^{3-*}$, образовавшегося из комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy}(\text{COO})_2)_3]^{4+}$ после переноса электрона на TiO_2 в приведенном выше примере, должно быть достаточным для его окислительно-восстановительного взаимодействия с иодид-ионом.

Получить долго живущие состояния с разделенными зарядами часто удается в гетерофазных системах.

Китайские исследователи использовали фторуглеводородную полимерную мембрану (Nafion) импрегнированную комплексом $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ и солью с двухзарядным катионом N,N'-тетраметил-2,2'-пиридилпиридин (DQ^{2+}). В водном растворе, с которым контактировала мембрана, находилось нейтральное соединение бис(N-пропилсульфонат)-4-(4'-пиридил)пиридин (PVS^0).



После поглощения комплексом рутения кванта света происходит перенос электрона с комплекса на DQ^{2+} и далее на PVS^0 .

Электрохимические потенциалы возбужденного комплекса рутения, DQ^{2+} и PVS^0 , характеризующих термодинамическую разрешенность таких окислительно-восстановительных процессов, приведены на рис. 7.7. Важно, что в этой системе два реагента — комплекс и DQ^{2+} — закреплены в мембране, а третий компонент — PVS^0 — находится в растворе. Возможно, именно это обстоятельство уменьшает вероятность контакта PVS^0 с захваченным электроном (PVS^{*-}) с донорами электронов и потому возрастает время жизни частиц с разделенными зарядами. Китайские исследователи установили, что время жизни состояний с разделенными зарядами в такой системе может составлять несколько часов. Электрод с нанесенной полимерной пленкой такого состава показал хорошие свойства для использования его в фотоэлектрохимических технологиях.

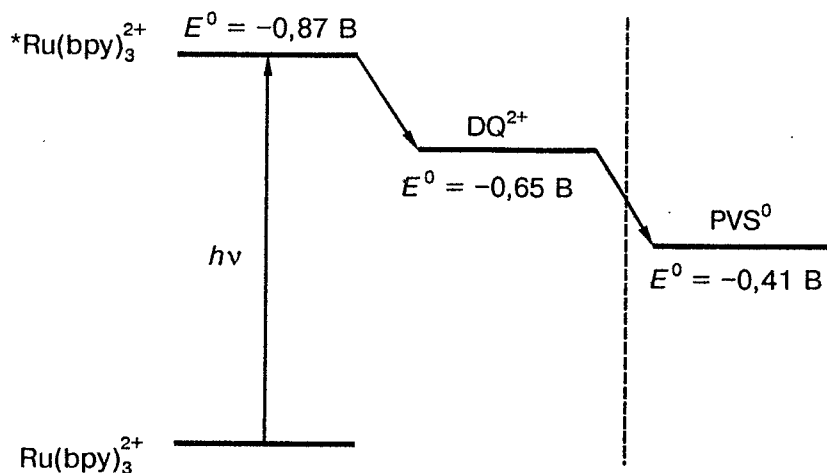


Рис. 7.7. Диаграмма электрохимических потенциалов (относительно н. к. э.) компонентов реакции фотопереноса электрона

Приведенные экспериментальные данные показывают, что по ряду важнейших параметров (квантовый выход, время жизни состояний с разделенными зарядами) синтетические фотосистемы приближаются к природным.

Сохранение и переработка информации

Возможность использования отдельных молекул как носителей информации означала бы революционные изменения в информационной технике. Для реализации этого необходимо, во-первых, чтобы молекула могла существовать в двух или нескольких метастабильных состояниях. Во-вторых, должны существовать методы перевода молекул из одного состояния в другое и методы определения, в каком состоянии находится молекула. Для практических целей важно также, чтобы разные состояния были достаточно стабильными в требуемых условиях, например, в условиях температуры функционирования обычных приборов: от -40 до $+70$ °C.

Открыто много комплексов, которые способны существовать в двух и более состояниях. Прежде всего, это разные виды изомеров.

В разд. 3.4.7 были приведены примеры бистабильных молекулярных магнитов. Кривые намагничивания—размагничивания содержат петлю гистерезиса, что дает возможность использования этих веществ для записи, хранения и переработки информации. Свойство, различающее формы молекул в этом случае, — магнитная восприимчивость.

Широко изучаются и другие виды бистабильности и методы ее регистрации. Рассмотрим, например, бистабильность, возникающую из-за разных способов координации лигандов.

В 1977 г. были открыты два метастабильных состояния нитропруссид-иона натрия, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, возникающие после облучения комплекса светом. Вскоре были открыты другие комплексы с нитрозо-группой во внутренней сфере, образующие метастабильные состояния после облучения светом. Детальные исследования показали, что формы комплексов различаются способом координации нитрозо-группы. В основном (наиболее стабильном) состоянии металл и атомы нитрозо-группы расположены линейно, и нитрозо-группа координирована атомом азота. В одном из метастабильных состояний

расположение атомов М, N, O остается линейным, но нитрозо-группа координируется атомом кислорода. В другом метастабильном состоянии угол М—О—N близок к 90°. Хотя в самом нитропруссиде натрия метастабильные состояния устойчивы лишь при температуре около 30 К, удалось синтезировать комплексы со значительно более стабильными состояниями: *транс*-[Ru(H₂O)(en)₂NO]Cl₃ (267 К), [Ru(NH₃)₅NO]Cl₃ (273 К), *транс*-[Ru(Hox)(en)₂NO]Cl₂ (277 К). Таким образом, достигнутая устойчивость метастабильных состояний при комнатной температуре дает надежду на возможность существования более устойчивых нитрозо-комплексов и их применение в информационных технологиях.

7.5.2. Сенсоры

В начале 80-х годов XX в. закрепился термин *молекулярное распознавание*, характеризующий специфическое взаимодействие двух молекул с образованием супрамолекулярного соединения как за счет пространственной комплементарности (соответствия), так и за счет комплементарного расположения координационных центров. Вначале молекулярное распознавание больше изучали биохимики, так как взаимодействие *рецептора* (как правило, ковалентно связанного с белком) с *субстратом* (часто низкомолекулярным соединением) — основная причина уникальной селективности биохимических процессов.

Комплекс рецептор—субстрат образуется не за счет ковалентного связывания, а за счет множественных межмолекулярных взаимодействий. Высочайшая селективность образования таких комплексов достигается из-за пространственного и функционального соответствия взаимодействующих компонентов, называемого также соответствием типа ключ—замок. Этой аналогией подчеркивается пространственное соответствие.

«Простые» примеры влияния пространственного соответствия на устойчивость комплексов уже обсуждались при рассмотрении влияния соотношений радиусов центрального атома и одноатомных лигандов на координационное число металлов, а также влияния соотношения ионных радиусов металлов и размеров полостей краун-эфиров на устойчивость их комплексов.

Супрамолекулярная химия обобщила идеи синтеза материалов типа *хозяин—гость* и дала много примеров *распознавания* взаимодействующих веществ. Соответствие размеров и форм внешней поверхности молекулы-гостя и поверхности полости (соответствие *ключ—замок*) называют также *топологическим соответствием* (*комплементарностью*). Близкую форму и размер поверхности может иметь много разных по составу молекул. Поэтому в дополнение к топологической комплементарности необходимой является также *химическая комплементарность*. Это означает, что на поверхности полости хозяина и молекулы гостя должны находиться функциональные группы, обеспечивающие специфические межмолекулярные взаимодействия в системе хозяин—гость. Например, это могут быть протонодонорные и протоноакцепторные группы, расположенные на поверхности гостя и хозяина в строгом пространственном соответствии.

Эта идея была обобщена на синтез технологических материалов разного назначения с применением *молекулярного импринтинга*.

Молекулярный импринтинг — это метод синтеза материалов, в котором в матрице (хозяине) создаются полости, комплементарные к молекулам гостя.

Молекулярный импринтинг — это метод синтеза в том или ином материале-хозяине полости, имеющей топологическое и функциональное соответствие с распознаваемой молекулой-гостем. Способ синтеза выбирают исходя из задачи. При применении золь-гель технологии вещество-гость растворяют в золе, и после образования геля его удаляют с помощью подходящего растворителя или путем нагревания геля выше температуры разложения вещества-гостя. Широкое распространение получил *темплатный синтез*, при котором темплатом являются молекулы гостя. Наибольшие успехи достигнуты при темплатном синтезе супрамолекулярных координационных соединений. Темплатом могут быть как ионы, так и нейтральные молекулы. Как и при применении золь-гель технологии, темплат после синтеза удаляют с помощью растворителей или кислот или щелочей.

Хорошо изучен также метод, при котором молекула-гость помещается в полимерную матрицу. Схематически такой синтез проиллюстрирован на рис. 7.8. На рисунке прямоугольниками, кружочками или треугольниками обозначены функциональные группы, обеспечивающие связывание молекулы-гостя с матрицей хозяина; светлые связаны с молекулой гостя, темные — с матрицей хозяина. На первой стадии синтеза (рис. 7.8, а) готовят раствор из трех компонентов: мономеров, содержащих определенные функциональные группы и фрагмент с двойной связью (рис. 7.8, а 1), молекул-гостей (рис. 7.8, а 2) и мономера, образующего основную массу полимера (рис. 7.8, а 3). При образовании раствора молекулы мономера, содержащие требуемые функциональные группы, связываются с молекулами гостя (рис. 7.8, б). На второй стадии проводится полимеризация (рис. 7.8, в). Молекула-гость теперь находится в полимерной матрице и связана с ней с помощью функциональных групп. Наконец, на третьей стадии молекулы гостя вымываются из полимерной матрицы-хозяина, и в ней образуются полости (рис. 7.8, г), пространственно и функционально соответствующие молекулам гостя. Такой полимер образует наиболее прочные соединения с молекулами, имеющими форму полости с соответствующим пространственным расположением функциональных групп.

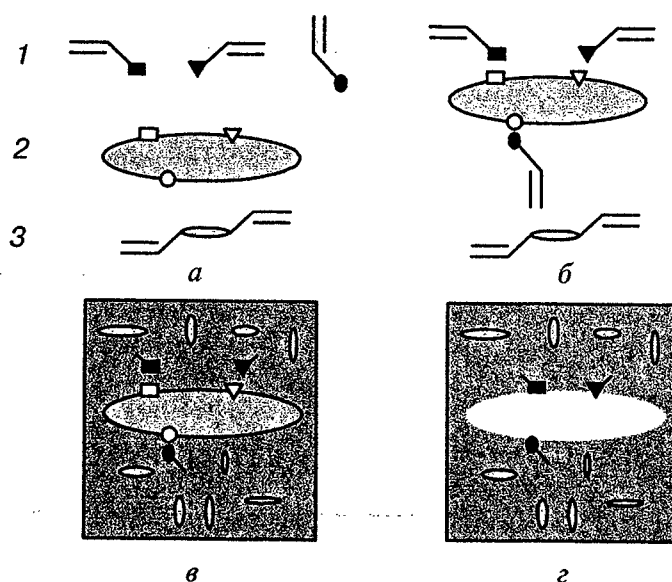


Рис. 7.8. Схема молекулярного импринтинга

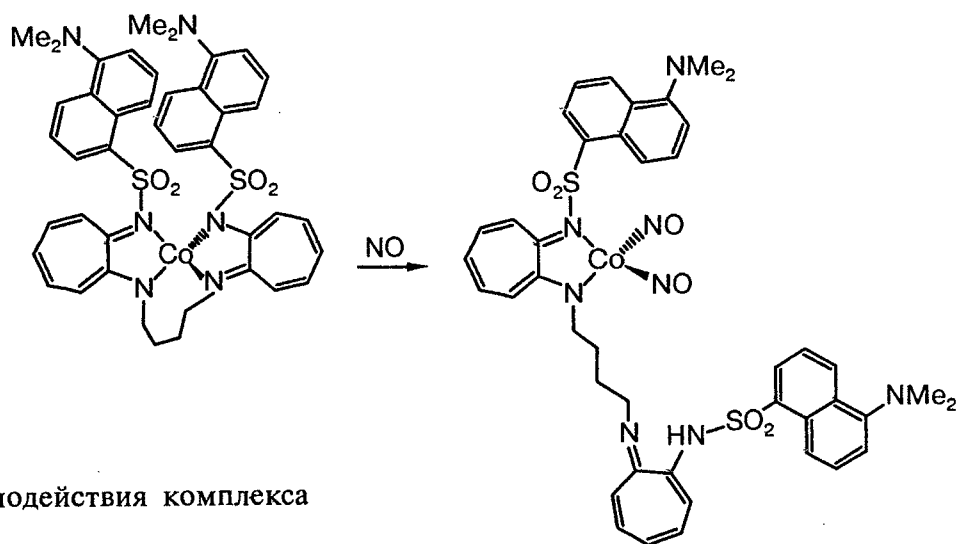


Рис. 7.9. Схема взаимодействия комплекса Co(II) с оксидом азота

Рассмотренные синтетические материалы по селективности сопоставимы с реакциями молекулярного распознавания при фермент-субстратных взаимодействиях в живой природе.

Рассмотрим другие примеры дизайна сенсоров.

Схема взаимодействия комплекса Co(II) с оксидом азота приведена на рис. 7.9. В состав лиганда входят две дансильные группы, содержащие нафталиновое ядро и потому являющиеся люминофорами. Однако наличие связей кобальта с атомами азота, к которым присоединены дансильные группы, приводит к почти полному гашению люминесценции этих групп. Присоединение двух молекул NO к комплексу изменяет его строение, вследствие чего одна из дансильных групп становится достаточно удаленной от кобальта и ее люминесценция становится интенсивной.

Таким образом, приведенный комплекс может быть использован для построения сенсора, качественно и количественно определяющего содержание NO.

Аналогичная идея применена для синтеза комплекса, чувствительного к наличию CO. Состав комплекса Ru(II) и схема его взаимодействия с оксидом углерода приведены на рис. 7.10. Люминофором в этих комплексах является пирен. Интенсивная люминесценция сохраняется в обоих комплексах. Комплекс без координированных молекул CO имеет люминесценцию цвета синего индиго с

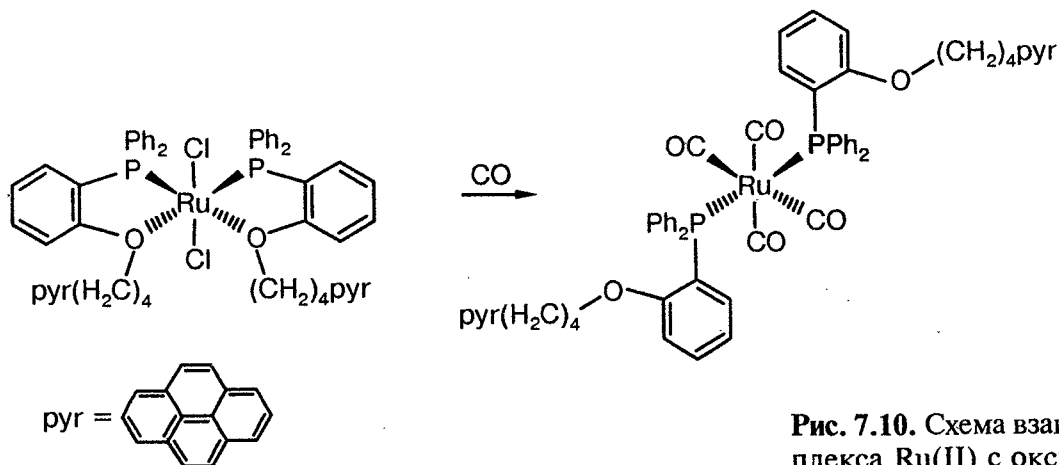
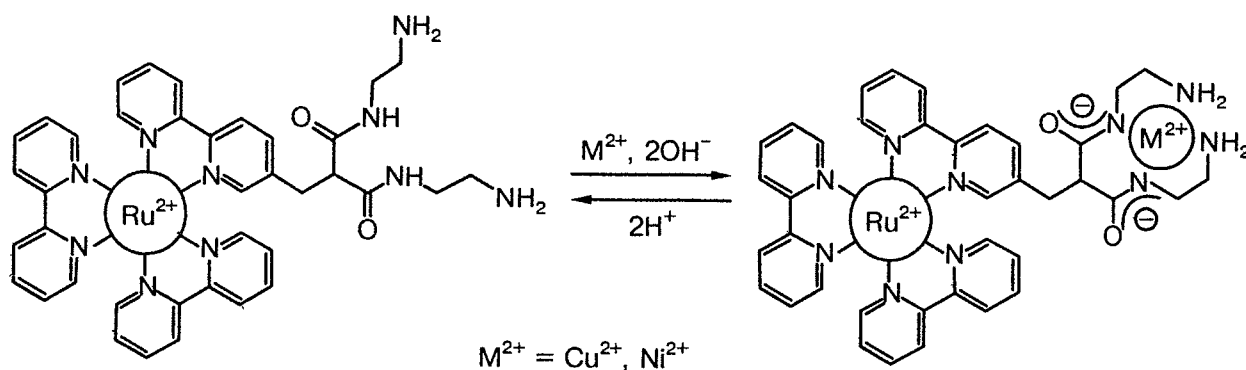


Рис. 7.10. Схема взаимодействия комплекса Ru(II) с оксидом углерода

Рис. 7.11. Состав комплексов Ru^{2+} и $Ni^{2+}(Cu^{2+})$

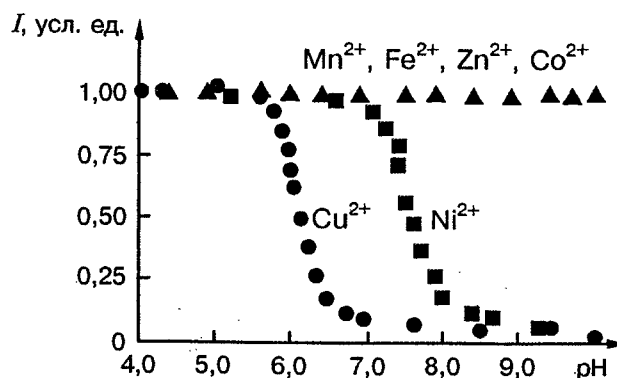
максимумом полосы 475 нм. После присоединения молекул СО цвет люминесценции становится сине-зеленым, что и может применяться в анализе.

В другом примере в качестве люминофора использован трис-бипиридинатный комплекс $Ru(II)$, в котором одна из молекул бипиридина связана с биподандным диоксотетрааминовым лигандом (рис. 7.11). Этот лиганд выполняет роль рецептора при взаимодействии с ионами Ni^{2+} и Cu^{2+} в водных растворах. Комплексообразование зависит от pH, и состав исходного комплекса рутения выбирался исходя из того, чтобы реакция его комплексообразования с ионами никеля и меди происходила в нейтральной или слабощелочной среде.

Зависимости интенсивностей люминесценции водных растворов эквимольных смесей комплекса рутения и солей разных металлов от pH приведены на рис. 7.12. Как видно из этих данных, в присутствии соли меди(II) люминесценция комплекса начинает понижаться при pH 5,8 и почти полностью гасится (уменьшается на 95 %) при pH 6,8, а в присутствии соли никеля(II) соответственно — при pH 7,5 и pH 8,5. Измерения интенсивности люминесценции в присутствии солей Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} и Co^{2+} показали, что наличие этих солей не влияет на нее.

Кривые титрования водного буферного раствора (pH 7) рутениевого комплекса растворами солей меди и никеля показаны на рис. 7.13. Из этих данных видно, что такая технология позволяет определить очень низкие концентрации меди.

Гашение люминесценции комплекса $[Ru(Ph_2phen)_3]^{2+}$ (Ph_2phen — 4,7-дифенил-1,10-фенантролин) кислородом с успехом применяется для чувствитель-

Рис. 7.12. Зависимость интенсивности люминесценции от pH водных растворов с эквимольным соотношением концентраций $M : L$

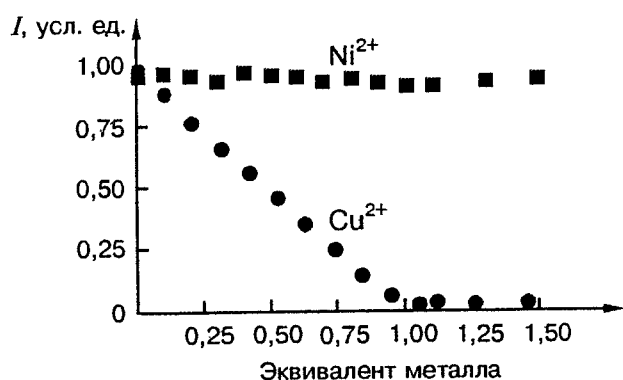


Рис. 7.13. Кривые титрования $1 \cdot 10^{-7}$ М раствора комплекса рутения растворами солей металлов при pH 7

ного определения содержания кислорода в газовой фазе и растворах. Зависимость интенсивности люминесценции рутениевого комплекса, импрегнированного в полимерную пленку, от содержания кислорода в контактирующей с ней газовой фазе показана на рис. 7.14, а. Из этих данных видно, что чувствительность люминесценции к содержанию кислорода сохраняется в широком диапазоне его концентраций. Чувствительность метода продемонстрирована на примере определения содержания кислорода в выдыхаемом воздухе (рис. 7.14, б). В левой части рисунка уменьшение интенсивности связано с задержкой дыхания, и кислород, находящийся в воздухе, гасит люминесценцию. Дальнейший всплеск люминесценции связан с тем, что в выдохнутом после задержки дыхания воздухе, содержание кислорода мало. Далее при нормальном дыхании получается кривая, амплитуды колебания которой характеризуют степень усвоения кислорода во время дыхания.

Были синтезированы люминофоры, изменяющие интенсивность люминесценции под влиянием ионов щелочных металлов.

Синтезированы лиганды, в которых использованы бистирил-производные как люминофорные и краун-эфиры как комплексообразующие группы (рис. 7.15). Оказалось, что 12-Краун-4 ($n = 1$) действительно повышает интенсивность флуоресценции пропорционально концентрации ионов Na^+ и почти не реаги-

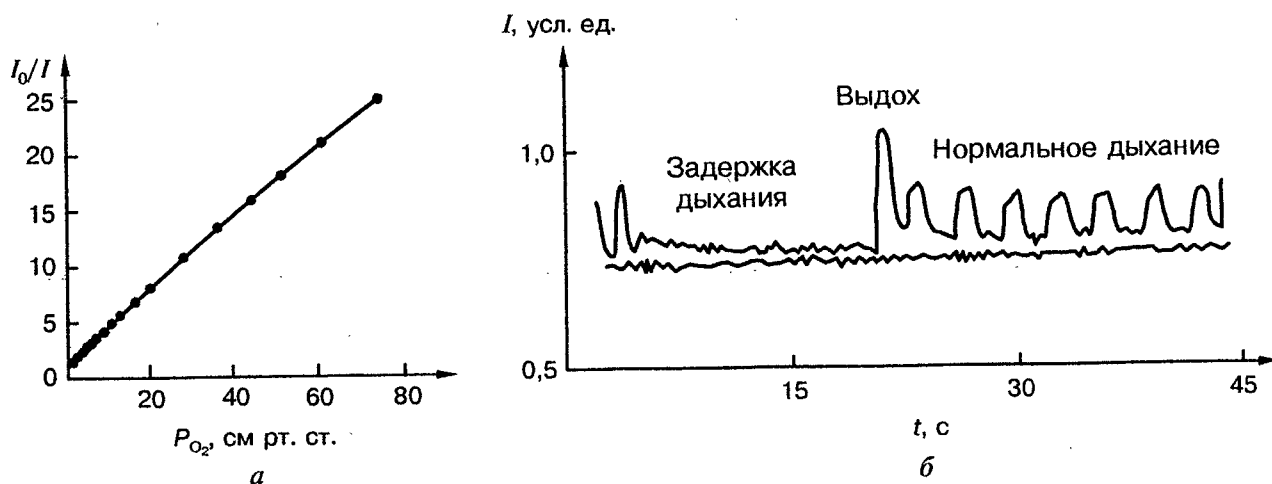


Рис. 7.14. Зависимость интенсивности люминесценции комплекса $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3]^{2+}$ от концентрации кислорода:
а — калибровочный график; б — график изменения интенсивности люминесценции в процессе дыхания

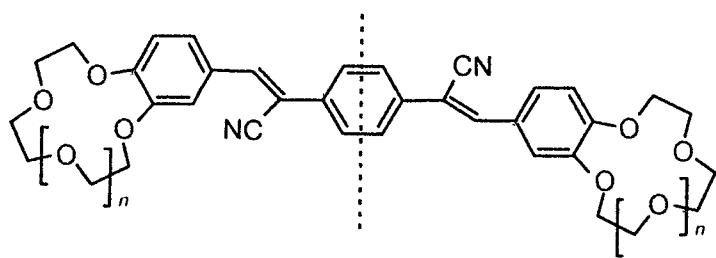
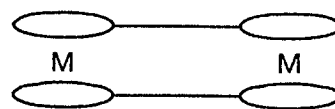
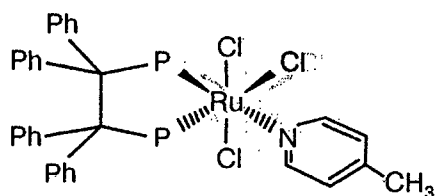
Рис. 7.15. Комплексообразующий люминофор, $n = 1 \dots 3$ 

Рис. 7.16. Сэндвичевая структура КС с двумя центральными атомами

рует на присутствие ионов K^+ и Cs^+ . 15-Краун-5 ($n = 2$) оказывается чувствительным к ионам K^+ и Pb^{2+} , а 18-краун-6 ($n = 3$) повышает интенсивность люминесценции лишь в присутствии ионов Cs^+ . Было доказано, что такая селективность не связана лишь с соотношением размеров ионов и координационной полости краун-эфиров. Особенностью этих лигандов является образование координационных соединений с металлами с соотношением $M : L = 1 : 1$ (точнее $2 : 2$) сэндвичевого типа с двумя ионами, связанными двумя лигандами в один комплекс (рис. 7.16).

Одно из интересных и перспективных применений современных сенсорных технологий — это распознавание запахов и вкусов, т. е. придание сенсорам органолептических свойств человека и животного. Это достигается одновременным использованием нескольких сенсоров с микропроцессорной обработкой сигналов. Такие сенсоры получили даже специальные названия *электронный нос* и *электронный язык*.

Авторы одной из таких сенсорных технологий поставили задачу различить привкусы (горький, сладкий, кислый и соленый) разных напитков. Для этого использовали четыре сенсорных материала (по количеству аналитов-привкусов), среди которых (под номером 4, рис. 7.17) был испытан комплекс трихлоро-1,2-бис(дифенилфосфин)этан-γ-пиколинерутений(III):



Материалы в виде тонких пленок размещали между двумя проводящими пластинками и измеряли емкость полученного конденсатора.

Все четыре конденсатора размещались в одном измерительном блоке и одновременно контактировали с анализируемой жидкостью. Результаты измерений электрической емкости четырех конденсаторов с разными сенсорными веществами для пяти жидкостей приведены на рис. 7.17.

Как видим, диэлектрические свойства выбранных веществ, отражающиеся в величинах измеренных электрических емкостей, оказались чувствительными к индивидуальным свойствам исследованных жидкостей. Интересно, что два образца воды, применяющиеся в аналитической практике как аналитически чистые, имеют разные показатели по этим измерениям и могут быть идентифицированы. Важнейшая особенность такой сенсорной технологии состоит в том, что каждый сенсор имеет свое соотношение величин сигналов для разных

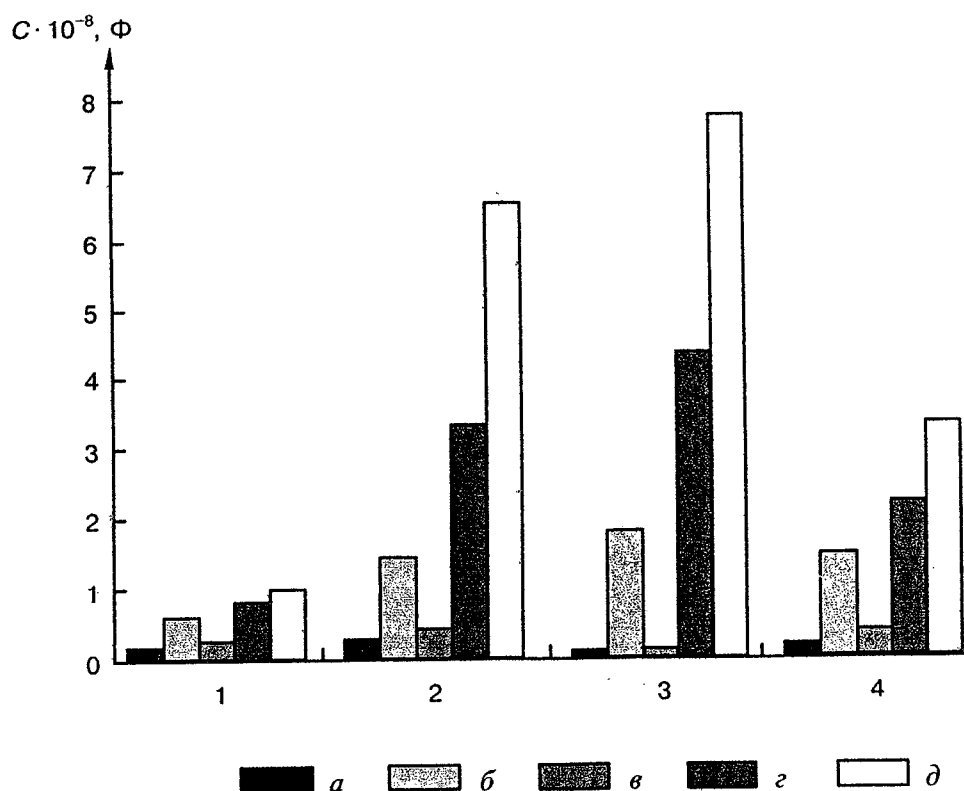


Рис. 7.17. Электрические емкости 4-х сенсоров для разных напитков:

а — вода очищенная фильтром Milli-Q; *б* — дистиллированная вода; *в* — минеральная вода; *г* — кофе; *д* — кокосовый напиток

жидкостей (напитков). Именно это позволяет однозначно решить соответствующую систему уравнений и не только идентифицировать сами напитки, а и определить их содержание в смесях.

Таким образом, рассмотренные методы сенсорных технологий демонстрируют большую эффективность применения супрамолекулярных структур, в которых удастся объединить комплексобразующие и информационные функции, обусловленные возникновением оптических или электрических сигналов, информирующих о наличии определенного химического вещества или взаимодействия.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие свойства комплексов используют для идентификации элементов или соединений?
2. Приведите примеры окрашенных комплексов, используемых в анализе.
3. Какова природа окраски комплексов, используемых для фотометрического определения микроколичеств элементов?
4. Приведите примеры трудно растворимых координационных соединений (КС), используемых при гравиметрическом определении металлов в водных растворах.
5. Приведите примеры КС, используемых для концентрирования микроколичеств элементов (веществ) с помощью двухфазной экстракции.

6. Какие комплексы золота используют для извлечения его из природного сырья?
7. Какие комплексообразующие реагенты используют для умягчения воды?
8. Какие комплексы используют для разделения платиноидов?
9. Какие комплексы используют в производстве алюминия?
10. Приведите примеры КС, температуры кипения которых ниже 200 °С и которые перегоняются без разложения.
11. Приведите примеры применения летучих КС для
 - получения сверхчистых металлов;
 - нанесения металлических, оксидных и других покрытий;
 - разделения элементов.
12. Приведите примеры технологических процессов, в которых используется ионный обмен с участием комплексов металлов.
13. Приведите примеры применения экстракции комплексов в технологии актиноидов и других редких элементов.
14. Где применяют алюмо- и борогидридные комплексы?
15. Приведите примеры применения карбониллов металлов в качестве катализаторов.
16. Какие комплексы используют как катализаторы в реакции полимеризации этилена?
17. Приведите примеры КС, применяемых в медицине.
18. Приведите примеры супрамолекулярных КС, в которых осуществляется фотоперенос электрона или энергии.
19. Приведите примеры бистабильных КС, образующих состояния с разными магнитными или оптическими свойствами.
20. Приведите примеры КС, используемых для фотогенерации долгоживущих состояний с разделенными зарядами.
21. Приведите примеры КС, используемых в сенсорах и сенсорных технологиях.
22. Какие свойства КС используют в сенсорных технологиях?

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 7

1. Бионеорганическая химия // Рос. хим. журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева), 2004. Т. 48. № 4 (весь выпуск).
2. Золотов Ю.А. Экстракция внутрикомплексными соединениями. М.: Наука, 1968.
3. Неорганическая биохимия / Под ред. Г.М. Эйхорна. М.: Мир, 1978. Т. 1, 2.
4. Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И. Менделеева), 2005. Т. 49. № 2 (весь выпуск).
5. Balzani V., Ceroni P., Juris A. et al. Dendrimers Based on Photoactive Metal Complexes. Recent Advances // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 219–221. P. 545.
6. Linton B., Hamilton A. Formation of Artificial Receptors by Metal-templated Self-assembly // Chem. Rev. 1997. V. 97. N 5. P. 1669.
7. Tsukube H., Shinoda S., Tamiaki H. Recognition and Sensing of Chiral Biological Substrates via Lanthanide Coordination Chemistry // Coord. Chem. Rev. 2002 V. 226. P. 227.
8. Transition metals in supramolecular chemistry / Eds. L. Fabrizzi and A. Poggi. Dordrecht: Kluwer Acad. Press, 1994. 435 p.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

<i>A</i>	Ассоциативный механизм реакций замещения лигандов
Alk	Алкил
Ar	Арил
<i>D</i>	Диссоциативный механизм реакций замещения лигандов
Hal	Галоген
Het	Гетероцикл
<i>I_a</i>	Синхронно-ассоциативный механизм реакций замещения лигандов
<i>I_d</i>	Синхронно-диссоциативный механизм реакций замещения лигандов
<i>M</i>	Молярная масса
<i>M_r</i>	Молекулярная масса
Ox	Окислитель
Solv	Растворитель
БТСРСП (XANES)	Ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения
ВЗМО	Верхняя занятая молекулярная орбиталь
ДТСРСП (EXAFS)	Дальняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения
ЖМКО	Жестких и мягких кислот и оснований концепция
к. ч.	Координационное число
ККМ	Критическая концентрация мицеллообразования
КС	Координационное соединение
МО	Молекулярная орбиталь
МФК	Межфазный катализ
НСМО	Нижняя свободная молекулярная орбиталь
ПАВ	Поверхностно-активное вещество
р. э.	Релятивистский эффект
РЭС	Рентгенэлектронная спектроскопия
ц. а.	Центральный атом
ЭС	Электронная спектроскопия

НАЗВАНИЯ РАСПРОСТРАНЕННЫХ ЛИГАНДОВ

Обозначение	Название	Систематическое название
Hacac	Ацетилацетон	2,4-Пентадион
Hhfa	Гексафторацетилацетон	1,1,1,5,5,5-Гексафторо-2,4-пентадион
Hba	Бензоилацетон	1-Фенил-1,3-бутандион
Hfod	1,1,1,2,2,3,3-Гептафторо-7,7-диметил-4,6-октандион	6,6,7,7,8,8,8-Гептафтор-2,2-диметил-3,5-октандион
Hfta	Трифторацетилацетон	1,1,1-Трифторо-2,4-пентадион
Hdbm	Дибензоилметан	1,3-Дифенил-1,3-пропандион
Hea	Этаноламин	2-Аминоэтанол
H ₂ dea	Диэтаноламин	2,2'-Иминодиэтанол
H ₃ tea	Триэтаноламин	2,2',2''-Нитрилотриэтанол
cod	Циклооктадиен	1,5-Циклооктадиен
cot	Циклооктатетраен	1,3,5,7-Циклооктатетраен
cp	Циклопентадиенил	Циклопентадиенил
py	Пиридин	Пиридин
thf	Тетрагидрофуран	Тетрагидрофуран
Hripaz	Пиразол	1H-пиразол
Him	Имидазол	1H-имидазол
tpy	2,2',2''-Терпиридин	2,2',2''-Терпиридин
picoline	α -Пиколин	2-Метилпиридин
pip	Пиперидин	Пиперидин
pz	Пиперазин	Пиперазин
Hacet	Уксусная кислота	—
Hgly (glycine)	Аминоуксусная кислота	—

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Обозначение	Название	Систематическое название
i-qui	Изохинолин	Бензо[с]пиридин
qui	Хинолин	Бензо[б]пиридин
Hoxin	8-Оксихинолин	—
H ₄ edta	Этилендиаминтетрауксусная кислота	(1,2-Этандиилдинитрило)- тетрауксусная кислота
H ₅ dtpa	N,N,N',N'',N'''-Диэтилентриамин- пентауксусная кислота	([(Карбоксиметил)имино]бис- (1,2-этандиилнитрило)]тетрауксусная кислота
H ₃ nta	Нитрилотриуксусная кислота	—
H ₂ ox	Щавелевая кислота	—
H ₃ cit	Лимонная кислота	—
H ₄ cdta	<i>транс</i> -1,2-Циклогександиаминтетра- уксусная кислота	<i>транс</i> -(1,2-Циклогександиилдинит- рило)тетрауксусная кислота
H ₂ ida	Иминодиуксусная кислота	Иминодиуксусная кислота
en	Этилендиамин	1,2-Этандиамин
pn	Пропилендиамин	1,2-Пропандиамин
tmen	N,N,N',N'-Тетраметилэтилендиамин	N,N,N',N'-Тетраметилэтил-1,2- этандиамин
tn	Триметилендиамин	1,3-Пропандиамин
tren	трис(2-Аминоэтил)амин	N,N-бис(2-Аминоэтил)-1,2-этандиамин
dien	Диэтилентриамин	N-(2-Аминоэтил)-1,2-этандиамин
trien	Триэтилентетраамин	1,4,7,10-Тетраазадекан
tetren	Тетраэтиленпентаамин	1,4,7,10,13-Пентаазатридекан
chxn	1,2-Диаминоциклогексан	1,2-Циклогександиамин
hmta	Гексаметилентетраамин	1,3,5,7-Тетраазатрицикло[3.3.1.1 ^{3,7}]- декан
Hthsc	Тиосемикарбазид	Гидразинкарботиоамид
depe	1,2-бис(Диэтилфосфин)этан	1,2-Этандиилбис(диэтилфосфин)
dppe	1,2-бис(Дифенилфосфин)этан	1,2-Этандиилбис(дифенилфосфин)
dmpe	1,2-бис(Диметилфосфин)этан	—
triphos	—	[2-[(Дифенилфосфино)метил]- 2-метил-1,3-пропандиил]бис- (дифенилфосфин)

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Обозначение	Название	Систематическое название
hmpa	Гексаметилфосфотриамид	—
bpy	2,2'-Бипиридин	—
H ₂ dmg	Диметилглиоксим	2,3-Бутандиондиоксим
nbd	Норборнадиен	Бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен
an	Ацетонитрил	—
dmsO	Диметилсульфоксид	Сульфинилдиметан
tmpa	Триметилфосфат	—
phen	1,10-фенантролин	—
tu	Тиомочевина	—
HEt ₂ dtc	Диэтилдитиокарбаминовая кислота	Диэтилкарбамодитионовая кислота
H ₂ mnt	Малеонитрилдитиол	2,3-Димеркапто-2-бутендинитрил
dabco	Триэтилендиамин	1,4-Диазабицикло[2.2.2]октан
2,3,2-tet	1,4,8,11-Тетраазаундекан	N,N'-бис(2-Аминоэтил)- 1,3-пропандиамин
3,3,3-tet	1,5,9,13-Тетраазатридекан	N,N'-бис(2-Аминопропил)- 1,3-пропандиамин
ur	Мочевина	—
dmf	Диметилформамид	—
H ₂ salen	бис(Салицилиден)этилендиамин	2,2'-[1,2-Тандиилбис- (нитрилометилиден)]дифенол
H ₂ acacen	бис(Ацетилацетон)этилендиамин	4,4'-(1,2-Этандиилдинитрил)бис- (2-пентанон)
H ₂ salgly	Салицилиденглицин	N-[(2-Гидроксифенил)метилен]глицин
Pc	Фталоцианин	—
H ₂ bamen	1,2-бис(диацетилмонооксимино)этан	—
18-crown-6	1,4,7,10,13,16-Гексаоксациклооктадекан	—
benzo-15-crown-5	2,3-Бензо-1,4,7,10,13- пентаоксациклопентадекен-2	—
cryptand 222	4,7,13,16,21,24-Гексаокса- 1,10-диазабицикло[8.8.8]гексакозан	—
cryptand 211	4,7,13,18-Тетраокса- 1,10-диазабицикло[8.5.5]икозан	—
[12]aneS ₄	1,4,7,10-Тетратиациклододекан	—

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Обозначение	Название	Систематическое название
H ₂ tpp	Тетрафенилпорфирин	5,10,15,20-Тетрафенилпорфирин
H ₂ pc	Фталоцианин	—
[14]aneN ₄ (cyclam)	1,4,8,11-Тетраазациклотетрадекан	—
[14]1,3- dieneN ₄	1,4,8,11-Тетраазациклотетрадекан- 1,3-диен	—
Me ₄ [14]- aneN ₄	2,3,9,10-Тетраметил- 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан	—
Ac	Ацетил	—
Bu	Бутил	—
Bzl	Бензил	—
cy	Циклогексил	—
Et	Этил	—
Me	Метил	—
Pr	Пропил	—
Ph	Фенил	—

ЖУРНАЛЫ, ПУБЛИКУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ПО КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Название	Сокращенное наименование
Вестник Московского университета	Вест. МГУ
Доклады Академии наук СССР (Doklady Akademii Nauk SSSR)	ДАН СССР (Dokl. Akad. Nauk SSSR)
Доклады Академии наук* (Doklady of Chemistry)	ДАН (Dokl. Chem.)
Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева	Журн. Всесоюзн. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева
Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева)* (Mendeleev Chemistry Journal)	Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И. Менделеева) (Mendeleev Chem. J.)
Журнал неорганической химии (Russian Journal of Inorganic Chemistry)	Журн. неорган. химии (Russ. J. Inorg. Chem.)
Журнал общей химии (Journal of General Chemistry of the USSR, Russian Journal of General Chemistry)	Журн. общ. химии (J. Gen. Chem. USSR, Russ. J. Gen. Chem.)
Журнал структурной химии (Journal of Structural Chemistry)	Журн. структур. химии (J. Struct. Chem.)
Журнал физической химии (Russian Journal of Physical Chemistry)	Журн. физ. химии (Russ. J. Phys. Chem.)
Известия Академии наук СССР. Серия химическая (Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of Chemical Science)	Изв. АН СССР. Сер. хим. (Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. Russ. Chem. Bull.)
Известия Академии наук* (Russian Chemical Bulletin)	Изв. АН. Сер. хим. (Russ. Chem. Bull.)
Координационная химия (Russian Journal of Coordination Chemistry)	Коорд. химия (Russ. J. Coord. Chem.)
Реферативный журнал «Химия»	РЖХим

* Новое название.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Название	Сокращенное наименование
Украинский химический журнал	Укр. хим. журн.
Успехи химии (Russian Chemical Reviews)	Успехи химии (Russ. Chem. Rev.)
Теоретическая и экспериментальная химия (Украина)	ТЭХ
Химия гетероциклических соединений (Латвия) (Chemistry of Heterocyclic Compounds)	Химия гетероцикл. соедин. (Chem. Heterocycl. Compds.)
Accounts of Chemical Research	Асс. Chem. Res.
Acta Crystallographica	Acta Crystallogr.
Acta Chemica Scandinavica	Acta Chem. Scand.
Annales de Chimie (Paris)	An. Chim.
Angewandte Chemie	Angew. Chem.
Angewandte Chemie, International Edition (England)	Angew. Chem., Int. Ed. Engl.
Applied Organometallic Chemistry	Appl. Organomet. Chem.
Arkivoc (http://www.arkat.usa.org/home.aspx?VIEW=BROWSE&MENU=ARKIVOC)	Arkivoc
Asian Journal of Chemical Reviews	Asian J. Chem. Rev.
Australian Journal of Chemistry	Aust. J. Chem.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (до 1947 г.)	Berichte
Bioinorganic Chemistry and Application	Bioinorg. Chem. Appl.
Bulletin de l'Academie Polonaise des Sciences	Bull. Acad. Pol. Sci.
Bulletin of the Chemical Society of Japan	Bull. Chem. Soc. Japan
Bulletin de la Societe Chimique France	Bull. Soc. Chim. Fr.
Canadian Journal of Chemistry	Canad. J. Chem.
Chemical Abstracts	Chem. Abstr.
Chemical Reviews	Chem. Rev.
Chemical Society Reviews	Chem. Soc. Rev.
Chemiker Zeitung	Chem. Ztg.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Название	Сокращенное наименование
Chemische Berichte	Chem. Ber.
Chemische Zentralblatt	Chem. Zbl.
Chemistry and Industry	Chem. Ind.
Chemistry Letters	Chem. Letters
Chemistry. A European Journal	Chem. Eur. J.
Collection of Czechoslovak Chemical Communications	Coll. Czech. Chem. Commun.
Comments on Inorganic Chemistry	Comments Inorg. Chem.
Coordination Chemistry Reviews	Coord. Chem. Rev.
Croatica Chemica Acta	Croat. Chem. Acta
Crystal Structure Communications	Cryst. Struct. Commun.
Die Naturwissenschaften	Naturwiss.
Dissertation Abstracts	Diss. Abstr.
Education in Chemistry	Educ. Chem.
European Journal Inorganic Chemistry	Eur. J. Inorg. Chem.
Gazzetta Chimica Italiana	Gazz. Chim. Ital.
Helvetica Chimica Acta	Helv. Chim. Acta
Israel Journal of Chemistry	Isr. J. Chem.
Indian Journal of Chemistry	Indian J. Chem.
Inorganic and Nuclear Chemistry Letters	Inorg. Nucl. Chem. Letters
Inorganic Chemistry	Inorg. Chem.
Inorganic Chemistry Communications	Inorg. Chem. Commun.
Inorganica Chimica Acta	Inorg. Chim. Acta
Inorganic Synthesis	Inorg. Synth.
Journal of the American Chemical Society	J. Am. Chem. Soc.
Journal of Applied Chemistry	J. Appl. Chem.
Journal of Biological Inorganic Chemistry	J. Biol. Inorg. Chem.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Название	Сокращенное наименование
Journal of Chemical Education	J. Chem. Educ.
Journal of Chemical Society	J. Chem. Soc.
Journal of Chemical Society (A)	J. Chem. Soc. (A)
Journal of Chemical Society, Chemical Communications	J. Chem. Soc., Chem. Commun.
Journal of Chemical Society, Dalton Transactions	J. Chem. Soc., Dalt. Trans.
Journal of Coordination Chemistry	J. Coord. Chem.
Journal of the Indian Chemical Society	J. Indian Chem. Soc.
Journal of Inorganic Biochemistry	J. Inorg. Biochem.
Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry (старое название Polyhedron'a)	J. Inorg. Nucl. Chem.
Journal of Inorganic and General Chemistry (с 2005 г.)	J. Inorg. Gen. Chem.
Journal of Magnetic Resonance	J. Magn. Reson.
Journal of Organometallic Chemistry	J. Organomet. Chem.
Journal of Physical Chemistry	J. Phys. Chem.
Journal für Praktische Chemie	J. Prakt. Chemie
Journal of Molecular Spectroscopy	J. Mol. Spectrosc.
Liebigs Annalen der Chemie	Liebigs Ann. Chem.
Magnetic Resonance in Chemistry	Magn. Reson. Chem.
Main Group Metal Chemistry	Main. Group Met. Chem.
Mendeleev Communications	Mendeleev Commun.
Molecular Physics	Mol. Phys.
Monatshefte für Chemie	Monatsh. Chem.
Nature (London)	Nature
New Journal of Chemistry	New J. Chem.
New Zealand Journal of Science and Technology	N. Z. J. Sci. Technol.
Nouveau Journal de Chimie	Nouv. J. Chim.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Название	Сокращенное наименование
Nippon Kagaku Kaishi (Journal of the Chemical Society of Japan. Pure Chemistry Section)	Nippon Kagaku Kaishi
Nippon Kagaku Zasshi	Nippon Kagaku Zasshi
Organometallics	Organometallics
Platinum Metals Reviews	Platinum Metals Rev.
Polish Journal of Chemistry	Pol. J. Chem.
Polyhedron	Polyhedron
Pure and Applied Chemistry	Pure Appl. Chem.
Quarterly Reviews	Quart. Rev.
Quimica de Mexico	Quim. Mex.
Reviews of Inorganic Chemistry	Rev. Inorg. Chem.
Revista de la Sociedad	Rev. Soc.
Revue Roumaine de Chimie	Rev. Roum. Chim.
Roczniki Chemie	Rocz. Chem.
Science	Science
Spectrochimica Acta, Part A (Molecular Spectroscopy)	Spectrochim. Acta A, Mol. Spectrosc.
Supramolecular Chemistry	Supramol. Chem.
Synthesis and Reactions in Inorganic and Metal-Organic Chemistry	Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.
Theoretica Chimica Acta	Theor. Chim. Acta
Transition Metal Chemistry	Transition Met. Chem.
Tetrahedron	Tetrahedron
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie	Z. Anorg. Allg. Chem.
Zeitschrift für Chemie	Z. Chem.
Zeitschrift für Naturforschung, Teil B	Z. Naturforsch. B

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

К ГЛАВЕ 1

1. Басоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. М.: Мир, 1966; *Basolo F., Johnson R.C. Coordination chemistry. New York—Amsterdam: W.A. Benjamin. JNC, 1964.*
2. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. Изучение комплексов металлов в растворе. М.: Мир, 1971; *Basolo F., Pearson R.G. Mechanisms of inorganic reactions. A study of metal complexes in solution. New York—London—Sydney: J. Wiley, 1967.*
3. Вернер А. Новые воззрения в области неорганической химии. Л.: ОНТИ, 1936.
4. Волков В.А., Вонский Е.В., Кузнецова Г.И. Выдающиеся химики мира. М.: Высшая школа, 1991.
5. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.
6. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1976; *Day M.C., Selbin J. Theoretical inorganic chemistry. 3th Edit. New York—Amsterdam—London: Reinhold Book Corporation, 1973.*
7. К столетию создания координационной теории А. Вернера // Коорд. химия. 1993. Т. 19. № 5. С. 331—408 (весь выпуск).
8. Куперт Д. Неорганическая стереохимия. М.: Мир, 1985; *Kepert D.L. Inorganic stereochemistry. Berlin—Heidelberg—New York: Springer—Verlag, 1982.*
9. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979; *Cotton F.A., Wilkinson G. Basic inorganic chemistry. New York—London—Sydney—Toronto: J. Wiley, 1976.*
10. Металлохелаты // Рос. хим. журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). 1996. Т. 40. № 4—5. С. 1—200 (весь выпуск); *Metal Chelates // Mendeleev Chem. J. 1996. V. 40. N 4—5. Part I. P. 1—140; Part II. P. 141—307.*
11. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлсодержащие мономеры и полимеры. М.: Химия, 1988.
12. Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е. Макромолекулярные металлохелаты. М.: Химия, 1991.
13. Прогресс в координационной химии // Рос. хим. журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. 48. № 1. С. 1—128 (весь выпуск).
14. Современная химия координационных соединений / Под ред. Дж. Льюиса, Р. Уилкинсона: ИНЛИТ, 1963; *Modern coordination chemistry. Principles and methods / Eds. J. Lewis, R.G. Wilkins. New York—London: Interscience Publ., 1960.*
15. Химическая энциклопедия. М.: Изд. Советская энциклопедия, 1990. Т. 2 (координационная связь — с. 918; координационное число — с. 920; координационные полиэдры — с. 924; координационные соединения — с. 925; лиганды — с. 1172).

16. Химия координационных соединений / Под ред. Дж. Бейлара, Д. Буша: Инлит, 1960; The chemistry of coordination compounds / Eds. J. Bailar, D.H. Busch. New York—London: Chapman-Hall, 1956.
17. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. М.: Мир, 2004; Shriver D.F., Atkins P.W. Inorganic chemistry. Oxford: University Press, 1999.
18. XX Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов. Ростов-на-Дону, 2001.
19. XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов. Киев, 2003.
20. XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов. Кишинев, 2006.
21. XXXVIth International conference on coordination chemistry. Abstracts. Merida—Yucatan, Mexico, 2004.
22. XXXVIIth International conference on coordination chemistry. Abstracts. Cape Town, South Africa, 2006.
23. Classics in coordination chemistry. Part I: The Selected papers of Alfred Werner / Ed. G.B. Kaufman. New York: Dover Publ., 1968.
24. Comprehensive coordination chemistry: The synthesis, reactions, properties and application of coordination compounds / Eds. G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty. Oxford—New York: Elsevier-Pergamon Press. 1987, V. 1—7.
25. Comprehensive coordination chemistry II / Eds. J.A. McCleverty, T.J. Meyer. Oxford—New York: Elsevier-Pergamon Press. 2003, V. 1—10, 8419 p.; Гарновский А.Д., Гарновский Д.А. Рецензия на новое издание «Comprehensive coordination chemistry II» / Eds. J.A. McCleverty, T.J. Meyer. Amsterdam—Oxford—New York—San Diego: Elsevier-Pergamon Press. 2003 // Коорд. химия. 2006. Т. 32. № 8. С. 639—640; Russ. J. Coord. Chem. 2006. V. 32. N 8. P. 614—615.
26. Coordination chemistry. A century of progress / Ed. G.B. Kaufman. Washington: ACS, 1994.
27. Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochman M. Advances inorganic chemistry. 6th Edit. New York: J. Wiley, 1999.
28. Gade L.H. Koordinationschemie. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
29. Kauffman G. Inorganic coordination chemistry. New York: J. Wiley, 1981.
30. Minkine V., Simkine B., Miniaev R. Theorie de la structure moleculaire (Fr.). Moscou: MIR, 1982.
31. Shriver D.F., Atkins P.W., Langford C.H. Inorganic chemistry. 2th Edit. New York: Freeman W.H. and Co., 1994.
32. The issue dedicated to too years of Werner's coordination theory // Chem. Rev. 1993. V. 93. N 3. P. 847—1280 (весь выпуск).

К ГЛАВЕ 2

1. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука, 1978.
2. Гарновский А.Д. Васильченко И.С. Таутомерия и различные типы координации типичных хелатирующих лигандов // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 3. С. 211—234; Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. N 3. P. 193—216.

3. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. Рациональный дизайн координационных соединений металлов с азометиновыми лигандами // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 11. С. 1064—1089; Russ. Chem. Rev. 2002. V. 71. N 11. P. 943—968.
4. Герасько О.А., Самсоненко Д.Г., Федин В.П. Супрамолекулярная химия кукурбитурилов // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 9. С. 840—861; Russ. Chem. Rev. 2002. V. 71. № 9. P. 741—760.
5. Горбунова Ю.Г. Комплексы металлов с краун-замещенными фталоцианинами / Дисс. ... доктора хим. наук, Москва, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, 2006. 272 с.
6. Губин С.П., Катаева Н.А. Координационная химия наночастиц // Корд. химия. 2006. Т. 32. № 12. С. 883—893.
7. Жданов Ю.А., Алексеев Ю.Е. Основные достижения координационной химии модифицированных моносахаридов // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 11. С. 1090—1102; Russ. Chem. Rev. 2002. V. 71. № 11. P. 969—980.
8. Кисунько Д.А., Забалов М.В., Брусова Г.П., Леменовский Д.А. Основные тенденции развития химии амидинатных комплексов переходных и непереходных элементов // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 5. С. 395—421.
9. Костромина Н.А., Волошин Я.З., Назаренко А.Ю. Клатратохелаты: синтез, строение, свойства. Киев: Наукова Думка, 1992.
10. Овчинников Ю.А., Иванов В.Т., Шкроб А.М. Мембранно-активные комплексоны. М.: Наука, 1974.
11. Помогайло А.Д., Розенфельд А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
12. Скопенко В.В., Амирханов В.М., Слива Т.Ю., Васильченко И.С., Анпилова Е.Л., Гарновский А.Д. Различные типы металлокомплексов на основе хелатирующих β-дикетонов и их структурных аналогов // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 8. С. 797—813; Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. N 8. P. 737—752.
13. Скопенко В.В., Домасевич К.В., Кокотей В.Н., Фрицкий И.О. Перспективы координаційної хімії гетерополярних комплексів // Укр. хим. журн. 2004. Т. 70. № 11. С. 3—23.
14. Скопенко В.В., Зуб В.Я. Координаційна хімія (практикум). Киев: Изд. Киевск. ун-та, 2002.
15. Стил Дж. В., Эдвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия, М.: Академкнига. 2007; Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular chemistry. Chichester: J. Wiley, 2002.
16. Ушаков Е.Н. Самосборка и фотохимия супрамолекулярных систем на основе краунсодержащих непереходных соединений / Дисс. ... доктора хим. наук, Черноголовка, ИПХФ РАН, 2006. 260 с.
17. Химия псевдогалогенидов / Под ред. А.М. Голуба, Х. Кёлера, В.В. Скопенко. Киев: Изд. КГУ, 1981; Chemie der pseudohalogenide / Red. A.M. Golub, H. Koler, V.V. Skopenko. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1979; The Chemistry of pseudohalides / Eds. A.M. Golub, H. Koler, V.V. Skopenko. Amsterdam: Elsevier Science, 1986.
18. Alexeev Yu.E., Vasilchenko I.S., Kharisov B.I., Blanko L.M., Garnovskii A.D., Zhdanov Yu.A. Review: Synthetically Modified Carbohydrates as Ligands // J. Coord. Chem. 2004. V. 57. № 17—18. P. 1447—1517.
19. Bigmore H.R., Lavrance S.C., Moundford P., Tredget C.S. Coordination, Organometallic and Related Chemistry of Tris(pyrasolyl)methane Ligand // J. Chem. Soc. 2005. N 5. P. 635—651.

20. *Borisova N.E., Reshetova M.D., Ustynyuk Yu.A.* Metal-Free Methods of the Synthesis of Macrocyclic Schiff Bases // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. N 1. P. 46—79.
21. *Burmeister J.L.* Ambidentate Ligands. The Schizofrenics of Coordination Chemistry // *Coord. Chem. Rev.* 1990. V. 105. P. 77—133.
22. *Coles M.P.* Application of Neutral Amidines and Guanidines in Coordination Chemistry // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 2006. P. 985—1001.
23. *Comprehensive Coordination Chemistry II* / Eds. *J.A. McCleverty, T.J. Meyer*. Amsterdam—New York: Elsevier-Pergamon Press, 2003. V. 1 (Ligands: Bipyridine, Phenanthroline, Terpyridine, Pyridopyridine, Diazine, β -Diketones and related Ligands, Phenylcyanamide, Benzimidazole, Polypyrazolylborate and Scorpionate, Phosphorus Tripodal, Digalogenimidophosph(in)ate, 1,1-Dithiolates, Acyclic Arsine, Stibine and Bismuthine, Acyclic Thio-, Seleno- and Telluroether, Macrocyclic Thio-, Seleno- and Telluroether, Acyclic and Macrocyclic Schiff Base, N- and Mixed Macrocyclic, Macrocyclic Phosphine and Arsine, Calixarenes, Phosphyrins and Phthalocyanines).
24. *Comprehensive organometallic chemistry* / Eds. *G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel*. Oxford: Pergamon Press, 1982; COC-II — 1995; COC-III — 2006.
25. *Comprehensive supramolecular chemistry* / Ed. *F. Vogtle*. Oxford: Pergamon Press, 1996.
26. *Dalley N.K.* Synthetic multidentate macrocyclic compounds. New York: Academic Press, 1978.
27. *Davies J.A., Hockensmith C.M., Kukushkin V.Yu., Kukushkin Yu.N.* Synthetic coordination chemistry. Principle and practice. Singapore: World Sc., 1996.
28. *Direct synthesis of coordination compounds* / Eds. *A.D. Garnovskii, B.I. Kharisov*. Amsterdam: Elsevier, 1999.
29. *Garnovskii A.D., Nivirozhkin A.L., Minkin V.I.* Ligand Environment and the Structure of Schiff Base Adducts and Tetracoordinates Metal-Chelates // *Coord. Chem. Rev.* 1993. V. 126. N 1—2. P. 1—69.
30. *Garnovskii A.D., Sadimenko A.P., Sadimenko M.I., Garnovskii D.A.* Common and Less-common Coordination Modes of the Typical Chelating and Heteroaromatic Ligands // *Coord. Chem. Rev.* 1998. V. 173. P. 31—77.
31. *Garnovskii A.D., Uraev A.I., Minkin V.I.* Metal Complexes from Aryl- and Hetarylazocompounds // *Arkivoc.* 2004 (iii). P. 29—41.
32. *Gerbeleu N.V., Arion B.V., Burgess J.* Template synthesis of macrocyclic compounds. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
33. *Gokel G.W., Korzenowski S.H.* Macrocyclic polyether synthesis. Berlin—Heidelberg—New York: Springer—Verlag, 1982.
34. *Handbuck der preparative anorganischen chemie* / Herausgeben von *G. Brauer*. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1975.
35. *Housecroft C.E.* Heavier *d*-block metals: aspects of inorganic and organometallic chemistry. Oxford: Oxford University Press, 1999.
36. *Inorganic syntheses*. New York: J. Wiley, 1939—1995, V. 1—30.
37. *Lehn J.M.* Supramolecular chemistry. Concept and perspectives. Weinheim: WCH Verlag, 1995.
38. *Metal clusters* / Ed. *M. Moscovits*. New York: J. Wiley, 1986.
39. *Metal-ligand interactions in chemisry, physics and biology* / Ed. *N. Russo*. New York: Kluwer Pub., 2000.
40. *Phthalocyanines. Properties and application* / Eds. *C.C. Lenzhoff, A.B.P. Lever*. New York: Verlag Chem. 1990—1996, V. 1—4.

41. *Pomogailo A.D., Kestelman V.N.* Metalopolimer nanokomposites. Berlin—Heidelberg—New York: Springer Verlag Chemie, 2005.
42. *Pomogailo A.D., Savostyanov V.S.* Synthesis and polymerization of metalcontaining monomers. London—Tokyo: Boca Raton. CRC Press, 1994.
43. Porphyrins and metalloporphyrins / Ed. *K.M. Smith*. New York: J. Wiley, 1975.
44. Preparation inorganic reactions / Ed. *W.L. Jolli*. New York—London—Sydney: J. Wiley, 1964—1975 (seven volumes).
45. *A.P. Sadimenko*. Organometallic Complexes of Pyrazolylborates and Related Ligands. // *Adv. Heterocycl. Chem.* 2001. V. 81. P. 167—252.
46. Synthesis of macrocycles. The design of selective complexing agents / Eds. *R.M. Izatt, Y.Y. Christensen*. New York: J. Wiley, 1987.
47. Synthetic coordination and organometallic chemistry / Eds. *A.D. Garnovskii, B.I. Kharisov*. New York—Basel: Marcel Dekker, 2003.
48. *Trofimenko S.* Scorpionates: the coordination chemistry pyrasolylborates ligands. London: Imperial College Press, 1988.
49. *Tsivadze A.Yu.* Metal Complexes with Crown Ligands // *Mendeleev Chem. J.* 1996. V. 40. № 4—5. P. 62—78.
50. *Tsivadze A.Yu.* Supramolecular Metal Complex Systems Based on Crown-Substituted Tetrapyrroles // *Russ. Chem. Rev.* 2004. V. 73. N 1. P. 5—24.
51. *Vigato P.A., Tamburini S.* The Challenge of Cyclic and Alicyclic Schiff Bases and Related Derivatives // *Coord. Chem. Rev.* 2004. V. 248. P. 1717—2128.
52. *Voloshin Ya.Z., Kostromina N.A., Kramer R.* Clatratochelates: synthesis, structure and properties. Amsterdam: Elsevier, 2002.

К ГЛАВЕ 3

1. *Бородкин Г.С., Бородкина И.Г., Ураев А.И., Васильченко И.С., Садеков И.Д., Гарновский А.Д.* Гетероядерная спектроскопия ЯМР амбидентатных лигандов // *Рос. хим. журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева)*. 2004. Т. 48. № 1. С. 117—124.
2. *Драго Р.* Физические методы в химии. М.: Мир, 1982; *Drago R.* Physical methods in chemistry. Philadelphia—London—Toronto: W.B. Saunders Company, 1977; *Drago R.* Physical methods for chemistry. 2th Edit. Philadelphia: Saunders, 1992.
3. *Калинников В.Т., Ракитин Ю.В.* Введение в магнетохимию. Метод статистической магнитной восприимчивости. М.: Наука, 1980.
4. *Калинников В.Т., Ракитин Ю.В., Новоторцев В.М.* Современная магнетохимия обменных кластеров // *Успехи химии*. 2003. Т. 72. № 12. С. 1123—1140; *Russ. Chem. Rev.* 2003. V. 72. № 12. P. 995—1101.
5. *Карлин Р.* Магнетохимия. М.: Мир, 1989; *Karlin R.L.* Magnetochemistry. Berlin—Heidelberg—New York—Tokyo: Springer—Verlag, 1986.
6. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
7. *Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З.* Молекулярные ферромагнетики // *Успехи химии*. 1999. Т. 68. № 5. С. 381—400; *Russ. Chem. Rev.* 1999. V. 68. № 5. P. 345—362.

8. Физические методы исследования и свойства неорганических соединений / Под ред. М.Е. Дяткиной. М.: Мир, 1970; Physical methods in advances inorganic chemistry / Eds. H.A.O. Hill, P. Day. Oxford: Interscience Publ., 1968.

9. Comprehensive Coordination Chemistry II / Ed. A.B.P. Lever. Amsterdam—New York: Elsevier—Pergamon Press, 2003. V. 2. Physical Methods: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, X-Ray Diffraction, X-Ray Absorption Spectroscopy, Chiral Molecular Spectroscopy, Neutron Diffraction, Time-Resolved Infrared Spectroscopy, Raman and FT Raman Spectroscopy, Resonance Raman, Photoelectronic Spectroscopy, Mossbauer (Introduction, Bioinorganic), Optical Electronic Spectroscopy, Stark Spectroscopy, Electronic Emission Spectroscopy, Magnetic Circular Spectroscopy, Mass Spectroscopy, Electrospray Mass Spectrometry, Magnetism.

10. Ebsworth E.A.V., Rankin D.W.H., Cradock S. Structural methods in inorganic chemistry. Boca Raton: CRC Press, 1991.

11. Jackman L.M., Cotton F.A. Dynamic nuclear magnetic resonance spectroscopy. New York: Acad. Press, 1975.

12. Kettle S.F.A. Physical inorganic chemistry: a coordination chemistry approach. Oxford: University Press, 2000.

13. Lever A.B.P. Inorganic electronic spectroscopy / Ed. T.B. Thompson. 2th Edit. Amsterdam: Elsevier. 1984.

14. Magnetism: Molecular and Supramolecular Perspective // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 2549—2729 (весь выпуск).

15. Nakamoto K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. 5th Edit. New York: J. Wiley & Sons, 1997.

16. Penner-Hahn J.E. X-ray Absorption Spectroscopy in Coordination Chemistry // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 190—192. P. 1101—1123.

17. Pregosin P.S. Inorganic nuclei: low sensitivity transition metals. Chichester: J. Wiley, 1996.

18. Transition metal NMR spectroscopy / Ed. P.S. Pregosin. Amsterdam: Elsevier, 1991.

19. Verdaguer. M. Rational synthesis of molecular magnetic material: a tribute to Olivier Kahn. // Polyhedron. 2001. V. 20. P. 1115—1128.

К ГЛАВЕ 4

1. Бокач Н.А., Кукушкин В.Ю. Присоединение НО-нуклеофилов к свободным и координированным нитрилам // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 2. С. 164—184; Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. № 2. P. 153—170.

2. Гарновский Д.А., Кукушкин В.Ю. Металлопромотируемые реакции оксимов // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 2. С. 125—140; Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. № 2. P. 111—124.

3. Катализ на пути в XXI век // Рос. хим. журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). 2000. Т. 44. № 2. С. 3—114 (весь номер).

4. Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонов В.А. Ионные жидкости как каталитические среды // Рос. хим. журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. 48. № 6. С. 13—35.

5. Aqueous-phase organometallic catalysis / Eds. *B. Cornils, W.A. Herrmann*. New York: J. Wiley-VCH, 2004.
6. *Atwood J.D.* Inorganic and organometallic reaction mechanisms. Weinheim: Verlag Chemie, 1997.
7. *Brunner H., Zettlmeier W.* Handbook of enantioselective catalysis with transition metal compounds. Weinheim: VCH, 1995.
8. *Cates B.C.* Catalytic chemistry chichester: J. Wiley. 1991.
9. Comprehensive coordination chemistry II / Eds. *J.A. McCleverty, T.J. Meyer*. Amsterdam—New York: Elsevier—Pergamon. Press, 2003. V. 9 (Ed. M.D. Ward).
10. *Kukushkin V. Yu., Pombeiro A. J. L.* Additions to Metal-Activated Organonitriles // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. P. 1771—1802.
11. Metal catalysed cross-coupling reations / Eds. *A.de Meijere, F. Diederich*. New York: J. Wiley-VCH, 2004.
12. Multimetallic catalysts in organic synthesis / Eds. *M. Shibasaki, Y. Yamamoto*. New York: J. Wiley-VCH, 2004.
13. Multiphase homogeneous catalysis / Eds. *B. Cornils, W.A. Herrmann, I.T. Horvath, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt*. V. 1. Weinheim: Wiley-VCH. 2005.
14. Multiphase homogeneous catalysis / Ed. *B. Cornils*. New York: J. Wiley-VCH, 2005.
15. *Pombeiro A. J. L., Kukushkin V. Yu.* Reactions of coordinated ligands: general introduction. In: Comprehensive coordination chemistry II / Eds. *J.A. McCleverty, T.J. Meyer*. Oxford—New York: Elsevier—Pergamon Press. 2003. V. 1. P. 585—594.
16. *Wilkins R.G.* Kinetics and mechanisms of reactions of transition metal complexes. Weinheim: Verlag Chemie, 1991.

К ГЛАВЕ 5

1. *Гарновский А.Д., Садименко А.П., Осипов О.А.* Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. Ростов-на-Дону: Изд. Рост. ун-та, 1986.
2. *Яцимирский К.Б.* Хелатный, полихелатный, макроциклический и криптатный эффекты // *Рос. хим. журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева)*. 1996. Т. 40. № 4—5. С. 7—11; *Mendelev Chem. J.* 1996. V. 40. № 4—5. P. 1—7.
3. *Cristensen J.J., Izatt R.M.* Handbook of metal ligands heats. New York: Marcel Dekker, 1983.
4. *Martell A.E., Hancock R.D.* The chelate, macrocyclic and cryptate effects. In: *Coordination chemistry. A Century of progress* / Ed. *G.B. Kaufman*. Washington: ACS, 1994.
5. *Martell A.E., Montekaitis R.* Determination and stability constants. New York: VCH, 1992.
6. *Pearson P.G.* Hard and Soft Acid and Bases — the Evolution of a Chemical Concept // *Coord. Chem. Rev.* 1990. V. 100. P. 403—425.
7. *Smith R.M., Martell A.E.* Critical stability constants. New York: Plenum Press, 1974—1989. V. 1—6.
8. Synthetic coordination and organometallic chemistry / Eds. *A.D. Garnovskii, B.I. Kharisov*. New York—Basel: Marcel Dekker, 2003.

К ГЛАВЕ 6

1. Умланд Ф., Янсен А., Тиринг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Мир, 1975; *Umland F., Yanssen A., Thiering D., Wunsch G.* Theorie and praktische anwendung von komplexbiedner. Frankfurt am Main: Akad. Verlagsgeselschaf, 1971.
2. Фуалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973.
3. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесие в растворах. М.: Мир, 1983. *Hartley F.R., Burges C., Alcock R.M.* Solution equilibre. New York—Chichester—Toronto: Halsted Press—J. Wiley, 1980.
4. Day M.C., Selbin J. Theoretical inorganic chemistry. 3rd Edit. New York—London—Amsterdam: Reinholt Book, 1973.
5. Gordon J.E. The organic chemistry of electrolyte solutions. New York—London—Sydney—Toronto: J. Wiley, 1975.
6. Gutman V. The donor-acceptor approach to molecular interaction. New York: Plenum Press, 1978.

К ГЛАВЕ 7

1. Брень В.А. Фотохромные и люминесцентные хемосенсоры // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 12. С. 1152—1174; Russ. Chem. Rev. 2001. V. 70. № 12. P. 1017—1036.
2. Иванов В.А., Амиров Т.Г., Новоторцев В.М., Калинин В.Т. Спинтоника и спинтонные материалы // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 11. С. 2255—2303.
3. Ионы металлов в биологических системах / Ред. Х. Зигель. М.: Мир, 1982; Metal ions in biological systems / Ed. H. Sigel. New York—Basel: Marcel Dekker, 1979.
4. Кузьмина Н.П., Елисеева С.В. Фото- и электролюминесценция координационных соединений РЗЭ(III) // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 1. С. 80—96.
5. М. Хьюз. Неорганическая химия биологических процессов. М.: Мир, 1983; *M.N. Hughes.* The inorganic chemistry of biological processes. Chichester—New York—Brisbane—Toronto: J. Wiley, 1981.
6. Метелица А.В., Бурлов А.С., Безуглый С.О., Бородкина И.Г., Брень В.А., Гарновский А.Д., Минкин В.И. Люминесцирующие комплексы с лигандами, содержащими C=N-связь // Коорд. химия. 2006. Т. 32. № 12. С. 894—905; Russ. J. Coord. Chem. 2006. V. 32. № 12. P. 858—868.
7. Минкин В.И. Молекулярная электроника на пороге нового тысячелетия // Рос. хим. журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). 2000. Т. 46. № 6. С. 3—13.
8. Неорганическая биохимия / Ред. Г.М. Эйхгорн: Мир, 1978 (т. 1, 2); Inorganic Biochemistry / Ed. G.L. Eihhorn. Amsterdam—Oxford—New York: Elsevier, 1973 (V. 1), 1975 (V. 2).
9. Проблемы фиксации азота / Ред. Р. Харди, Ф. Боттомли, Р. Бернс. М.: Мир, 1982; A treatise of dinitrogen fixation / Eds. R. Hardy, F. Bottomly, R. Berns. New York—Chichester—Brisbane—Toronto: J. Wiley, 1979.

10. Biomimetic Inorganic Chemistry / Eds. *R.H. Holm, E.I. Solomon* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 347—1200 (весь выпуск).
11. *Callan J.E., de Silva A.P., Magri D.C.* Luminescent Sensors and Switches in the Early 21st century // Tetrahedron. 2005. V. 61. P. 8551—8588.
12. Comprehensive coordination chemistry II / Ed. *M.D. Ward*. Oxford-New York: Elsevier-Pergamon Press. 2003, V. 9 (Application of Coordination Chemistry: Metal Complexes as Catalysts, Metal Complexes as Speciality Dyes Pigments, Dyes for Optical Data Storage and Electrochromic Materials, Nonlinear Optical Materials, Conversion and Storage of Solar Energy, Radioactive Metals in Imaging and Therapy, Fluorescent Complexes for Biomedical Application, Metal Complexes for Photodynamic Therapy, Coordination Complexes as Precursors for Semiconductor Films and Nanoparticles).
13. Comprehensive coordination chemistry II / Eds. *L. Oue, W.B. Tolman*. Oxford—New York: Elsevier—Pergamon Press, 2003. V. 8. (Biocoordination chemistry: Recurring Structural Motifs in Bioinorganic Chemistry, Electron Transfer: Cytochromes, Electron Transfer: Iron-Sulfur Clusters; Electron Transfer: Cupredoxins, Alkali and Alkaline Earth Ion Recognition and Transport, Siderophores and Transferrins, Ferritins, Metal Ion Homeostasis, Metallothioneins, Dioxygen-binding Proteins, Hemoperoxidases, Cytochrome P450, Nonheme Di-iron Enzymes, Nonheme Mono-iron Enzymes, Dicopper Enzymes, Monocopper Oxygenases, Multimetal Oxidases, Molybdenum and Tungsten Enzymes, Superoxide Processing, Oxygen Evolution, Hydrogen Activation, Nitrogen Fixation, Zinc Hydrolyses, Dinuclear Hydrolases, Bioorganometallic Chemistry of Cobalt and Nickel, Metal-Radical Arrays, Iron-Sulfur Clusters in Enzyme Catalysis, Denitrification, DNA and RNA as Ligands).
14. Concepts and models in bioinorganic chemistry / Eds. *H.-B. Kraatz, N. Metzler-Nolte*. New York: Wiley-VCH, 2006.
15. *Fenton D.E.* Biocoordination chemistry. Oxford: Oxford University Press, 1995.
16. *Gutlich P., Garcia J., Woike T.* Photo Switchable Coordination Compounds // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 219—221. P. 839—879.
17. *Kahn O.* Molecular magnetism. Weinheim: VCH, 1993.
18. *Kaim W., Swederski B.* Bioinorganic chemistry. Inorganic elements in chemistry of life. New York: J. Wiley, 1994.
19. Magnetism: Molecular and Supramolecular Perspective (Whole issue). / Ed. *K.L. Thompson* // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 2549—2729.
20. Magnetism: molecules to material / Eds. *S. Miller, M. Drillon*. Weinheim: Verlag Chemie. 2001—2005. V. 1—5.
21. Metal ions in biological systems / Eds. *A. Sigel, H. Sigel*. New York: Marcel Dekker. 2004 (V. 41, 42), 2005 (V. 43, 44).
22. Molecular-based magnets — an overview. Quest. eds. *J.S. Miller, A.J. Epstein* MRS Bull. 2000. P. 21—71.
23. Organic light-emitting devices / Eds. *K. Muller, U. Schert*. Weinheim: Wiley-VCH. 2006.
24. The chemistry of metal ions in everyday life: Book of Abstracts. 33rd International conference on coordination chemistry. Florence, Italy. 1998.
25. *Williams R.J.P., Fausto da Silva J.J.R.* Bringing chemistry to life. Oxford: Oxford University Press, 1999.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Активации объем 311
Амбидентатность 31
Антикрауны 102
Ассоциаты внешнесферные 31, 338
Атомы
 донорные 31
 центральные 30, 386
Антиферромагнетизм 264
Ацидокомплексы 74
- Библиотека молекулярная 110
Биолиганды 93
- Взаимодействия
 донорно-акцепторные 237
 π -дативные 237
 вибронные 241
 гидрофобные (сольвофобные) 366
 неспецифические 414, 419-
 специфические 414, 419
 стекинг- 405
Всаливание 366, 412
Высаливание 366, 412
- Гаптичность 39
Геликаты 122
Гидроксокомплексы 74, 78
Гильдебранда параметр растворимости 420
- Дативная π -связь 237
Дендримеры 128
Дендримеры координационные 130
Дентатность 31
Диссоциация ступенчатая 363
- Жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) концепция 388
Жидкие кристаллы 140
- Заряд атома
 эффективный 231
 по Малликену 231
Заселенность перекрывания 234
- Изомерия
 аллогональная 180
 валентная 180
 геометрическая 175
 граневая (*fac*) 176
 меридиальная (*mer*) 176
 ионизационная 179
 координационная 178
 типа координационная полимерия 178
 оптическая 177
 сольватная 179
 связевая 180
 цис-, *транс*- 175
Изомольярных серий метод 361
Импринтинг молекулярный 459
Ионная сила 410
- Каликсарены 90
Карбонилы металлов 99
Катализ
 межфазный 432
 металлокомплексный 348
Катенаны 122
Кеплераты 28
Кластеры 73, 85
Клатратохелаты 55
Комплексы протонированные 380
 π -Комплексы 94
Комплексообразование ступенчатое 363
Комплексоны 441
Комплексонометрия 441
Комплементарность
 топологическая 459
 химическая 459
Компоненты системы 372
Константы
 диссоциации 372
 устойчивости 372
 общие 366
 ступенчатые 366
 стехиометрические (концентрацион-
 ные) 366
 образования 366
Коронанды 90, 174
Коэффициент сжимаемости активации 312
Краун-соединения 90
Краун-эфиры 90, 174
Криптанты 90, 174
- Лабильность 309
Лиганды
 амбидентатные 31
 π - 94
 макроциклические 88

- полимерные 136
политопные 107
- Магниты молекулярные 252
Маркуса—Хаша теория 338
Маскирования метод 441
Металлоарены 96
Металломакроциклы 107
Металломезогены 140
Металлопорфирины 93
Металлопротеины 93
Металлоцены 96
Металлоциклофаны 120
Механизм реакций обмена лигандов 310
 асоциативный (*A*) 310
 диссоциативный (*D*) 310
 синхронно-ассоциативный (*I_a*) 310
 синхронно-диссоциативный (*I_d*) 310
 с образованием внутрикюбированного основания (ВКО) 327
Механизм
 адиабатического внешнесферного переноса электронов 337
 вибронной активации химических реакций
 туннельного переноса электронов 337
- Олигомеры координационные 107
Остромысленского—Жоба метод 361
- Перенос энергии 26, 452
Переходы спиновые 361
Пленки моно- и полимолекулярные 146
Полимеры координационные 136
Полиоксометаллаты 78
Полиэдр координационный 34
Полость координационная 90, 174
Порфирины 91
Потенциал ионизации
 адиабатический 230
 вертикальный 230
Правило
 Иергенсена 64
 Пейроне 63
 Сиджвика—Бейли 250
 трансляция 65
 циклов (Чугаева) 13
Принцип
 изоlobalьной аналогии 16, 250
 изоэлектронной аналогии 250
Поданды 90, 174
Полиаурамакроциклы 104
Полимеркурамакроциклы 103
Полиметаллические макроциклы 102
Псевдофазного ионного обмена модель 436
- Разделение
 галлия и алюминия 442
 ниобия и тантала 443
 калия, рубидия и цезия 444
 лантаноидов 445
 циркония и гафния 446
Распознавание молекулярное 105
Реакции
 двойного обмена 47
 каталитические 55
 непосредственного взаимодействия реагентов 46
 обмена лигандов 46
 обмена воды 310
 окисления-восстановления 336
 с переносом электронов 337
 с переносом центрального атома металла 336, 340
 окислительно-восстановительные 49
 окислительного присоединения 350
 переноса электрона 355
 псевдокаталитические 55
 распознавания 105
 самосборки и самоорганизации 380
 темплатного синтеза 51
 фотохимические 50
 фотоиндуцированные 354
 фотокаталитические 354
 фотосопровождающие 354
 фотоэлектрокаталитические 356
 электрокаталитические 354
Реагенты аналитические
 Ильинского 441
 Баудиша 441
 Чугаева 441
Ротаксаны 122
- Сведла модель 313
Синтез
 газофазный 55
 гидротермальный 45
 прямой 55
 сольвотермальный 45
 темплатный 51
 темплатный электрохимический 62
 электрохимический 49
Сжимаемость активации 312
Соединения
 бистабильные 457
 внутрикомплексные 88
 гомолептичные 72
 комплексные (комплексы) 30
 координационные 30
 полиядерные 76

- разнолигандные 72
- типа Доусона 80
- типа Кеггина 80
- типа сэндвич 39
- топологически связанные 122
- трехпалубные 39
- со связями металл—металл 85
- со структурными мотивами типа
 - вешалка 115
 - лестница 115
 - сетка 115
- циклические 73, 87
- Состояние стандартное 370
- Спектральные переходы (полосы)
 - $d \rightarrow d, f \rightarrow f$ 224, 271
 - внутрилигандные 271
 - переноса заряда 271
- Сфера координационная 30
 - внутренняя 31
 - внешняя 31
- Топичность 33
- Узлы 122
- Ферромагнетизм 264
- Ферроцен 94
- Формы элементов
 - гидролитические 381
 - химические 381
- Фталоцианины
 - краун-содержащие 54
- Фуллерены неорганические 28
- Хелаты 88
- Хлорофиллы 92
- Циклофаны 120
- Число
 - координационное 34, 165
 - эффективное 38
- Энергия
 - релаксации 268
 - стабилизации кристаллическим полем 210
- Электрострикция 312
- Эффект
 - антенны 26
 - влияния электролитов 409
 - криптаный 405
 - макроциклический 404
 - матричный 418
 - кинетический 308
 - термодинамический 308
 - мицеллярный 432
 - осушения 412
 - орбитальный 252
 - релятивистский 245
 - симбиотический 416
 - солевые 412
 - трансвлияния 335
 - хелатный 327, 398, 403
- Штарка 210
- Яна—Теллера 242
- Яна—Теллера теорема 242

Учебное издание

СКОПЕНКО Виктор Васильевич
ЦИВАДЗЕ Аслан Юсупович
САВРАНСКИЙ Леонид Исаакович
ГАРНОВСКИЙ Александр Дмитриевич

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Редактор *Д.К. Новикова*
Художник *В.Ф. Киселев*
Компьютерная верстка *Н.А. Попова*
Корректор *Е.Н. Евдокимова*

ИД № 04284 от 15.03.2001.

Подписано в печать 12.07.07. Формат 70 × 100 ¹/₁₆.
Гарнитура NewtonC. Печать офсетная.
Объем 39,65 усл. печ. л. Тираж 2000 экз. Зак. № 2980

Издательско-книготорговый центр «Академкнига»
117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

По вопросам поставок обращаться в Книготорговое объединение «Академика»
Россия, 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90
Тел./факс: (495) 334-73-18, 334-89-98. Факс: 8-499-724-39- 76.
e-mail: akademika@maik.ru; sv mash@maik.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов
в ОАО «Марийский полиграфическо-
издательский комбинат»
424002, г. Йошкар-Ола, ул. Комсомольская, 112