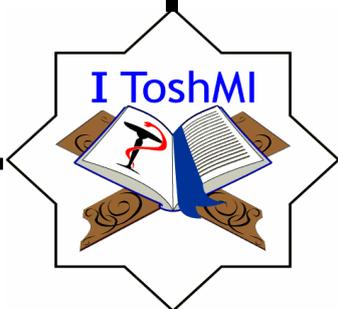


МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ПЕРВЫЙ ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
МЕДИЦИНСКИЙ ИНСТИТУТ

Кафедра бионеорганической и биоорганической химии



У.А. БАЛТАБАЕВ

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Методическое пособие

ТОШКЕНТ - 2004

Убайдулла Абдувакилович Балтабаев – д.х.н., кафедра бионеорганической и биоорганической химии

В настоящее время возникла необходимость в учебнике по курсу бионеорганической и физ.коллоидной химии, предназначенном для студентов медицинских институтов Республики Узбекистан по всем направлениям медицинского образования. Студентам - медикам, будущая деятельность которых тесно связана с применением химических знаний, нужна многосторонняя и одновременно специфическая информация. Данное методическое пособие соответствует программе дисциплины бионеорганической и физ.коллоидной химии в медицинских институтах, но может быть использован всеми студентами, обучающимися в других вузах.

В методическом пособии изложены основные положения химии координационных соединений, вопросы классификации, номенклатуры и строения комплексных соединений; рассмотрены комплексы металлов с белками и их роль в жизненно важных процессах; приведена терминология химии комплексных соединений.

Теоретический курс комплексных соединений подкреплен в каждой главе вопросами и табличными данными, приведенными в приложении.

Рецензенты:

д.х.н., проф. **С.М. Машарипов** – зав.кафедрой биоорганической и биологической химии Ургенчского филиала Первого ТашГосМИ.

к.х.н., доц. **Ш. У. Абдуллаев** – доцент кафедры биоорганической и биологической химии Второго ТашГосМИ.

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ПЕРВЫЙ ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
МЕДИЦИНСКИЙ ИНСТИТУТ**

Кафедра бионеорганической и биоорганической химии

« У Т В Е Р Ж Д А Ю »

начальник главного управления
кадров и учебных заведений МЗ РУз
_____ проф. **А.А. АКИЛОВ**
« _____ » _____ 2004 год.

У. А. БАЛТАБАЕВ

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Методическое пособие

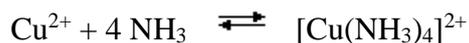
Рассмотрена и утверждена Учеными Советом Первого ТашГосМИ
_____ 2004 года.

Рассмотрена и рекомендована Центром учебно-методических разработок и
аккредитации образовательных программ при Совете Ректоров медицинских
вузов _____ 2004 года.

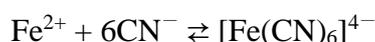
ТОШКЕНТ - 2004

ВВЕДЕНИЕ

В различных реакциях, протекающих в растворе, мы обнаруживаем участие **неизменных группировок атомов**, выступающих либо в виде ионов (SO_4^{2-} , OH^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , NO_2^+ и т.д.), либо в виде нейтральных молекул (NH_3 , CO , NO и других). Эти неизменные группировки атомов способны к взаимодействию в растворе с ионами металлов или нейтральными молекулами с образованием более сложных частиц. Например, ион Cu^{2+} взаимодействует в растворе с молекулами NH_3 по обратимой реакции с образованием сложного катиона:



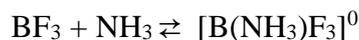
а ион Fe^{2+} легко присоединяет ионы CN^- , образуя сложный анион:



Молекула SnCl_4 может присоединить два иона Cl^- и образовать сложный анион:

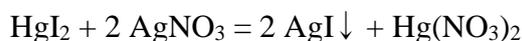


Две молекулы BF_3 и NH_3 могут взаимодействовать с образованием более сложной частицы:



Можно привести множество других примеров подобного рода. Во всех случаях **знак обратимости** подчеркивает, что образование сложных частиц (ионов и молекул) не протекает до конца, в растворе всегда можно найти не только продукты реакции, но и исходные ионы и молекулы.

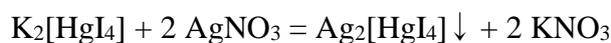
Образовавшиеся **новые соединения** приобретают **новые свойства**, отличные от свойств составляющих их простых соединений – например, совершенно иную окраску, растворимость и способность взаимодействовать с различными реагентами. Так, иодид ртути(II) взаимодействует в растворе с нитратом серебра с образованием малорастворимого иодида серебра:



После образования сложного соединения с иодидом калия по реакции



свойства иодида ртути(II) как индивидуального вещества исчезают. Продукт состава $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ обладает другими химическими свойствами, поскольку образовавшийся сложный анион $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ведет себя в обменных реакциях как неразрывное целое:



Подобные сложные образования получили название **комплексных** ионов или молекул.

Таким образом, **комплексным соединением** называют сложное соединение, образующееся при взаимодействии более простых неизменных частиц (атомов, ионов или молекул), каждая из которых способна существовать независимо в обычных условиях.

Реакции, в результате которых образуются комплексные соединения, носят название **реакций комплексообразования**. Пример реакции комплексообразования – взаимодействие SnCl_4 и Cl^- с получением сложного комплексного аниона $[\text{SnCl}_6]^{2-}$:



В то же время, например, перхлорат-анион ClO_4^- не является комплексным, поскольку простые неизменные группировки атомов, на которые он мог бы диссоциировать в обычных условиях, неизвестны.

Комплексные ионы образуют с ионами противоположного заряда **комплексные соединения**. Так, комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ образует с ионами K^+ комплексное соединение $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которое выделяется из водного раствора при его выпаривании в виде кристаллов красного цвета, хорошо растворимых в воде.

Комплексный катион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ образует с анионами SO_4^{2-} комплексное соединение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, выделяющееся из раствора в виде темно-синих кристаллов, легко разлагающихся на воздухе и при небольшом нагревании.

В дальнейшем **комплексными соединениями**, или просто **комплексами**, мы будем называть и комплексные ионы, и комплексные молекулы.

Комплексные соединения называют часто **координационными соединениями**, подчеркивая тем самым способность простых неизменных частиц определенным образом располагаться (**координироваться**) друг около друга в комплексном ионе или комплексной молекуле.

Химия комплексных соединений является частью неорганической химии. Она охватывает как чисто неорганические комплексы, так и комплексные соединения, включающие частицы органической природы.

Природу химических связей в комплексах, их строение и принципы их образования объясняет координационная теория.

ГЛАВА 1.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КООРДИНАЦИОННОЙ ТЕОРИИ

Основы современной **координационной теории** были изложены в конце прошлого века швейцарским химиком Альфредом **Вернером**, обобщившим в единую систему весь накопившийся к тому времени экспериментальный материал по комплексным соединениям. Им были введены понятия о **центральной атоме (комплексообразователь)** и его **координационном числе, внутренней и внешней сфере** комплексного соединения, **изомерии** комплексных соединений, предприняты попытки объяснения природы химической связи в комплексах.

Все основные положения **координационной теории** Вернера используются и в настоящее время. Исключение составляет его учение о природе химической связи, которое представляет сейчас лишь исторический интерес.

1.1. Комплексообразователь

Образование комплексного иона или нейтрального комплекса можно представить себе в виде обратимой реакции общего типа:

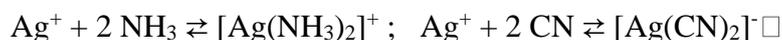


где M – нейтральный атом, положительно или отрицательно заряженный условный ион, объединяющий (координирующий) вокруг себя другие атомы, ионы или молекулы L. Атом M получил название **комплексообразователя** или **центрального атома**.

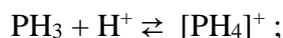
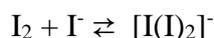
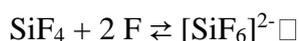
В комплексных ионах $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[SiF_6]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[BF_4]^-$ комплексообразователями являются медь(II), кремний(IV), железо(II), бор(III). Чаще всего комплексообразователем служит атом элемента **в положительной степени окисления**. Отрицательные условные ионы (т.е. атомы **в отрицательной степени окисления**) играют роль комплексообразователей сравнительно редко. Это, например, атом азота(-III) в катионе аммония $[NH_4]^+$ и т.п.

Атом-комплексообразователь может обладать **нулевой** степенью окисления. Так, карбонильные комплексы никеля и железа, имеющие состав $[Ni(CO)_4]$ и $[Fe(CO)_5]$, содержат атомы никеля(0) и железа(0).

Комплексообразователь (выделен **синим** цветом) может участвовать в реакциях получения комплексов, как будучи одноатомным ионом, например:



так и находясь в составе молекулы:



В комплексной частице может быть два и более атомов-комплексообразователей. В этом случае говорят о **многоядерных комплексах**.

Элементы-комплексообразователи со степенью окисления +II (Zn^{II} , Pt^{II} , Pd^{II} , Cu^{II} и др.) часто образуют комплексы, в которых проявляют координационное число 4, такие как $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[PtCl_4]^{2-}$, $[Pd(NH_3)_2Cl_2]^0$, $[ZnI_4]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

В **аквакомплексах** координационное число комплексообразователя в степени окисления +II чаще всего равно 6: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

Элементы-комплексообразователи, обладающие степенью окисления +III и +IV (Pt^{IV} , Al^{III} , Co^{III} , Cr^{III} , Fe^{III}), имеют в комплексах, как правило, КЧ 6. Например, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[AlF_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

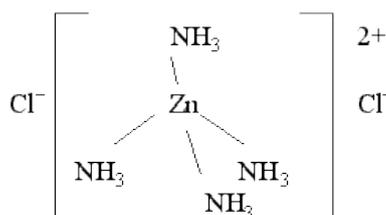
Известны комплексообразователи, которые обладают практически **постоянным координационным числом** в комплексах разных типов. Таковы кобальт(III), хром(III) или платина(IV) с КЧ 6 и бор(III), платина(II), палладий(II), золото(III) с КЧ 4. Тем не менее большинство комплексообразователей имеет переменное координационное число. Например, для алюминия(III) возможны КЧ 4 и КЧ 6 в комплексах $[Al(OH)_4]^-$ и $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$.

Координационные числа 3, 5, 7, 8 и 9 встречаются сравнительно редко. Есть всего несколько соединений, в которых КЧ равно 12 – например, таких как $K_9[Bi(NCS)_{12}]$.

1.5. Внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения

Лиганды, непосредственно связанные с комплексообразователем, образуют вместе с ним **внутреннюю (координационную) сферу комплекса**. Так, в комплексном катионе $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ внутренняя сфера образована атомом комплексообразователя – меди(II) и молекулами аммиака, непосредственно с ним связанными. Обозначается внутренняя сфера квадратными скобками: $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[HgI_4]^{2-}$, $[SnCl_6]^{2-}$. В зависимости от соотношения суммарного заряда лигандов и комплексообразователя внутренняя сфера **может иметь положительный заряд**, например, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, **либо отрицательный**, например, $[Ag(SO_3S)_2]^{3-}$, или **нулевой заряд**, например, как для $[Cr(NH_3)_3(NCS)_3]^0$.

Ионы, нейтрализующие заряд внутренней сферы, но не связанные с комплексообразователем ковалентно, образуют **внешнюю сферу комплексного соединения**. Например, в комплексном соединении $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ два иона Cl^- находятся во внешней сфере:



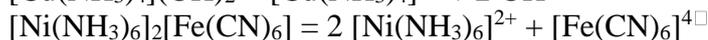
Внешнесферные ионы Cl^- находятся **на более значительном удалении** от комплексообразователя, чем молекулы NH_3 , иначе говоря, расстояние $Zn - Cl$ больше, чем длина химической связи $Zn - N$. Более того, химическая связь комплексного катиона $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ и хлорид-ионов Cl^- имеет ионный характер, в то время как молекулы аммиака NH_3 , входящие во внутреннюю сферу, образуют с комплексообразователем $Zn(II)$ ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму (донором неподеленных пар электронов являются атомы азота в NH_3). Таким образом, различие между **лигандами внутренней сферы** и **ионами внешней сферы** очень существенно.

Изображая формулу комплексного соединения, внешнесферные ионы располагают за квадратными скобками. Например, в соединениях $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ и $K_2[HgI_4]$ внешнесферными ионами являются соответственно ионы OH^- и K^+ . Вполне понятно, что в нейтральных комплексах $[Cr(NH_3)_3(NCS)_3]^0$ и $[Pd(NH_3)_2Cl_2]^0$ **внешняя сфера отсутствует**.

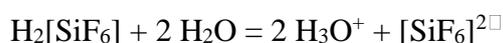
Обычно внешнюю сферу составляют простые **одноатомные** или **многоатомные ионы**. Однако возможны случаи, когда комплексное соединение состоит из **двух и более внутренних сфер**, выполняющих функции катионной и анионной части соединения. Здесь **каждая из внутренних сфер является внешней по отношению к другой**. Например, в соединениях $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ формально функции внешнесферных ионов могут выполнять:

- комплексные катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$,
- комплексные анионы $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

При растворении в воде комплексные соединения **необратимо диссоциируют** на ионы:



Кислоты с комплексными анионами в водном растворе подвергаются **необратимому протолиту**:



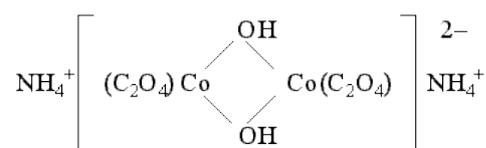
Такие кислоты относятся к категории сильных кислот.

1.6. Многоядерные комплексы

Если в комплексном ионе или нейтральном комплексе содержатся два и более комплексообразователя, то этот комплекс называется **многоядерным**. Среди многоядерных комплексов выделяют **мостиковые**, **кластерные** и многоядерные комплексы **смешанного типа**.

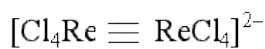
Атомы комплексообразователя могут быть связаны между собой с помощью **мостиковых лигандов**, функции которых выполняют ионы OH^- , Cl^- , NH_2^- , O_2^{2-} , SO_4^{2-} и некоторые другие.

Так, в комплексном соединении $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]$ **мостиковыми** служат **бидентатные гидроксидные лиганды**:



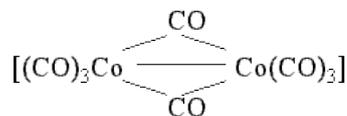
В роли **мостикового лиганда** может выступать полидентатный лиганд, имеющий несколько донорных атомов (например, NCS^- с атомами N и S, способными участвовать в образовании связей по донорно-акцепторному механизму), либо лиганд с несколькими электронными парами при одном и том же атоме (например, Cl^- или OH^-).

В том случае, когда атомы комплексообразователя связаны между собой непосредственно, многоядерный комплекс относят к **кластерному типу**. Так, кластером является комплексный анион $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$



в котором реализуется четверная связь $\text{Re} - \text{Re}$: одна σ -связь, две π -связи и одна δ -связь. Особенно большое число кластерных комплексов насчитывается среди производных d -элементов.

Многоядерные комплексы **смешанного типа** содержат как связь **комплексообразователь–комплексообразователь**, так и **мостиковые** лиганды. Примером комплекса смешанного типа может служить карбонильный комплекс кобальта состава $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, имеющий следующее строение:



Здесь имеется одинарная связь $\text{Co} - \text{Co}$ и два бидентатных карбонильных лиганда CO , осуществляющих мостиковое соединение атомов-комплексообразователей.

Вопросы к 1 главе Координационная теория

1. Укажите внутреннюю и внешнюю сферы, комплексообразователь (центральный атом) и лиганды в следующих комплексных соединениях:

- а) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$; $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$; $\text{Sr}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$
 б) $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$; $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_2$
 в) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$; $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$

2. Определите степень окисления комплексообразователя в комплексных соединениях:

- а) $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$; $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$
 б) $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$; $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
 в) $\text{Cs}[\text{ICl}_4]$; $\text{H}[\text{AuCl}_4]$; $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$
 г) $\text{K}[\text{I}(\text{I})_2]$; $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$; $\text{Li}[\text{AlH}_4]$
 д) $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]$; $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 е) $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$; $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$; $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]_2\text{SO}_4$

3. Определите степень окисления и координационное число комплексообразователя, а также дентатность лигандов в комплексных соединениях:

- а) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$; $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$
 б) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2]$; $\text{Cs}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Br}_3]$; $\text{K}[\text{V}(\text{CO})_6]$
 в) $\text{K}_2[\text{CuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{OH})$; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Br})_2]$
 г) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$; $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 д) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_2)]$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$
 е) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{en})(\text{Cl})_2]\text{Cl}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2$; $[\text{Re}^{\text{VI}}(\text{CN})_8]_3$
 ж) $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$

4. Известно, что **этилендиаминтетраацетат-ион** (*edta*) является в комплексах гексадентатным лигандом. Изобразите октаэдрическое расположение лиганда вокруг центрального атома в комплексе $[\text{La}(\text{edta})]^-$.

ГЛАВА 2.

НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Основы современной номенклатуры комплексных соединений были заложены Альфредом **Вернером**. До его работ в этой области химии не существовало никакой системы. Комплексные соединения называли, руководствуясь их **внешним видом**, например, **пурпуреосоли** (красная соль) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, **лутеосоли** (желтая соль) состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, либо происхождением, например, **красная кровяная соль** $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и т.п.

Немало комплексных соединений получили имена химиков, синтезировавших их: **соли Фишера** $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, **соли Рейнеке** $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ и др. Современная номенклатура комплексных соединений основана на рекомендациях **ИЮПАК** (Международный союз общей и прикладной химии) и адаптирована к традициям русского химического языка.

2.1. Названия лигандов

Названия **анионных лигандов** получают конечную гласную **-о**, которой сопровождается название соответствующего аниона (или корня названия аниона):

CH_3COO^- – ацетато	NO^- – нитрозо
CN^- – циано	NO_2^- – нитро
CO_3^{2-} – карбонато	O_2^{2-} – пероксо
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – оксалато	OH^- – гидроксо
Cl^- – хлоро	SO_3^{2-} – сульфито
H^- – гидридо	SO_3S^{2-} – тиосульфато

Иногда анионные лиганды имеют **специальные названия**, например O^{2-} оксо, S^{2-} тио, HS^- меркапто. Анионы углеводов в качестве лигандов называют так: CH_3^- метил, C_5H_5^- циклопентадиенил.

Для **нейтральных лигандов** используют номенклатурные названия веществ без изменений (N_2^- диазот, N_2H_4^- гидразин, C_2H_4^- этилен и т.д.), кроме веществ, которые, выступая в роли лигандов, получают следующие специальные названия:

H_2O – аква	NH_3 – аммин
NO – нитрозил	CO – карбонил
SO_2 – диоксосера	PF_3 – трифторофосфор

Громоздкие по написанию формулы органических лигандов заменяют полностью или частично буквенными обозначениями, например:

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (этилендиамин) – <i>en</i>	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (триэтилфосфин) – <i>PEt_3</i>
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (карбамид) – <i>ur</i>	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин) – <i>py</i>

Для **катионных лигандов** применяют следующие названия:

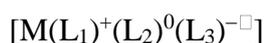
N_2H_5^+ – гидразиний	NO_2^+ – нитроиллий
NO^+ – нитрозилий	H^+ – гидро

2.2. Порядок перечисления лигандов

Правила изображения формул комплексных соединений следующие. При составлении формулы **однойядерного комплекса** (ионного или нейтрального) слева ставят символ центрального атома (**комплексобразователя**), а затем перечисляют **лиганды** в порядке уменьшения их зарядов от положительных значений к отрицательным: $[M(L_1)^+(L_2)^0(L_3)^-]$. При равенстве зарядов лигандов пользуются **практическим рядом** элементов. Например, H_2O записывают левее NH_3 , C_5H_5N – левее CO . Более простые лиганды в формулах указывают левее более сложных; так, N_2 пишут левее NH_3 , NH_3 – левее N_2H_4 , N_2H_4 – левее NH_2OH . В формулах многоядерных комплексов указывают число центральных атомов, например $[M_xL_y]$.

Названия веществ строят из названий лигандов с предшествующей числовой приставкой (**греческое числительное**), указывающей число лигандов каждого типа в формуле, и названия комплексобразователя в определенной форме. Если название лиганда уже содержит числовую приставку, а также в тех случаях, когда такая приставка создает неясность в строении лиганда, используют умножающие приставки, такие как *бис-*, *трис-*, *тетракис-*, *пентакис-* и др. Например: $(SO_4^{2-})_2$ - *бис*(сульфато-), $(NH_2CH_2CH_2NH_2)_4$ - *тетракис*(этилендиамин).

Перечисление лигандов ведут от отрицательного заряда лиганда к нейтральному и затем положительному, т.е. справа налево по формуле соединения:



2.3. Нейтральные комплексы

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

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

2.4. Комплексные катионы

Названия соединений с **комплексными катионами** строятся так же, как и названия простых соединений, состоящих из катиона и аниона (т.е. «анион катиона», например $NaCl$ - хлорид натрия, $BaCrO_4$ - хромат бария, H_2O_2 - пероксид водорода и т.п.). Однако в рассматриваемом случае катион не простой, а комплексный.

Названия **комплексных катионов** состоят из числа и названия лигандов и названия комплексобразователя (для многоядерных комплексов – с указанием их числа). Обозначение степени окисления комплексобразователя дают римскими цифрами в скобках после названия (**по способу Штока**):

- $[Ag(NH_3)_2]^+$ – катион диамминсеребра(I)
- $[Cr_2(NH_3)_9(OH)_2]^{4+}$ – катион дигидроксоноаамминдихрома(III)

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

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

В случае неизвестной степени окисления комплексообразователя указывают заряд всего катиона в скобках арабскими цифрами (**по способу Эвенса – Бассетта**). Например:

$[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ – катион диаквадиртути(2+)

$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^+$ – катион додекахлорогексаниобия(1+)

Названия соединений, включающих **комплексный катион**, строятся следующим образом:

$[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ – нитрат диаквадиртути(2+)

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{SO}_4^-$ – сульфат гексааквамарганца(II)

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}^-$ – гидроксид диамминсеребра(I)

$[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_9(\text{OH})_2]\text{Cl}_4^-$ – хлорид дигидроксононаамминдихрома(III)

2.5. Комплексные анионы

Названия соединений с **комплексными анионами** строятся так же, как названия простых соединений, состоящих из катиона и аниона (т.е. «анион катиона», например NaCl - хлорид натрия, BaCrO₄ - хромат бария, H₂O₂ - пероксид водорода и т.п.). Однако в рассматриваемом случае анион не простой, а комплексный.

Название **комплексного аниона** строится из числа и названия лигандов, корня названия элемента-комплексообразователя, суффикса **-ат** и указания степени окисления комплексообразователя:

$[\text{BF}_4]^-$ – тетрафтороборат(III)-ион

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ – тетрагидроксодиакваалюминат(III)-ион

$[\text{VS}_4]^{3-}$ – тетратиованадат(V)-ион

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

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

Примеры названий **комплексных анионов**:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – гексацианоферрат(III)-ион

$[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-}$ – бис(тиосульфато)аргентат(I)-ион

Названия соединений, включающих комплексный анион, строятся следующим образом:

$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – тетраиодомеркурат(II) калия

$\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ – гексагидроксостибат(V) водорода

$\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ – дицианоаргентат(I) натрия

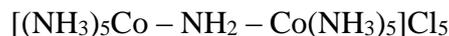
$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ – тетрахлороплатинат(IV) аммония

$\text{K}_3[\text{AlF}_6]$ – гексафтороалюминат(III) калия

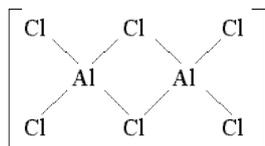
2.6. Мостиковые группы и многоядерные комплексы

Названию **мостиковых групп** предшествует греческая буква μ (мю), которая повторяется перед названием мостикового лиганда каждого вида. При перечислении **лигандов** сначала называют **мостиковые** в порядке их усложнения, затем **немостиковые** в полном соответствии с ранее установленным порядком, а после этого – **комплексообразователи**

с указанием их числа. Если в комплексе имеются одинаковые фрагменты, это тоже может быть отражено в названии. **Примеры:**



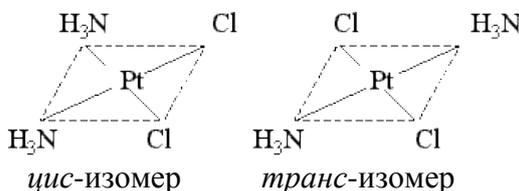
хлорид (μ -амидо)-декаамминдикобальта(III) или хлорид (μ -амидо)-бис[пентаамминкобальта(III)]



ди(μ -хлоро)-тетрахлородиалюминий
или ди(μ -хлоро)-бис(дихлороалюминий)

2.7. Геометрические изомеры

Для различия геометрических изомеров к названию комплексных соединений добавляют приставку *цис*- , если одинаковые по составу лиганды занимают соседнее положение по отношению к комплексообразователю, или *транс*- , когда лиганды находятся в противоположных положениях. Например, дихлородиамминплатина(II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$ имеет два геометрических изомера:

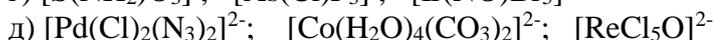
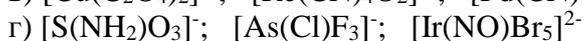
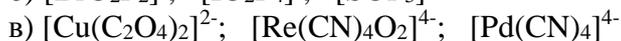
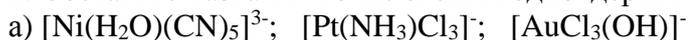


Соответственно названия этих изомеров будут *цис*-дихлородиамминплатина(II) и *транс*-дихлородиамминплатина(II).

В случае оптических изомеров к названию добавляется латинская буква *L* в случае левовращающих изомеров или *D* – для правовращающих.

Вопросы к 2 главе Номенклатура комплексных соединений

1. Составьте названия комплексных одноядерных анионов и катионов:



2. Составьте названия комплексных многоядерных анионов и катионов:

- а) $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Br}_2]^{2-}$, $[\text{Ni}_2(\text{NO})_2(\text{CN})_6]^{4+}$, $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8\text{N}]^{3-}$
 б) $[\text{Te}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}$, $[\text{Te}_3\text{Cl}_{13}]^-$, $[\text{Sb}_4\text{F}_{21}]^-$
 в) $[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$, $[\text{In}_2\text{F}_7]^-$, $[\text{W}_3\text{Cl}_{14}]^{5-}$
 г) $[\text{Mn}_4\text{Cl}_9]^-$, $[\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}]^{7-}$, $[\text{U}_2\text{F}_9]^-$
 д) $[\text{Co}_2(\text{CN})_8]^{8-}$, $[\text{Re}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]^{4-}$, $[\text{Zn}_2(\text{N}_3)_7]^{3-}$
 е) $[\text{Sn}_2\text{S}_7]^{6-}$, $[\text{Cr}_4\text{S}_7]^{2-}$, $[\text{Ge}_2\text{Se}_7]^{6-}$
 ж) $[\text{Xe}_2\text{F}_{11}]^+$, $[\text{Sb}_6\text{F}_{13}]^{5+}$, $[\text{Kr}_2\text{F}_3]^+$
 и) $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3]^{3+}$; $[\text{Ru}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}]^+$; $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

3. Составьте формулы комплексов:

- а) дифтородиоксиодат(V)-ион, катион нитритопентаамминкобальта(III)
 б) триоксоамидосульфат(VI)-ион, катион трис(этилендиамин)кобальта(III)
 в) оксотетракис(тиоцианато-S)ренат(V)-ион, гексафтороаурат(V)-ион
 г) гекса(циано-N)феррат(III)-ион, оксодекахлородивольфрамат(IV)-ион
 д) катион ундекафтородиксенона(VI), пентахлороамминосмат(III)-ион

4. Составьте формулы комплексов:

- а) гексанитрокобальтат(III)-ион, гексанитритокобальтат(III)-ион
 б) катион гексафтороиода(VII), катион тетраамминпалладия(II)
 в) гексафторостибат(V)-ион, тетрагидридоборат(III)-ион
 г) аквапентахлороферрат(III)-ион, гексафторорутенат(V)-ион
 д) пентакарбонилжелезо гекса(аммин)осмий

5. Составьте названия комплексных соединений:

- а) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $\text{Cs}[\text{I}(\text{Br})\text{Cl}]$
 б) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Br}_3$, $\text{NH}_4[\text{I}(\text{I})_2]$
 в) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2](\text{SO}_4)_2$
 г) $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}_4[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{OH})_2]$
 д) $\text{K}_4[\text{W}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$
 е) $\text{Na}[\text{Nb}_2\text{F}_{11}]$, $[\text{PCl}_4][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$

6. Составьте формулы комплексных соединений:

- а) гексахлоропалладат(IV) аммония дихлороаргентат(I) цезия
 б) бис(сульфато)тетраакваферрат(III) натрия гидроксотрихлороаурат(III) оксония
 в) тетраиодоиндат(III) индия(I) гекса(циано-C)феррат(II) калия
 г) гекса(циано-N)феррат(III) калия сульфат дихлоротетраамминкобальта(III)
 д) хлорид нитропентаамминкобальта(III) бромид амидосульфатобис(этилендиамин)дикобальта(III)
 е) хлорид карбонатодекаамминдикобальта(III) бис(тиосульфато)аргентат(I) натрия

7. Укажите все ошибки, допущенные при составлении названий комплексов:

- а) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ - карбонил железа
 б) $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]$ - гексааммин осмия
 в) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - гексаводаалюминий
 г) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ - тетрааквадихлорохром(II)
 д) $[\text{TiF}_6]^{2-}$ - гексафтортитанат-ион
 е) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ - дицианидосеребро(I)-ион
 ж) $[\text{SbF}_4]^-$ - пентафторосурьмат(III)-ион
 з) $[\text{PbCl}_6]^{2-}$ - гексахлоросвинцат(II)-ион
 и) $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$ - калийтетрафторобериллий(II)
 к) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – диаминаргентатхлорид

л) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3$ - трисульфат бис[гексаамминкобальта(III)]

Приведите правильные названия всех перечисленных комплексов.

8. Укажите ошибки, допущенные при составлении координационных формул (для атома Co^{III} КЧ = 6):

а) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^-$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]^+$

б) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]$, $[(\text{NH}_3)_4\text{CoCl}_2]^+$

в) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Na}_3$

г) $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]^-$, $\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

д) $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{en})_2]^-$, $[\text{Co}(\text{CN})_6][\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3]$

Запишите правильные формулы всех перечисленных комплексов.

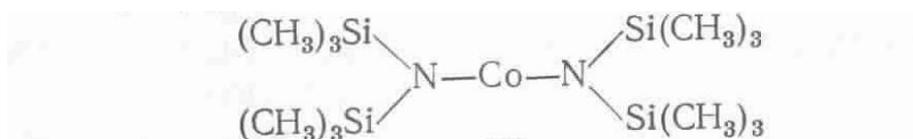
СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Между координационным числом и строением комплексных соединений (геометрией внутренней координационной сферы) наблюдается определенная закономерность. Ниже рассматриваются некоторые примеры такой закономерности.

3.1. Координационное число 2

Координационное число 2 не очень распространено, и оно обычно характерно только для комплексов Cu(I), Ag(I), Au(I) и Hg(II). Из двух возможных конфигураций — линейной ($D_{\infty h}$) и угловой (C_{2v}) — найдена только линейная форма, как полагают, из-за того, что она обеспечивает минимум лиганд-лигандного отталкивания. В качестве типичных примеров можно привести $[CuCl_2]^-$, $[AuCl_2]^-$ и $[Hg(CN)_2]$. Из примеров, представляющих больший биохимический интерес, можно указать на $[Ag(NH_3)_2]^+$, $Ag(Gly)$, $Ag(Gly) \cdot 0,5H_2O$ и $Ag(Gly-Gly)$ (гл. 9). В последних структурах Ag(I) прочно связывается с амино- и карбоксильной группами глицина, но очень слабо с карбонильным кислородом глицилглицина. По-видимому, и с другими аминокислотами и пептидами Ag(I), Cu(I) и Au(I) будут связываться подобным образом.

Иногда необычные лиганды координируются с образованием необычных конфигураций, например:



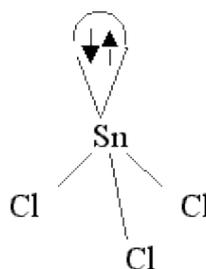
но это происходит довольно редко. Однако такие случаи показывают, что ионы металлов даже в обычных состояниях окисления могут иметь необычные координационные свойства.

3.2. Координационное число 3

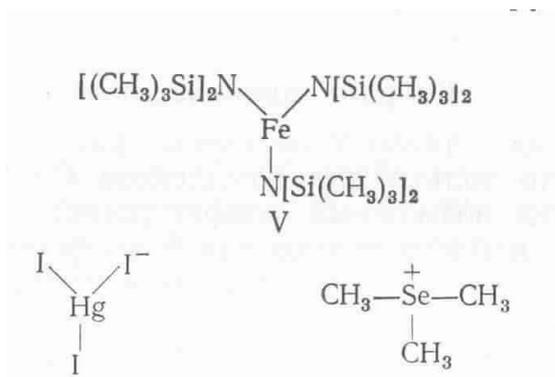
Это координационное число встречается очень редко, за исключением молекул, содержащих относительно электроотрицательные центральные атомы, например BF_3 , NO_3^- (плоский треугольник, гибридизация типа sp^2); NH_3 , ClO_3 (тригональная пирамида).

Пирамидальный случай расположения лигандов во внутренней координационной сфере при КЧ = 3 отвечает sp^3 -гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя, причем одна из гибридных орбиталей не участвует в образовании связи, поскольку содержит неподеленную пару электронов.

Пример такого комплекса – ион $[SnCl_3]$:

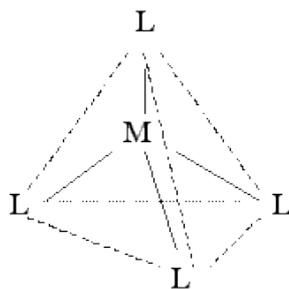


Так, $K_2 [CuCl_3]$ и $Cs_2[HgCl_3]$ содержат бесконечные цепи тетраэдров MCl_4 , в то время как галогениды MCl_3 ($M = Cr, Fe, Mn, V$) кристаллизуются в решетках, содержащих ионы металлов в октаэдрическом окружении. Комплекс $Cs[CuCl_3]$ состоит из бесконечных цепей $— Cl—CuCl_2— Cl— CuCl_2— Cl—$ с 4-кратной координацией иона металла, а $AuCl_3$ — димер, содержащий две плоские частицы $AuCl_4$ соединенные общей гранью. Наиболее простые комплексы металлов состава MX_2 или MX_3 в растворе либо легко диссоциируют, либо образуют частицы $MX_2(H_2O)_4$ или $MX_3(H_2O)_3$, либо существуют в виде полиэдров координационных чисел 4 или 6. Трис-(гексаме-тилдисиламином) железо (III) и анион HgI_3^- в $(CH_3)_3S(HgI_3)$ представляют примеры соединений, имеющих Симметрию, близкую к плоскому равностороннему треугольнику (D_{3h}). Плоская Тгеометрия (C_{2v}) обнаружена в катионе $(CH_3)_3Se^+$.

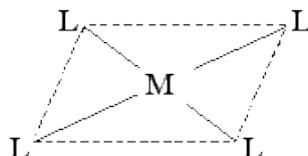


3.3. Координационное число 4

Для соединений с **координационным числом 4** имеются две возможности пространственного расположения лигандов. Это, во-первых, **тетраэдрическое** размещение лигандов с комплексообразователем в центре тетраэдра (sp^3 -гибридизация атомных орбиталей комплексообразователя):



Во-вторых, возможно **плоскоквадратное** расположение лигандов вокруг находящегося в центре квадрата атома комплексообразователя (гибридизация типа dsp^2):



Большинство комплексных соединений, имеющих координационное число 4, построено **тетраэдрически**. Такая геометрия координационной сферы чаще всего энерги-

чески несколько выгоднее квадратной. Примерами могут служить тетраэдрически построенные комплексные ионы $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

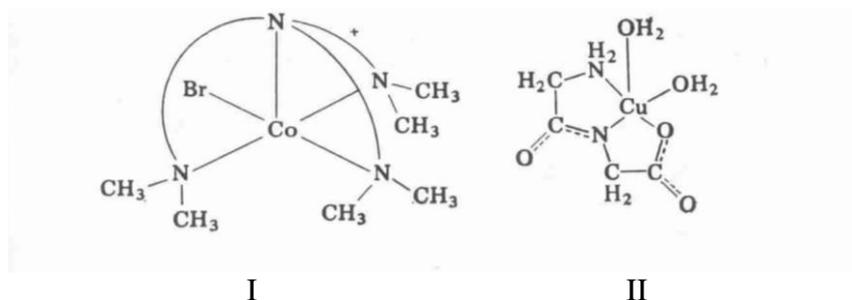
Плоскоквадратная конфигурация комплексов типична для таких комплексообразователей, как Pt(II), Ni(II), Cu(II) и некоторых других. Например, квадратное строение имеют следующие комплексные ионы: $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Интересно, что для Pt(II) получены комплексные соединения разных видов, от комплексного катиона до комплексного аниона, причем во всех случаях геометрическая конфигурация комплексов **плоскоквадратная**:

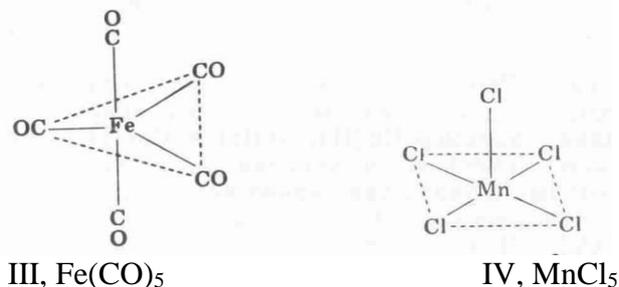


3.4. Координационное число 5

Хотя исторически комплексы с координационным числом 5 имели относительно меньшее значение, в настоящее время они известны намного лучше, главным образом в результате рентгеноструктурных исследований. Некоторые из них образуются без явного сжатия лигандов, например $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $[\text{MnCl}_5]^{3-}$, $[\text{Ni}_2\text{Cl}_8]^{4-}$, но образование большинства комплексов с координационным числом 5 вынуждено пространственным строением лигандов, например $\{\text{Co}[(\text{CH}_3)_6\text{-tren}]\text{Br}\}^+$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{RuCl}_2]\text{TiBr}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2$.



Обычно такие частицы можно рассматривать как образованные из частиц с более высоким или более низким координационным числом путем отщепления (I) или добавления (II) лиганда. Для координационного числа 5 возможны два довольно правильных геометрических расположения лигандов во внутренней координационной сфере: *тригональная бипирамида* (D_{3h}) (III) и *квадратная пирамида* (C_{4v}) (IV).



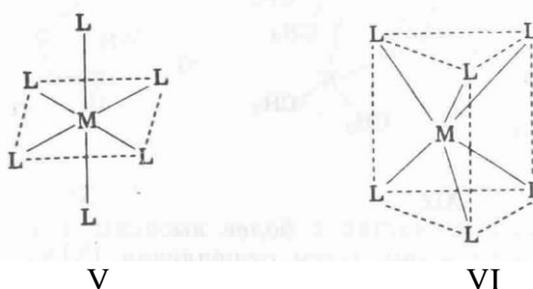
Обычно геометрию тригональной бипирамиды имеют комплексы металлов в низких валентных состояниях $[\text{Mn}(-\text{I})]$, $[\text{Fe}(0)]$, $[\text{Co}(\text{I})]$ с лигандами, образующими π -связи (GO, CNR, CN), в то время как квадратно-пирамидальное расположение лигандов характерно для комплексов металлов правой стороны переходного ряда в состояниях окисления, имеющих более важное биологическое значение, например Ni(II), Co(II), Zn(II), Cu(II).

Комплексы меди обычно содержат намного более длинную (более слабую) связь, направленную к вершине пирамиды.

Наконец, важно указать, что геометрии тригональной бипирамиды и квадратной пирамиды действительно не сильно отличаются одна от другой, и необходимы лишь незначительные изменения углов для перехода одной в другую.

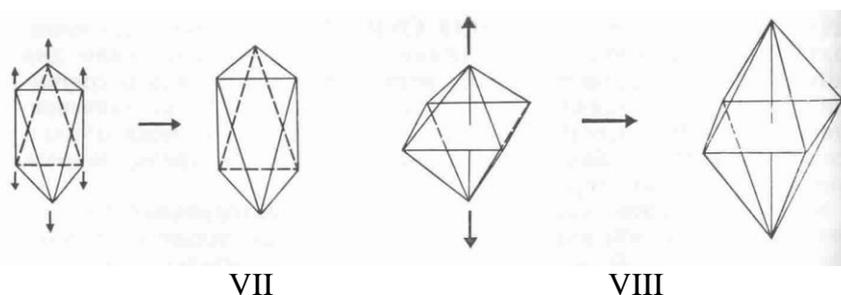
3.5. Координационное число 6

Это, несомненно, наиболее обычное координационное число, встречающееся в комплексах металлов. Ионы всех металлов, за исключением щелочных металлов Li^+ , K^+ и, возможно, Na^+ (координационное число 4), очень больших лантанидов (координационное число 9) и ионов группы урана (>10) в водных растворах координируют шесть молекул воды.



Как правило, при координационном числе 6 комплексы имеют октаэдрическую конфигурацию (V), но в ряде случаев с особыми лигандами обнаруживаются и другие возможные правильные конфигурации, такие, как *тригональная призма* (VI).

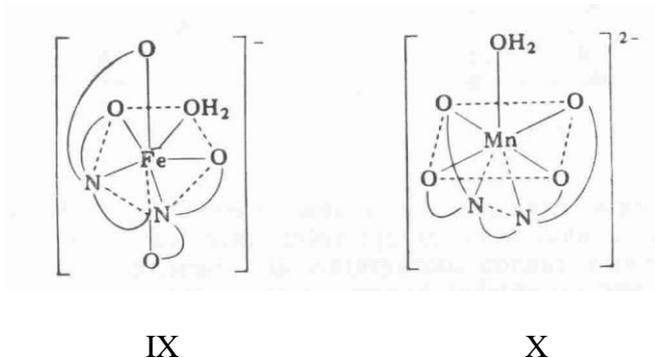
Октаэдр имеет высокую симметрию (O_h). Некоторые металлы образуют комплексы с неискаженной или очень мало искаженной октаэдрической симметрией. Так, комплексы Zn(II) и высокоспиновые комплексы Mn(II) , а также комплексы Cr(III) и Co(III) имеют симметрию, очень близкую к O_h . Комплексы ряда других ионов металлов, например Cu(II) , Ni(II) и Co(II) , также имеют октаэдрическую геометрию со многими лигандами, включая воду, но в некоторых случаях она сильно искажена. Обычно наблюдаются два типа искажений — *тригональное* (VII) и *тетрагональное* (VIII). В тривиально искаженной молекуле октаэдр растянут или сжат вдоль одной из его осей 3-го порядка ($O_h \longrightarrow D_{3d}$); тетрагональное искажение происходит в результате аналогичного растяжения или сжатия вдоль оси 4-го порядка ($O_h \longrightarrow D_{4h}$).



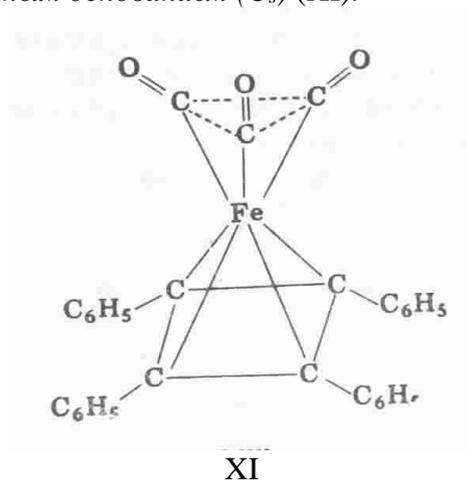
Очевидно, что в пределе тетрагонально искаженная молекула полностью теряет два лиганда, находящихся в *транс*-положении, и приобретает координационное число 4 и геометрию плоского квадрата. Октаэдрические комплексы могут проявлять как геометрическую, так и оптическую изомерию.

3.6. Координационное число 7

Металлы первого переходного ряда редко имеют координационные числа больше шести, но некоторые примеры известны, например $[(\text{FeЭДТА}(\text{H}_2\text{O}))^-]$ (IX) (пентагональная бипирамида) и $[\text{MnЭДТА}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (X) (гранецентрированная тригональная призма). Более высокие координационные числа обычно имеют металлы второго и третьего переходных рядов, а также лантаниды и актиниды.



Для координационного числа 7 известны три геометрические расположения: *пентагональная бипирамида* (D_{5h}) (IX), *одно-шапочная тригональная призма* (C_{2v}) (X) и *тригональная призма с тетрагональным основанием* (C_s) (XI).



3.7. Координационное число 8

Возможны разнообразные геометрии, но наиболее симметричное кубическое (O_h) расположение неизвестно ни для одной дискретной молекулы MX_8 (такое расположение имеет место в кристаллической решетке CsCl). Это объясняют взаимным отталкиванием лигандов, в результате которого образуются более благоприятные искаженные структуры. Из нескольких наблюдавшихся конфигураций наиболее обычны *квадратная антипризма* (D_{2h}) (XII) и *додикаэдр* (D_{2d}) (XIII). Они получаются в результате соответствующих искажений куба.

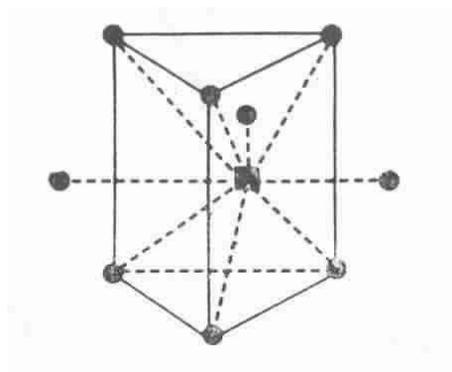


Интересные случаи представляют $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ и $[\text{ZrC}_2\text{O}_4]^{4-}$, в которых наличие четырех- и пятичленных нитратного и оксалатного хелатных циклов соответственно приво-

дит к образованию додекаэдрической конфигурации, в то время как $[\text{Th}(\text{асас})_4]$ и $[\text{Zr}(\text{асас})_4]$, содержащие большие шестичленные хелатные кольца, имеют структуру антипризмы.

3.8. Координационное число 9

При координационном числе 9 возможно несколько геометрических форм, и они наблюдались в некоторых случаях. Наиболее распространена *гранецентрированная тригональная призма* (D_{3h}) (XIV), которую можно получить из тригональной призмы путем добавления трех атомов лигандов с наружной стороны над центрами трех вертикальных граней.



XIV

3.9. Координационные числа больше 9

Они встречаются только у ионов металлов большого размера [например, $\text{Cs}(\text{I})$, $\text{La}(\text{III})$, $\text{U}(\text{III})$, $\text{Ce}(\text{III})$], которые образуют более слабые координационные связи, чем элементы первого переходного ряда (рис. 1). Во многих случаях точное определение координационного числа затруднительно и требует рентгеноструктурных данных. Образующиеся координационные многогранники часто неправильны.

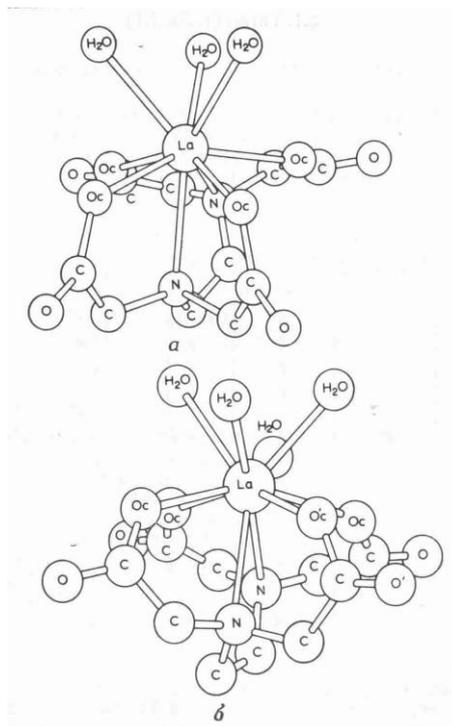


Рис.1. Структура аниона $[LaЭДТА(H_2O)_3]^-$ (а), содержащего 9-кратно $La(III)$, и комплекса $[La OЭДТА(H_2O)_4]$ (б), содержащего 10-кратно координированный $(La(III))$.

Вопросы к 3 главе Строение комплексных соединений

1. По методу валентных связей предскажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и геометрическую форму следующих диамагнитных комплексов:

- | | |
|--------------------------------|-------------------------------|
| а) катион диамминсеребра(I) | тетрацианионикколат(II)-ион |
| б) катион тетрабромфосфора(V) | триодомеркурат(II)-ион |
| в) тетрахлолоплатинат(II)-ион | тетрацианоцинкат(II)-ион |
| г) гексахлоростаннат(IV)-ион | гексагидроксостибат(V)-ион |
| д) тетрагидроксоаурат(III)-ион | катион гексаакваалюминия(III) |
| е) тетрагидридогаллат(III)-ион | гексахлорофосфат(V)-ион |
| ж) тригидроксоцинкат(II)-ион | катион гексаамминрутения(II) |

Проверьте Ваши ответы по справочным данным.

2. По методу валентных связей предскажите тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя и геометрическую форму следующих парамагнитных комплексов:

- | | |
|---------------------------------|----------------------------------|
| а) тетрахлороникколат(II)-ион | катион хлоропентаамминхрома(III) |
| б) гексабромоаурат(III)-ион | пентацианоакваникколат(II)-ион |
| в) тетрахлорокупрат(II)-ион | катион гексаакваванадия(II) |
| г) гексафторокупрат(II)-ион | гексацианохромат(II)-ион |
| д) катион гексааквамарганца(II) | тетрахлородиаквакупрат(II)-ион |

ГЛАВА 4.

ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Среди комплексных соединений, так же как и в органической химии, широко распространено явление **изомерии**. Под **изомерией** понимают способность веществ образовывать несколько соединений одинакового состава, отличающихся взаимным расположением атомов в молекуле, а следовательно, различных по свойствам.

У комплексных соединений явление изомерии обусловлено:

- различиями в строении и координации лигандов
- различиями в строении внутренней координационной сферы
- разным распределением частиц между внутренней и внешней сферой.

Основные виды изомерии комплексных соединений – **геометрическая, оптическая, сольватная (или гидратная) и ионная**.

4.1. Изомерия лигандов

Изомерия лигандов подразделяется на связевую (которая определяется разным типом координации одного и того же лиганда), и собственно изомерию лиганда.

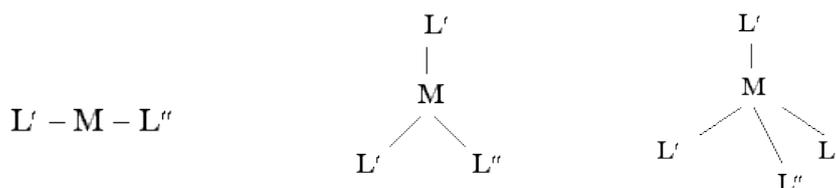
Примерами связевой изомерии может служить существование нитро- и нитрито-комплексов кобальта(III) состава $K_3[Co(NO_2)_6]$ и $K_3[Co(ONO)_6]$, в которых координация лиганда NO_2 осуществляется, соответственно, через атом азота или атом кислорода. Другой пример – координация тиоцианат-иона NCS через атом азота или через атом серы, с образованием тиоцианато-N- или тиоцианато-S-комплексов.

Кроме того, лиганды сложного строения (например, аминокислоты) могут сами по себе образовывать изомеры, координация которых ведет к образованию комплексов одинакового состава с разными свойствами.

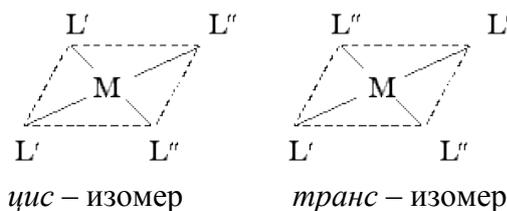
4.2. Геометрическая изомерия

Геометрическая изомерия вызвана неодинаковым размещением лигандов во внутренней сфере относительно друг друга. Необходимым условием геометрической изомерии является наличие во внутренней координационной сфере не менее двух различных лигандов. Геометрическая изомерия проявляется преимущественно у комплексных соединений, имеющих октаэдрическое строение, строение плоского квадрата или квадратной пирамиды.

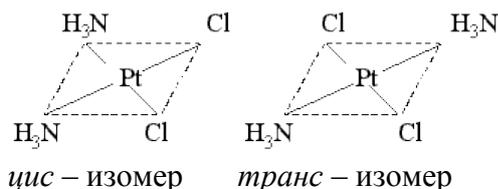
Комплексные соединения с тетраэдрическим, треугольным и линейным строением геометрических изомеров не имеют, поскольку места расположения лигандов двух разных видов вокруг центрального атома равноценны.



Комплексы, имеющие строение плоского квадрата, при наличии двух разных лигандов L' и L'' уже могут иметь два изомера (*цис*- и *транс*-):

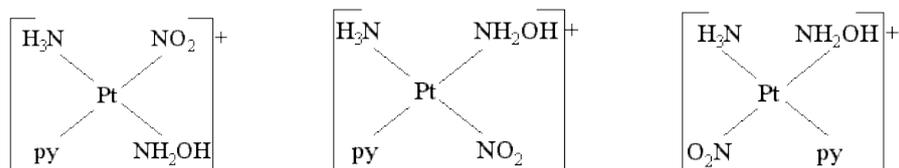


Примером комплексного соединения, имеющего *цис*- и *транс*-изомеры, может служить дихлородиамминплатина(II):

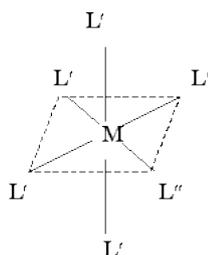


Отметим, что комплексное соединение состава $[\text{ML}'_3\text{L}'']$ со структурой плоского квадрата не может иметь изомеров: положение лиганда L' равновероятно в любом углу квадрата. Когда же появляется два разных лиганда, то уже возможно существование двух изомеров (*цис*- и *транс*-), отличающихся по свойствам. Так, *цис*-дихлородиамминплатина(II) – оранжево-желтые кристаллы, хорошо растворимые в воде, а *транс*-дихлородиамминплатина(II) – кристаллы бледно-желтого цвета, растворимость которых в воде несколько ниже, чем у *цис*-изомера.

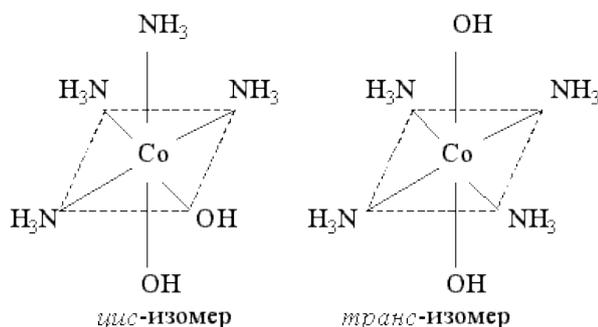
С увеличением числа различных лигандов во внутренней сфере растет число геометрических изомеров. Для хлорида нитро(гидроксиламин)аммин(пиридин)платины(II) $[\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{OH})(\text{NO}_2)]\text{Cl}$ получены все три изомера:



Октаэдрические комплексы могут иметь множество изомеров. Если в комплексном соединении такого рода все шесть лигандов одинаковы ($[\text{ML}_6]$) или отличается от всех остальных только один ($[\text{ML}'_5\text{L}'']$), то возможность различного расположения лигандов по отношению друг к другу отсутствует. Например, у октаэдрических соединений $[\text{ML}'_5\text{L}'']$ любое положение лиганда L'' по отношению к остальным пяти лигандам L' будет равноценным и поэтому изомеров здесь не должно быть:



Появление **двух** лигандов L'' в **октаэдрических** комплексных соединениях приведет к возможности существования **двух геометрических изомеров**. В этом случае появляются два различных способа расположения лигандов L'' друг относительно друга. Например, катион дигидроксотетраамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]^+$ имеет два изомера:



При попытке найти какое-нибудь еще взаимное расположение лигандов H_3N и OH^\square , которое отличалось бы от указанных выше, мы всегда приходим к строению одного из уже приведенных.

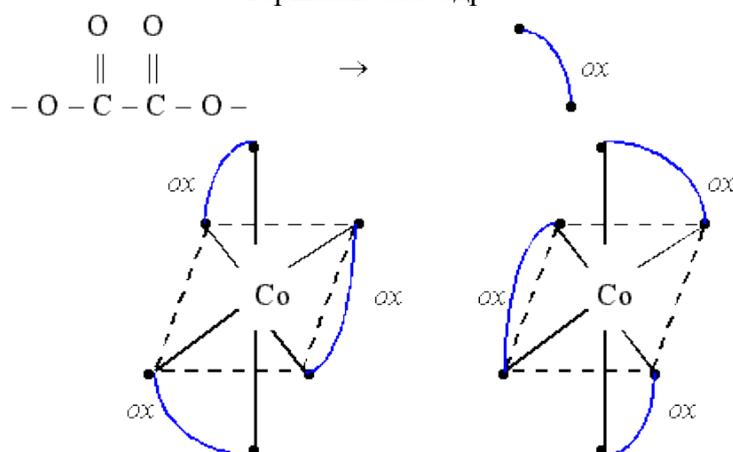
При увеличении в комплексе числа лигандов, имеющих разный химический состав, число геометрических изомеров быстро растет. У соединений типа $[\text{ML}'_2\text{L}''_2\text{L}'''_2\text{L}''''_2]$ будет четыре изомера, а у соединений типа $[\text{ML}'\text{L}''\text{L}'''\text{L}''''\text{L}'''''\text{L}'''''']$, содержащих шесть разных лигандов, число геометрических изомеров достигает 15. Подобные комплексные соединения пока еще мало изучены.

Геометрические изомеры существенно отличаются по физико-химическим свойствам, таким как цвет, растворимость, плотность, кристаллическая структура и т.д.

4.3. Оптическая изомерия

Оптическая изомерия связана со способностью некоторых комплексных соединений существовать в виде двух форм, не совмещаемых в трехмерном пространстве и являющихся **зеркальным отображением** друг друга, как левая рука и правая. Поэтому оптическую изомерию называют иногда еще **зеркальной изомерией**.

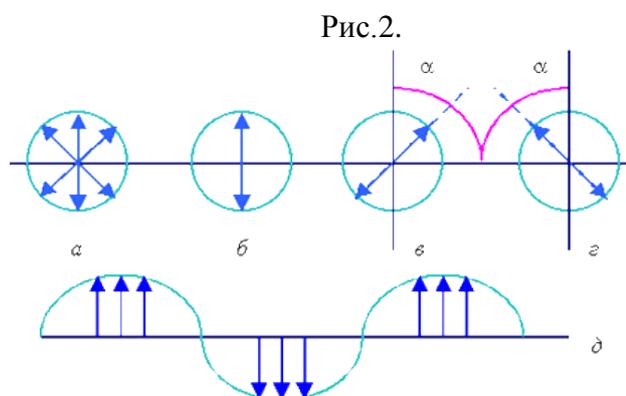
Например, темно-зеленые кристаллы тригидрата триоксалатокобальтата(III) аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ существуют в виде двух оптических изомеров, комплексный анион которых имеет октаэдрическое строение. Поскольку полное изображение бидентатного оксалатного лиганда неудобно, его часто обозначают в виде дуги, соединяющей вершины октаэдра:



Как видно из схемы, расположение лигандов в оптических изомерах комплексного аниона $[\text{Co}(\text{oх})_3]^{3-}$ таково, что анионы соотносятся между собой как предмет и его зеркальное изображение. Как бы мы не повернули анионы, их составные части никогда полностью не совпадут, так же как не совпадает левая рука с правой.

Оптические изомеры отличаются тем, что их растворы способны **вращать плоскость поляризации** светового луча. Один изомер вращает плоскость поляризации **влево** и поэтому называется *L*-изомером, другой – **вправо** и называется *D*-изомером. Аналогичная система обозначений применяется для изомеров органических соединений.

В обычном световом луче электромагнитные колебания совершаются в различных плоскостях. Если такой луч пропустить через систему специальных оптических призм, то он станет **плоскополяризованным**. На рис.2 (а, б, в, г) точкой обозначен луч света, а стрелками показано, в каких направлениях происходят электромагнитные колебания; α - угол вращения плоскости поляризации.



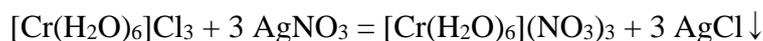
По своим физико-химическим свойствам **оптические изомеры** практически не отличаются друг от друга, и их разделение представляет собой очень трудную технологическую задачу. Явление оптической изомерии чаще всего встречается у комплексных соединений с координационным числом 6.

4.4. Сольватная (гидратная) изомерия

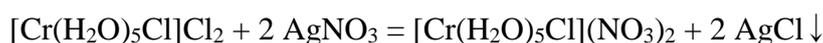
Сольватная (гидратная) изомерия заключается в различном распределении молекул растворителя между **внутренней** и **внешней** сферами комплексного соединения, в различном характере химической связи молекул воды с комплексообразователем.

Классическим примером гидратной изомерии является существование **трех изомерных гидратов** хлорида хрома(III) с общей формулой $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

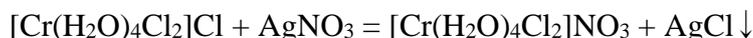
Первый изомер, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексааквахрома(III) – представляет собой кристаллы серо-сиреневого цвета, которые при растворении в воде образуют фиолетовый раствор. Такую окраску раствору придают катионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Из раствора под действием ионов Ag^+ осаждаются все три хлорид-аниона:



Второй изомер – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, моногидрат хлорида хлоропентааквахрома(III), придает раствору голубовато-зеленый цвет, а ионы Ag^+ осаждают только два хлорид-иона:



Наконец, **третий изомер** – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, дигидрат хлорида дихлоротетрааквахрома(III), окрашивает раствор в темно-зеленый цвет, а ионы Ag^+ осаждают из его раствора только один хлорид-ион:



При высушивании два последних изомера теряют внешнесферную воду. Можно добиться постепенного взаимного перехода изомеров, изменяя pH либо температуру раствора. При этом введение **избытка кислоты** и **охлаждение** способствуют образованию **первого** изомера, а **нагревание** – переходу ко **второму** и **третьему** изомеру.

4.5. Ионная изомерия

Ионная изомерия связана с различным распределением заряженных лигандов между **внешней** и **внутренней** сферами комплексного соединения.

Ионные изомеры по-разному диссоциируют в водном растворе. Так, нитрат дихлоротетраамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ при растворении в воде диссоциирует на ионы:



При добавлении к такому раствору AgNO_3 осадка хлорида серебра не образуется. Ионный изомер упомянутого выше комплекса, хлорид нитратохлоротетраамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_3)]\text{Cl}$, при растворении в воде диссоциирует иначе:



Из этого раствора при добавлении AgNO_3 выделяется осадок AgCl .

Другой пример ионных изомеров – бромид дихлоротетраамминплатины(IV) и хлорид дибромтетраамминплатины(IV):



В настоящее время известно большое число комплексных соединений, имеющих ионные изомеры.

Вопросы к 4 главе

Изомерия комплексных соединений

1. Определите тип изомерии в наборах комплексных соединений:

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$
- транс*- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{Cl})_2]\text{Cl}$ и *цис*- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{Cl})_2]\text{Cl}$
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4](\text{OH})_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$
- $[\text{Co}(\text{py})_2(\text{Cl})_2]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{py})\text{Cl}_3] \cdot \text{py}$
- цис*- $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{NO}_2)_4]$ и *транс*- $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{NO}_2)_4]$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_3)]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2]\text{NO}_3$

2. Составьте формулы всех возможных комплексных соединений, комбинируя один Co^{III} , $x \text{NH}_3$, $y \text{NO}_2^-$ и (при необходимости) $z \text{K}^+$ (для атома Co^{III} КЧ = 6). Назовите эти соединения.

3. Из водного раствора, содержащего 0,04 моль комплексного соединения состава $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$, при добавлении AgNO_3 осаждается 0,04 моль AgCl . По результатам этого опыта составьте координационную формулу исходного соединения.

4. Из водного раствора, содержащего 0,2 моль комплексного соединения состава $\text{CoBr}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, при добавлении AgNO_3 осаждается 0,4 моль AgBr . По результатам этого опыта составьте координационную формулу исходного соединения.

5. Для осаждения хлорид-ионов, составляющих внешнюю сферу комплексного соединения состава $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, из 100 мл 0,02М его раствора, потребовалось 20 мл 0,2М раствора AgNO_3 . По результатам этого опыта составьте координационную формулу исходного соединения.

6. Составьте формулы всех возможных координационных изомеров, исходя из состава $\{\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{NH}_3\}_n$, где для атома Co КЧ = 6 и $n = 1, 2, 3, 4, 5$. Назовите эти комплексные соединения.

7. Составьте пространственные изображения *цис*- и *транс*-изомеров следующих комплексов:

- а) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]$
- б) $[\text{Co}(\text{NCS})_3(\text{NO}_2)_3]^{3-}$
- в) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$
- г) $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Br})_2]^+$
- д) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2]^+$
- е) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_2]$
- ж) $[\text{Ph}(\text{py})_3\text{Cl}_3]$

8. Комплексное соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2(\text{NO}_2)_2]$ имеет пять геометрических изомеров. Составьте их графические изображения.

ГЛАВА 5.

УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРЕ

В растворах комплексных соединений могут происходить разнообразные сложные превращения, определяемые природой как самого комплексного соединения, так и растворителя.

Это, во-первых, **диссоциация** на **комплексные** и **внешнесферные** ионы, затем – **диссоциация** комплексного иона или нейтрального комплекса, сопровождаемая **замещением лиганда** во внутренней сфере на молекулы растворителя. Кроме того, комплексы могут участвовать в разнообразных **окислительно-восстановительных процессах**, если в состав комплексного иона или растворителя входят ионы или молекулы с ярко выраженными окислительными или восстановительными свойствами.

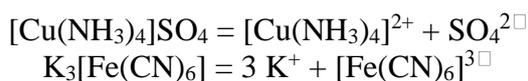
5.1. Комплексные соединения без внешней сферы

Комплексные соединения можно условно разделить на две большие группы: **электролиты** и **неэлектролиты**. К неэлектролитам относят прежде всего внутриклеточные соединения (или **хелаты**), затем – **карбонилы** металлов и **π -комплексы** и некоторые другие.

Растворимые комплексные соединения, не имеющие внешней сферы, ведут себя в растворах как слабые электролиты.

5.2. Отщепление ионов внешней сферы

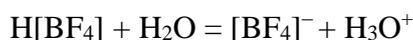
Комплексные соединения, имеющие ионную внешнюю сферу, в растворе подвергаются **диссоциации** на **комплексный ион** и **ионы внешней сферы**. Они ведут себя в разбавленных растворах как **сильные электролиты**: диссоциация протекает моментально и практически нацело. Примеры такого рода:



Если во внешней сфере комплексного соединения находятся гидроксид-ионы, то это соединение – **сильное основание** (диссоциация идет нацело, $\text{pH} \gg 7$). Пример соединения этого типа – гидроксид тетраамминцинка(II):

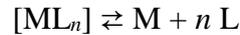


Комплексные соединения с внешнесферными катионами водорода (типа гексафторосиликата водорода или тетрафторобората водорода) в водном растворе **нацело подвергаются протолизу**. Они являются **сильными кислотами**:



5.3. Обратимая диссоциация комплексов

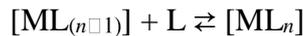
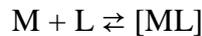
Однако на отщеплении внешнесферных ионов процесс электролитической диссоциации не заканчивается. Комплексные ионы, в свою очередь, подвергаются **обратимой электролитической диссоциации**, уже как **слабые электролиты**, по схеме :



Такая диссоциация, разумеется, протекает **ступенчато**: лиганды удаляются из внутренней сферы постепенно, один за другим (точнее, происходит реакция замещения лиганда на молекулы растворителя - воды).

Для упрощения записи в качестве примера взят незаряженный комплекс, а продукт диссоциации представлен в негидратированном виде.

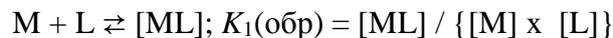
Аналогичным образом происходит и обратный процесс - образование комплекса. Сначала во внутренней сфере появляется один лиганд, затем второй, третий и так далее:



Процесс комплексообразования завершается, когда число присоединившихся монодентатных лигандов L станет равным **координационному числу** комплексообразователя M. При этом устанавливается **динамическое равновесие**, поскольку наряду с **образованием комплексов** идет и их **диссоциация**.

5.4. Ступенчатая и полная константы образования

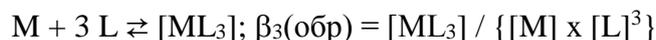
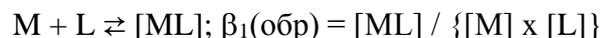
Состояние равновесия реакций комплексообразования можно охарактеризовать **ступенчатой константой образования** $K_i(\text{обр})$ комплекса, а именно:



Для n -ой ступени комплексообразования ступенчатая константа образования K_n равна:



Существует и другой способ описания равновесия при комплексообразовании – с помощью **полных (или суммарных) констант образования** данного комплекса $\beta_i(\text{обр})$:





5.5. Константы образования и прочность комплексов

Полная константа образования комплекса $\beta_n(\text{обр})$ характеризует устойчивость комплексного соединения: чем больше значение $\beta_n(\text{обр})$, тем более устойчив комплекс данного состава. Например, сравнивая константы образования катиона диамминсеребра(I) и дицианоаргентат(I)-иона:



сделаем очевидный вывод о **большей прочности** второго комплекса – аниона $[Ag(CN)_2]^-$, поскольку, судя по большему значению константы образования, равновесие в реакции (2) сильнее сдвинуто вправо, чем в (1).

Индекс n у константы образования комплекса равен **координационному числу** центрального атома в том комплексном соединении, которое оценивается.

Нетрудно заметить, что величина $\beta_n(\text{обр})$ связана со ступенчатыми константами образования $K_i(\text{обр})$ соотношением:

$$\beta_n(\text{обр}) = K_1(\text{обр}) \times K_2(\text{обр}) \times K_3(\text{обр}) \times \dots \times K_n(\text{обр})$$

5.6. Константы нестойкости

Если вместо равновесия в реакциях образования комплексов рассматривать обратный процесс – реакции **диссоциации** комплексов (или реакции обмена лигандов на молекулы растворителя), то соответствующие константы будут носить название ступенчатых **констант нестойкости** комплексов:



и общих (суммарных) **констант нестойкости** комплексов:

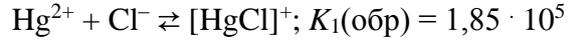


Ступенчатые и общие константы образования и нестойкости комплексов соотносятся друг с другом как обратные величины:

$$\beta_n(\text{обр}) = 1 / \beta_n(\text{нест}); K_n(\text{обр}) = 1 / K_n(\text{нест}),$$

поэтому для сравнения прочности комплексов могут использоваться справочные данные как по значениям констант образования, так и констант нестойкости.

Ступенчатое комплексообразование можно проиллюстрировать примером взаимодействия иона Hg^{2+} (как комплексообразователя) с ионами Cl^- (как лигандом):



Чем больше концентрация хлоридных ионов, тем с большим координационным числом образуется комплексное соединение. Как только будет достигнуто максимально возможное для данного комплексообразователя координационное число, образование новых комплексных соединений приостанавливается, и при дальнейшем увеличении концентрации лиганда наблюдается постепенное исчезновение в растворе комплексных частиц с меньшими координационными числами.

Из рис. 3 видно, что уже при концентрации хлорид-ионов, равной $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, в растворе полностью исчезают катионы Hg^{2+} и образуются преимущественно нейтральные частицы $[\text{HgCl}_2]$. При концентрации хлорид-ионов около 0,1 моль/л в растворе присутствуют комплексы $[\text{HgCl}_2]$, $[\text{HgCl}_3]^-$ и $[\text{HgCl}_4]^{2-}$.

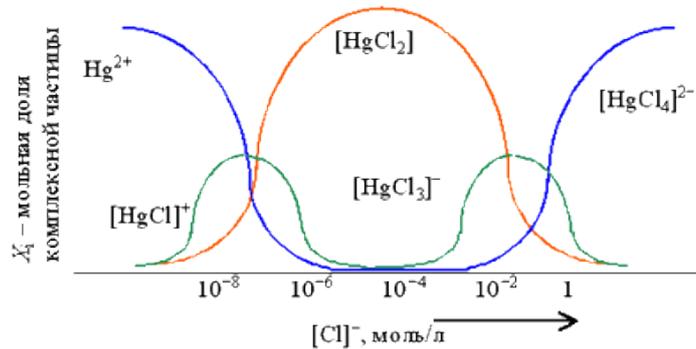


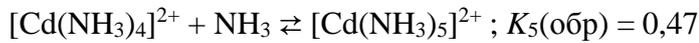
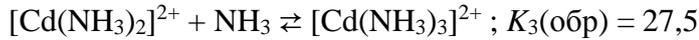
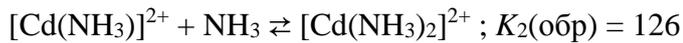
Рис.3. Распределение хлоридных комплексов ртути (II) и зависимости от молярной концентрации хлоридных ионов.

При концентрации ионов Cl^- свыше 1 моль/л в растворе присутствуют только тетрахлоромеркурат(II)-ионы $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, которые довольно легко диссоциируют, отщепляя хлоридный лиганд, но обладают достаточно высокой полной константой образования:

$$\beta_4(\text{обр}) = K_1(\text{обр}) \times K_2(\text{обр}) \times K_3(\text{обр}) \times K_4(\text{обр}) = \\ = (1,85 \cdot 10^5) \times (3,2 \cdot 10^7) \times 14 \times 10 = 8,3 \cdot 10^{14}$$

Таким образом, **полная константа** образования дает возможность судить об отсутствии склонности комплекса к полной диссоциации, а **ступенчатая константа** образования свидетельствует об устойчивости отдельных форм комплексных ионов или нейтральных комплексов.

Как правило, ступенчатые константы образования **уменьшаются** по мере возрастания числа лигандов. Например, взаимодействие такого комплексообразователя, как ион Cd^{2+} , с молекулами аммиака, выполняющими функции лиганда, протекает **позатпно**, с постепенным уменьшением значения ступенчатой константы образования:



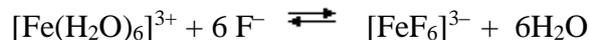
Однако бывают и исключения, например, уже указанные выше хлоридные комплексы ртути(II).

Среди причин закономерного уменьшения значений ступенчатых констант образования с увеличением числа лигандов прежде всего выделяют **возрастание пространственных затруднений** в размещении вокруг комплексообразователя все большего числа лигандов и **электростатическое отталкивание** одноименно заряженных лигандов.

5.7. Примеры образования и разрушения комплексов

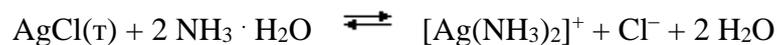
Рассмотрим некоторые примеры образования и разрушения комплексных соединений в растворе.

- При растворении фторида калия в желтом растворе FeCl_3 наблюдается **обесцвечивание** последнего вследствие образования **очень прочного гексафтороферратного аниона**:

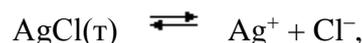


В этой реакции комплексообразования происходит замещение в комплексных аквакатионах слабо связанных с комплексообразователем молекул воды на фторид-ионы с образованием очень устойчивого комплексного аниона.

- При добавлении водного раствора аммиака к белому осадку хлорида серебра(I) образуется бесцветный **устойчивый ион** диамминсеребра(I), при этом осадок AgCl **растворяется**:

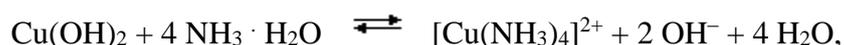


В этом случае концентрация ионов Ag^+ , присутствующих в насыщенном растворе AgCl за счет фазового равновесия

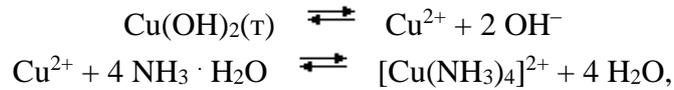


будет уменьшаться из-за их связывания в виде довольно прочных комплексных катионов диамминсеребра(I) с $\beta_2(\text{обр})$, равной $1,6 \cdot 10^7$. В результате произведение концентраций Ag^+ и Cl^- становится **ниже значения произведения растворимости AgCl** , и осадок растворяется.

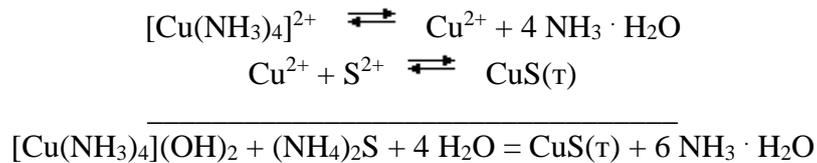
- Голубой осадок гидроксида меди(II) под действием водного раствора аммиака также переходит в **растворимое комплексное соединение** синего цвета:



так как ион меди(II) образует очень **прочный комплексный катион** состава $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, с константой образования $\beta_2(\text{обр})$, равной $7,9 \cdot 10^{12}$. Процесс образования комплекса отвечает следующим реакциям:

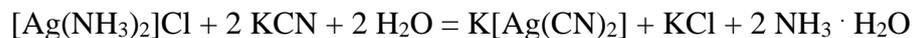


В растворе, содержащем комплексные катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, концентрация катионов Cu^{2+} весьма мала и недостаточна для достижения значения **произведения растворимости** гидроксида меди(II) ($\text{ПР} = 5,6 \cdot 10^{-20}$). Но при добавлении к раствору $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ раствора сульфида аммония **выпадает** черный осадок CuS ($\text{ПР} = 1,4 \cdot 10^{-36}$), а комплексный ион разрушается:



Следовательно, концентрация ионов Cu^{2+} , образующихся при диссоциации комплекса – иона тетраамминмеди(II), является достаточной для достижения **произведения растворимости** сульфида меди(II). Сульфид-ионы **связывают** ионы меди в осадок, практически нерастворимый в воде, концентрация Cu^{2+} понижается, и равновесие диссоциации $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ **смещается** вправо, что приводит в конечном счете к **разрушению** комплекса.

- Образование одного **более прочного** комплексного соединения может привести в полной **диссоциации** и **разрушению** другого, **менее прочного** комплекса. Например, реакция:



является **практически необратимой** из-за большого значения **константы образования** дицианоаргентат(I)-иона. Полные константы образования катиона диамминсеребра(I) и дицианоаргентат(I)-иона равны соответственно $1,6 \cdot 10^7$ и $7,1 \cdot 10^{19}$. Это значит, что комплексный ион $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ прочнее, чем $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Из приведенных примеров видно, что **возможность образования комплексного соединения** в значительной мере зависит от значения **полной константы образования** β_n . Чем оно **больше**, тем меньше в растворе свободных ионов комплексообразователя, тем **прочнее**, устойчивее к воздействию других веществ будет данный комплекс.

Устойчивость комплексных соединений зависит от **прочности химической связи** между комплексообразователем и лигандами, поэтому в зависимости от природы последних значение константы образования меняется в широких пределах.

Реакции комплексообразования	β_n
$\text{Ag}^+ + 2 \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2]^-$	4,4
$\text{Co}^{2+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^4$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,6 \cdot 10^7$
$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,9 \cdot 10^{12}$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$7,1 \cdot 10^{19}$
$\text{Co}^{3+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$1,6 \cdot 10^{35}$
$\text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$7,9 \cdot 10^{36}$
$\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$7,9 \cdot 10^{43}$

Результаты многочисленных исследований показали, что **устойчивость** комплексных соединений в ряду комплексообразователей марганец(II) – железо(II) – кобальт(II) – никель(II) – медь(II) **увеличивается**, независимо от природы лиганда и координационного числа. Это так называемый “**естественный порядок устойчивости**”.

Только в немногих случаях обнаружены отклонения от этого ряда. Расположить подобным образом другие комплексообразователи оказалось невозможным.

При кристаллизации из раствора смеси некоторых солей с одинаковыми анионами образуются так называемые **двойные соли**. Так, при охлаждении водного раствора, содержащего хлориды калия и магния, кристаллизуется **карналлит** – двойная соль состава $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, которая в водном растворе диссоциирует согласно уравнению реакции:



Точно так же при растворении в воде двойной соли – **алюмоцеэиевых квасцов** состава $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ происходит полная диссоциация:



и в растворе, и в кристаллическом состоянии (в узлах кристаллической решетки) у этого соединения обнаруживаются аквакомплексы $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Поэтому координационную формулу этого соединения следует записывать как $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, а называть его сульфатом гексаакваалюминия-гексааквацезия. Что же касается карналлита, его точное название хлорид гексааквамагния-калия, а формула – $\text{K}[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

В то же время при охлаждении водного раствора, содержащего хлориды калия и меди(II), кристаллизуется соединение, которое и в кристаллическом состоянии, и в растворе содержит комплексный анион $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, полная константа образования $\beta_4(\text{обр})$ которого равна $1,6 \cdot 10^5$. Следовательно, формулу кристаллизующегося в этом случае соединения надо записывать как $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ – тетрахлоорокупрат(II) калия.

Таким образом, различие между комплексными соединениями и двойными солями состоит в том, что последние не координируют или очень слабо координируют анионные лиганды, и носит чисто количественный характер – они отличаются по значениям полных констант образования.

Вопросы к 5 главе Устойчивость комплексных соединений в растворе

1. Рассмотрите возможность электролитической диссоциации в водном растворе комплексных соединений:

- а) гидроксид диамминсеребра(I)
- б) тетрахлороплатинат(II) калия
- в) цис-дихлородиаминоплатина
- г) транс-дихлородиаминоплатина
- д) гексацианоферрат(III) калия
- е) тетрагидроксоцинкат(II) натрия
- ж) бис(циклопентадиенил)кобальт

Почему некоторые из этих соединений диссоциируют полностью, а другие практически не диссоциируют?

2. Укажите, какие из комплексных соединений являются неэлектролитами и сильными электролитами в водном растворе:

- а) $K_2[PtCl_6]$; $[Pt(NH_3)_2Br_4]$; $K_3[Fe(CN)_6]$
- б) $[Pt(NH_3)_2(OH)_2]Cl_2$; $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$; $H_2[SiF_6]$
- в) $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$; $[Ag(N_2H_4)Br]$; $Na_2[Zn(CN)_4]$
- г) $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$; $[Ag(NH_3)_2]Br$; $[Fe(C_5H_5)_2]$

Для сильных электролитов составьте уравнения электролитической диссоциации.

3. Составьте уравнения ступенчатых реакций образования комплексов и запишите для них выражения ступенчатых констант устойчивости K_n :

- а) тетрагидроксоцинкат(II)-ион
- б) тетраиодомеркурат(II)-ион
- в) катион диамминмеди(I)
- г) катион трис(этилендиамин)никеля(II)
- д) бис(тиосульфато)аргентат(I)-ион

Пользуясь справочником, приведите значения ступенчатых констант устойчивости ($\lg K_n$) этих комплексов и сделайте вывод об устойчивости комплексов - реагентов и продуктов.

4. Составьте уравнения ступенчатых реакций образования комплексов свинца(II) и запишите для них выражения ступенчатых констант устойчивости K_n :

- а) трифтороплюмбат(II)-ион
- б) тетрафтороплюмбат(II)-ион
- в) трифтороплюмбат(II)-ион
- г) трис(тиоцианато)плюмбат(II)-ион
- д) трихлороплюмбат(II)-ион
- е) тетраиодоплюмбат(II)-ион

ж) тетракис(тиоцианато)плюмбат(II)-ион

Пользуясь справочником, приведите значения ступенчатых констант устойчивости ($\lg K_n$) этих комплексов и сделайте вывод об устойчивости комплексов -- реагентов и продуктов.

5. Составьте уравнения ступенчатых реакций образования следующих комплексов из катионов центральных атомов и лигандов и запишите для них выражения общих констант устойчивости β_n :

- а) катион тетраамминмеди(II) и катион бис(этилендиамин)меди(II)
- б) гексацианоферрат(III)-ион и гексацианоферрат(II)-ион
- в) трииодомеркурат(II)-ион и тетраиодомеркурат(II)-ион
- г) тетраиодокадмат(II)-ион и тетраиодоцинкат(II)-ион

Какой из комплексов каждого набора более устойчив? При ответе используйте справочные данные.

6. Пользуясь справочными данными, определите устойчивость следующих комплексов:

- а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$
- б) $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$

Объясните причину различия в устойчивости комплексов в каждом наборе.

7. В воду вводят следующие комплексы:

- а) катион тетраамминмеди(II)
- б) тетрабромоплюмбат(II)-ион
- в) гексагидрохромат(III)-ион
- г) катион гексаамминкобальта(II)
- д) тетраиодоцинкат(II)-ион
- е) гексакис(тиоцианато)феррат(III)-ион

Протекают реакции акватации (замещение лиганда молекулами воды). Укажите наиболее вероятные по составу продукты реакции. Ваш выбор обоснуйте справочными данными.

8. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций полного замещения лигандов в водном растворе:

- а) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 =$
- б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{en} =$
- в) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$
- г) $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2 + \text{NaOH} =$
- д) $[\text{Cd}(\text{en})_2]\text{Cl}_2 + \text{NaCN} =$
- е) $(\text{NH}_4)_2[\text{PtBr}_4] + \text{KOH} =$

В каких условиях реакции замещения лигандов проходят полнее?

9. Проводятся следующие реакции замещения лигандов в водном растворе:

- а) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- б) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 в) $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 + \text{KF}$
 г) $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3 + \text{NaBr}$
 д) $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3 + \text{NaCl}$
 е) $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3 + \text{NaI} + \text{NaF}$

Укажите, образование каких продуктов наиболее вероятно. При ответе используйте справочные данные.

10. Составьте уравнения реакций полного замещения лигандов в водном растворе:

- а) $\text{K}_3[\text{RhCl}_6] + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 =$
 б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + \text{en} =$
 в) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$
 г) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{OH}^- =$
 д) $[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{SO}_4 + \text{KCN} =$
 е) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4] + \text{N}_2\text{H}_4 =$

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Теоретические представления о **природе комплексообразования возникли** из попыток дать объяснение химическому взаимодействию устойчивых молекул с ионами и атомами различных элементов – например, молекулы иода с иодид-ионом, молекулы монооксида углерода с атомами железа, кобальта, никеля и т.п.

Одновременно шел поиск причин заметной **неспецифичности** таких взаимодействий, в результате чего оказываются прочно связаны между собой и ионы, и атомы, и молекулы. Например, в хлориде дихлороакватриамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ с комплексообразователем связаны и хлорид-ионы, и нейтральные молекулы аммиака и воды.

Химические связи в комплексных (**координационных**) соединениях отличаются большим разнообразием, что обусловлено всевозможными сочетаниями **ковалентных связей** разной **полярности, кратности и степени делокализации** электронных пар.

В свое время было предложено много различных теорий связи в координационных соединениях, но значительная часть этих теорий уже стала достоянием истории. В настоящем разделе рассматриваются основные понятия только **теории валентных связей** (метода валентных связей) и **теории кристаллического поля**.

6.1. Теория валентных связей

Теория валентных связей была первой из квантовомеханических теорий, использованной для приближенного объяснения характера химических связей в комплексных соединениях. В основе ее применения лежала идея о **донорно-акцепторном механизме** образования ковалентных связей между лигандом и комплексообразователем. **Лиганд** считается **донорной частицей**, способной передать пару электронов **акцептору – комплексообразователю**, предоставляющему для образования связи свободные квантовые ячейки (атомные орбитали) своих энергетических уровней.

Для образования ковалентных связей между комплексообразователем и лигандами необходимо, чтобы вакантные *s*-, *p*- или *d*-атомные орбитали комплексообразователя подверглись **гибридизации** определенного типа. Гибридные орбитали занимают в пространстве определенное положение, причем их число соответствует **координационному числу** комплексообразователя.

При этом часто происходит **объединение неспаренных электронов** комплексообразователя в пары, что позволяет высвободить некоторое число квантовых ячеек – атомных орбиталей, которые затем участвуют в гибридации и образовании химических связей.

Неподеленные пары электронов лигандов взаимодействуют с гибридными орбиталями комплексообразователя, и происходит **перекрывание** соответствующих орбиталей комплексообразователя и лиганда с появлением в межъядерном пространстве повышенной электронной плотности. Электронные пары комплексообразователя, в свою очередь, взаимодействуют с вакантными атомными орбиталями лиганда, **упрочняя связь по дативному механизму**. Таким образом, химическая связь в комплексных соединениях является обычной **ковалентной** связью, достаточной **прочной** и **энергетически выгодной**.

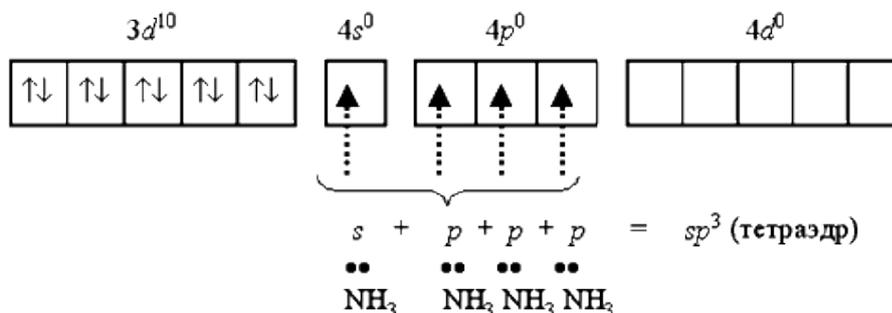
Электронные пары, находящиеся на гибридных орбиталях комплексообразователя, стремятся занять в пространстве такое положение, при котором их взаимное отталкивание будет минимально. Это приводит к тому, что **структура** комплексных ионов и молекул оказывается в определенной зависимости от **типа гибридации**.

Рассмотрим образование некоторых комплексов с позиций теории валентных связей. Прежде всего отметим, что валентные орбитали атомов комплексообразователей близки по энергии:

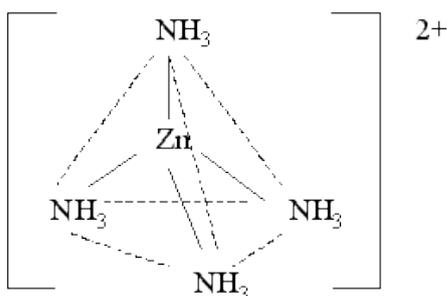
$$E_{(n-1)d} \approx E_{ns} \approx E_{np} \approx E_{nd}$$

Тип гибридизации	КЧ	Геометрия комплекса	Примеры
sp	2	линейная	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
sp^2	3	треугольная	$[\text{HgI}_3]^-$
sp^3	4	тетраэдр	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
dsp^2	4	квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$
$sp^3d(z^2)$	5	тригональная бипирамида	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
$sp^3d(x^2-y^2)$	5	квадратная пирамида	$[\text{MnCl}_5]^{3-}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
sp^3d^2, d^2sp^3	6	октаэдр	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
sp^3d^3	7	пентагональная бипирамида	$[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ $[\text{ZrF}_7]^{3-}$

Например, катион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ включает комплексообразователь цинк(II). Электронная оболочка этого условного иона имеет формулу $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^0 4p^0$ и может быть условно изображена так:

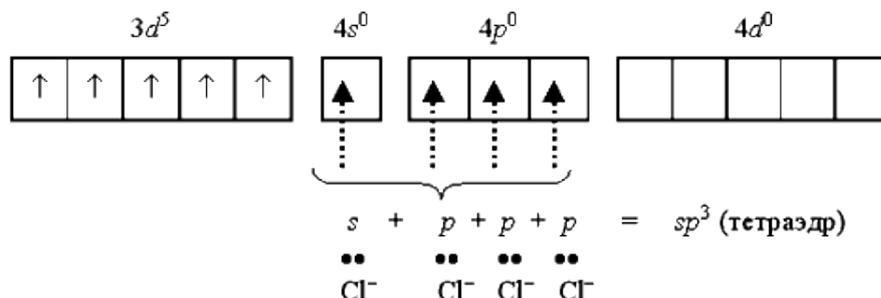


Вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали атома цинка(II) образуют четыре sp^3 -гибридные орбитали, ориентированные к вершинам тетраэдра. Каждая молекула аммиака имеет неподделенную пару электронов у атома азота. Орбитали атомов азота, содержащие неподделенные пары электронов, перекрываются с sp^3 -гибридными орбиталями цинка(II), образуя тетраэдрический комплексный катион тетраамминцинка(II) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Поскольку в ионе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ нет неспаренных электронов, то он проявляет **диамагнитные** свойства.

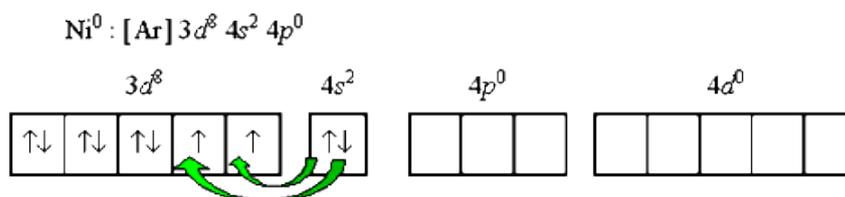
Тетрахлороманганат(II)-ион $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ содержит пять неспаренных электронов на $3d$ -орбитали и вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали. Вакантные орбитали образуют sp^3 -гибридные орбитали, которые перекрываются с p -атомными орбиталями хлорид-ионов:



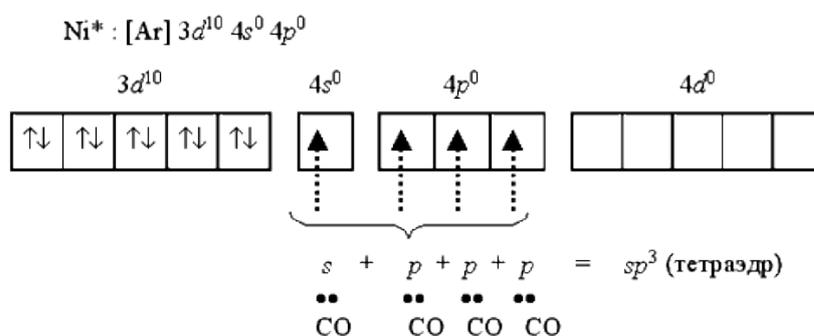
Полученный таким образом тетраэдрический ион $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ является **парамагнитным**, так как содержит пять неспаренных электронов.

6.2. Гибридизация орбиталей и структура комплексов

Применяя обычный алгоритм предсказания типа гибридизации атомных орбиталей в рамках метода валентных связей, можно определить геометрию комплексов различного состава. Для этого прежде всего необходимо написать электронную формулу валентного уровня и построить схему распределения электронов по квантовым ячейкам. Например, для нейтрального атома никеля:

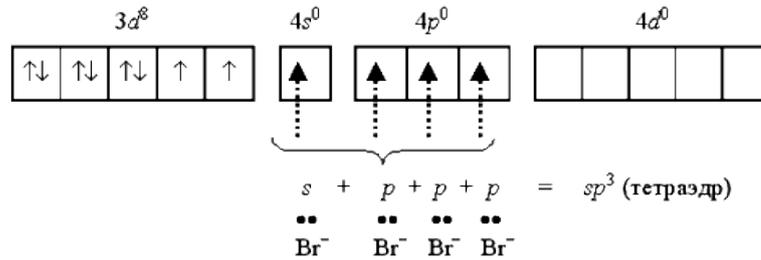


Переход $4s$ -электронов на $3d$ -подуровень превращает **парамагнитный** атом Ni^0 в **диамагнитную** частицу Ni^* :

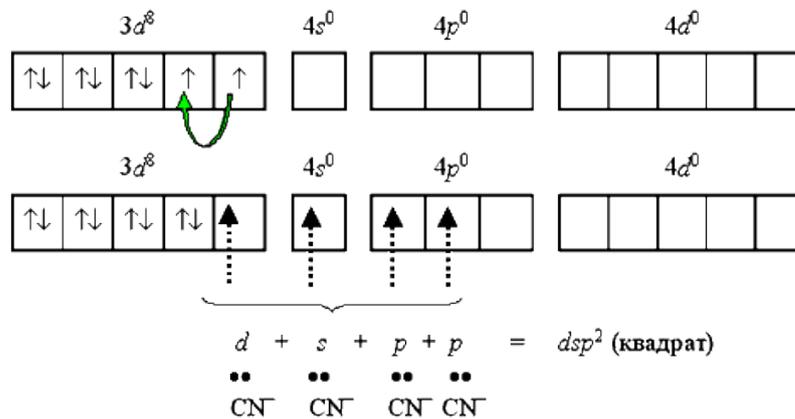


Полученные вакантные орбитали подвергаются гибридизации, образуя тетраэдрическую конфигурацию. Так построен **тетраэдрический диамагнитный** комплекс тетракарбонилникель $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (КЧ = 4), который характеризуется значительной устойчивостью.

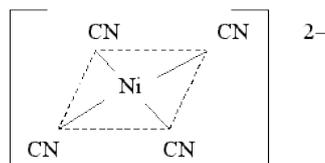
Если комплексообразователем служит никель(II) с электронной конфигурацией $[\text{Ar}]3d^84s^04p^0$, то надобность в перемещении электронов с $4s$ -подуровня перед гибридизацией отпадает, так как для реализации координационного числа 4 имеется достаточное число вакантных орбиталей:



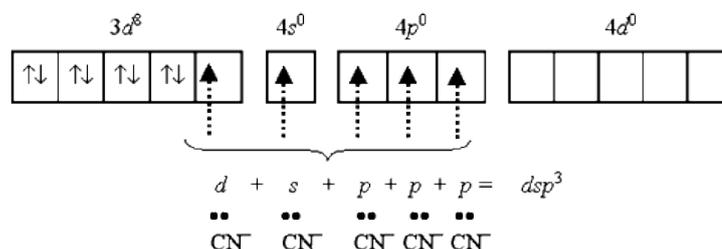
Такое строение имеет неустойчивый **парамагнитный** комплекс тетрабромоникколат(II)-ион $[\text{NiBr}_4]^{2-}$. Однако при объединении двух электронов $3d$ -подуровня в пару и превращении одной из квантовых ячеек этого подуровня в вакантную меняется и тип гибридизации, и характеристика получаемого комплекса:



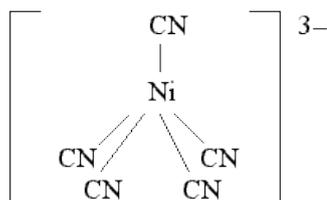
Тип гибридизации dsp^2 и плоскоквадратная форма комплекса реализуются при образовании устойчивого **диамагнитного** комплекса тетрацианоникколат(II)-иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (КЧ = 4):



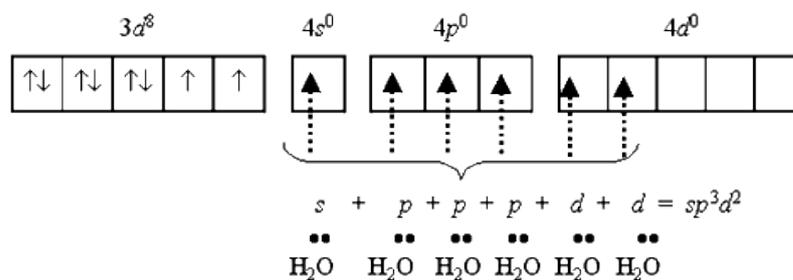
Если синтез цианидного комплекса вести в условиях избытка лиганда, можно реализовать координационное число 5:



Устойчивый **диамагнитный** комплекс пентацианоникколат(II)-ион $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ имеет форму квадратной пирамиды:

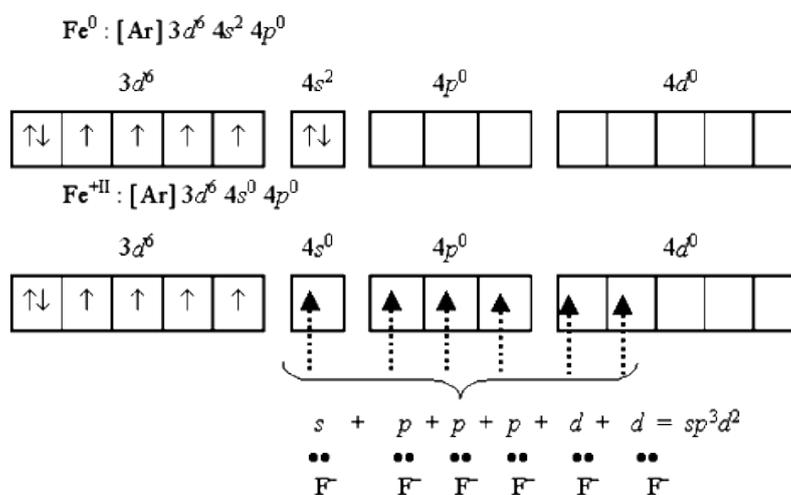


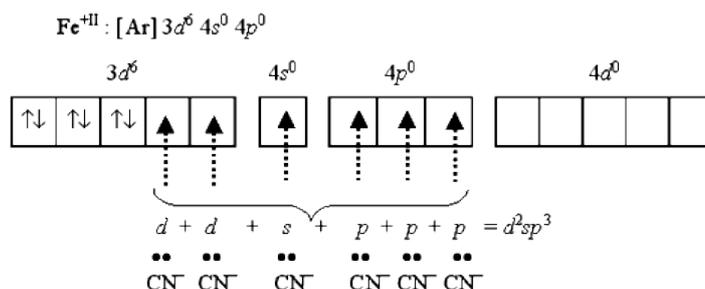
Октаэдрический комплекс никеля(II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, хотя и **парамагнитен**, но достаточно устойчив. Его образование обусловлено sp^3d^2 -гибридизацией атомных орбиталей никеля:



Если в гибридизации участвуют атомные орбитали внешнего d -подуровня, комплекс, как правило, в значительной степени **парамагнитен** и называется **внешнеорбитальным** или **высокоспиновым**. Строение таких комплексов может отвечать типу гибридизации, например, sp^3d^2 . Такие комплексы, при образовании которых имеет место гибридизация с участием атомных орбиталей предвнешнего d -подуровня, называются **внутриорбитальными** или **низкоспиновыми** и, как правило **диамагнитны** или **слабо парамагнитны** (все или почти все электроны комплексообразователя спарены, а тип гибридизации, например, d^2sp^3 или dsp^2).

При рассмотрении комплексов железа(II) обнаруживаются и внешнеорбитальные, и внутриорбитальные комплексы.





Приведенная схема показывает, как образуются **парамагнитный высокоспиновый** гексафтороферрат(II)-ион $[\text{FeF}_6]^{4-}$ и **диамагнитный низкоспиновый** гексацианоферрат(II)-ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Сама по себе теория валентных связей не дает ответа на вопрос, какой вид комплекса образуется в каждом конкретном случае, так как этот метод не учитывает влияния природы лиганда. Поэтому метод валентных связей должен обязательно дополняться данными о магнитных свойствах комплекса либо сведениями о влиянии лиганда на характер образующегося комплекса.

6.3. Теория кристаллического поля.

Теория кристаллического поля пришла на смену теории валентных связей в 40-х годах XX столетия. В чистом виде она сейчас не применяется, так как не может объяснить образование ковалентных связей в комплексных соединениях и совершенно не учитывает истинного состояния лигандов (например, их действительных размеров) даже в случае взаимодействий, близких к чисто электростатическим.

Уже с середины 50-х годов упрощенная теория кристаллического поля была заменена усовершенствованной **теорией поля лигандов**, учитывающей ковалентный характер химических связей между комплексообразователем и лигандом.

Однако наиболее общий подход к объяснению образования комплексных соединений дает **теория молекулярных орбиталей** (МО), которая в настоящее время превалирует над всеми остальными. Метод молекулярных орбиталей предусматривает и чисто электростатическое взаимодействие при отсутствии перекрывания атомных орбиталей, и всю совокупность промежуточных степеней перекрывания.

Рассмотрим основные понятия **теории кристаллического поля**, которая, как и теория валентных связей, все еще сохраняет свое значение для качественного описания химических связей в комплексных соединениях из-за большой простоты и наглядности.

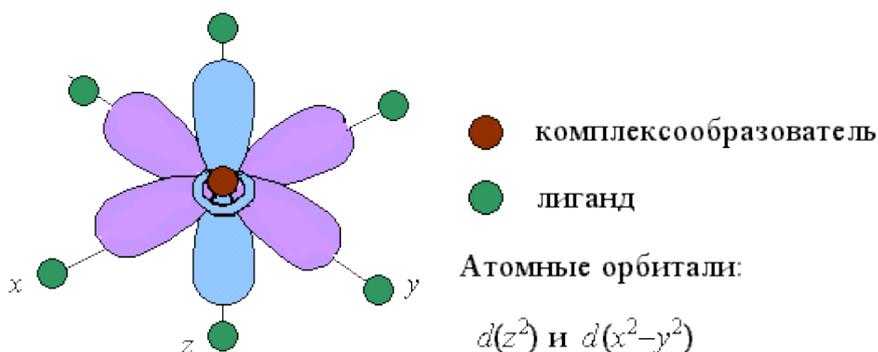
В теории кристаллического поля химическая связь комплексообразователь – лиганд считается **электростатической**. В соответствии с этой теорией лиганды располагаются вокруг комплексообразователя в вершинах правильных многогранников (**полиэдров**) в виде **точечных зарядов**. Реальный объем лиганда теорией во внимание не принимается.

Лиганды, как точечные заряды, создают вокруг комплексообразователя **электростатическое поле** (“кристаллическое поле”, если рассматривать кристалл комплексного соединения, или **поле лигандов**), в котором энергетические уровни комплексообразователя и прежде всего *d*-подуровни **расщепляются**, и их энергия изменяется. Характер расщепления, энергия новых энергетических уровней зависит от **симметрии** расположения лигандов (октаэдрическое, тетраэдрическое или иное кристаллическое поле). Когда в качестве лигандов координируются молекулы H_2O , NH_3 , CO и другие, их рассматривают как **диполи**, ориентированные отрицательным зарядом к комплексообразователю.

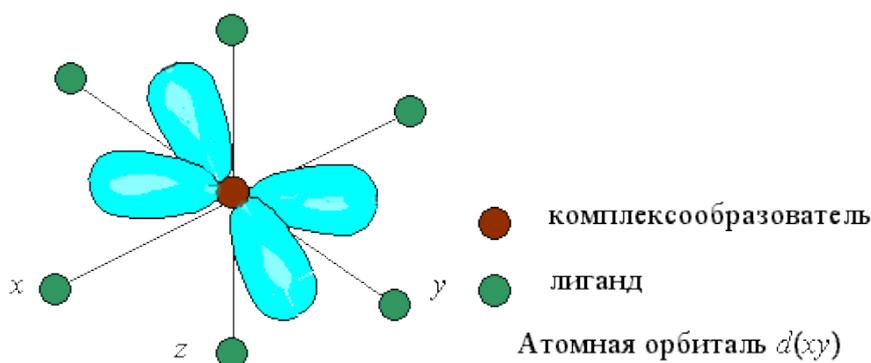
Рассмотрим случай октаэдрического расположения лигандов (например, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$). В центре октаэдра находится атом-комплексообразователь $\text{M}(+v)$ с электро-

нами на d -атомных орбиталях, а в его вершинах – лиганды в виде точечных отрицательных зарядов (например, ионы F^- или полярные молекулы типа NH_3). В условном ионе $M(+v)$, не связанном с лигандами, энергии всех пяти d -АО одинаковы (т.е. атомные орбитали **вырожденные**).

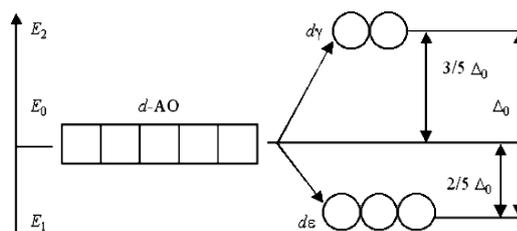
Однако в октаэдрическом поле лигандов d -АО комплексообразователя попадают в **неравноценное** положение. Атомные орбитали $d(z^2)$ и $d(x^2 - y^2)$, вытянутые вдоль осей координат, ближе всего подходят к лигандами. Между этими орбиталями и лигандами, находящимися в вершинах октаэдра, возникают значительные **силы отталкивания**, приводящие к увеличению энергии орбиталей. Иначе говоря, данные атомные орбитали подвергаются **максимальному воздействию поля лигандов**. Физической моделью такого взаимодействия может служить сильно сжатая пружина.



Другие три d -АО – $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, расположенные между осями координат и между лигандами, находятся на более значительном расстоянии от них. Взаимодействие таких d -АО с лигандами минимально, а следовательно – энергия $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$ -АО понижается по сравнению с исходной.



Таким образом, пятикратно вырожденные d -АО комплексообразователя, попадая в **октаэдрическое поле лигандов**, подвергаются **расщеплению** на две группы новых орбиталей – **трехкратно вырожденные орбитали** с более низкой энергией, $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, и **двукратно вырожденные орбитали** с более высокой энергией, $d(z^2)$ и $d(x^2 - y^2)$. Эти новые группы d -орбиталей с **более низкой** и **более высокой энергией** обозначают $d\varepsilon$ и $d\gamma$.



Разность энергий двух новых подуровней $d\varepsilon$ и $d\gamma$ получила название **параметра расщепления** Δ_0 :

$$E_2 - E_1 = \Delta_0$$

Расположение двух новых **энергетических подуровней** $d\varepsilon$ и $d\gamma$ по отношению к исходному (d -АО) на энергетической диаграмме **несимметричное**:

$$(E_2 - E_0) > (E_0 - E_1).$$

Квантово-механическая теория требует, чтобы **при полном заселении новых энергетических уровней электронами общая энергия осталась без изменения**, т.е. она должна остаться **равной** E_0 . Иначе говоря, должно выполняться равенство

$$4(E_2 - E_0) = 6(E_0 - E_1),$$

где 4 и 6 – **максимальное число электронов** на $d\gamma$ - и $d\varepsilon$ -АО. Из этого равенства следует, что

$$\begin{aligned} (E_2 - E_0) / (E_0 - E_1) &= 3/2 \text{ и} \\ (E_2 - E_1) / (E_0 - E_1) &= 5/2, \text{ или} \\ \Delta_0 / (E_0 - E_1) &= 5/2, \text{ откуда } (E_0 - E_1) = 2/5 \times \Delta_0. \end{aligned}$$

Размещение каждого электрона из шести максимально возможных на $d\varepsilon$ -орбитали вызывает **уменьшение (выигрыш) энергии** на $2/5 \Delta_0$.

Наоборот, размещение каждого электрона из четырех возможных на $d\gamma$ -орбитали вызывает **увеличение (затрату) энергии** на $3/5 \Delta_0$.

Если заселить электронами $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбитали полностью, то никакого **выигрыша энергии не будет** (как не будет и **дополнительной затраты энергии**):

$$4 \times 3/5 \times \Delta_0 - 6 \times 2/5 \times \Delta_0 = 0.$$

Но если исходная d -АО заселена только **частично** и содержит от 1 до 6 электронов, и эти электроны размещаются только на $d\varepsilon$ -АО, то мы получим **значительный выигрыш энергии**. Выигрыш энергии за счет **преимущественного заселения** электронами $d\varepsilon$ -атомных орбиталей называют **энергией стабилизации комплекса полем лигандов**.

Специфика каждого из лигандов сказывается в том, какое поле данный лиганд создает – **сильное** или **слабое**. Чем **сильнее поле** лигандов, чем **больше значение параметра расщепления** Δ_0 .

Изучение параметра расщепления, как правило, основано на **спектроскопических исследованиях**. Длины волн **полос поглощения** комплексов λ в кристаллическом состоя-

нии или в растворе, обусловленные переходом электронов с $d\varepsilon$ - на $d\gamma$ -АО, связаны с **параметром расщепления** Δ_0 следующим образом:

$$\nu = 1 / \lambda; \Delta_0 = E_2 - E_1 = h \times \nu = h \times (c / \lambda) = h \times c \times \nu,$$

где постоянная Планка h равна $6,626 \times 10^{-34}$ Дж · с; скорость света $c = 3 \times 10^{10}$ см/с. **Единица измерения** Δ_0 – та же, что у волнового числа ν : см^{-1} , что приближенно отвечает 12 Дж/моль.

Параметр расщепления, помимо типа лиганда, зависит от степени окисления и природы комплексообразователя. В комплексных соединениях, включающих комплексообразователи одного и того же периода и в одинаковой степени окисления, с одними и теми же лигандами, параметр расщепления примерно одинаков. С ростом степени окисления комплексообразователя значение Δ_0 **увеличивается**. Так, для аквакомплексов $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ значение параметра расщепления составляет 7800 и 10400 см^{-1} , а для $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – 13700 и 21000 см^{-1} соответственно.

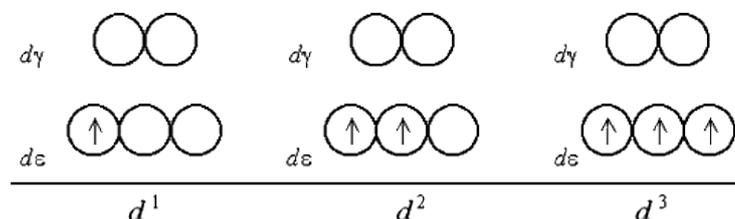
При **увеличении заряда ядра** атома-комплексообразователя Δ_0 тоже растет. Катионы гексаамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, гексаамминродия(III) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, гексаамминиридия(III) $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($Z = 27, 45$ и 77) характеризуются параметрами расщепления, равными 22900, 34100 и 41000 см^{-1} .

Зависимость Δ_0 от природы лигандов более разнообразна. В результате исследования многочисленных комплексных соединений было установлено, что по способности увеличивать параметр расщепления металлов-комплексообразователей, находящихся в своих обычных степенях окисления, наиболее распространенные лиганды можно расположить в следующий **спектрохимический ряд**, вдоль которого значение Δ_0 монотонно растет:

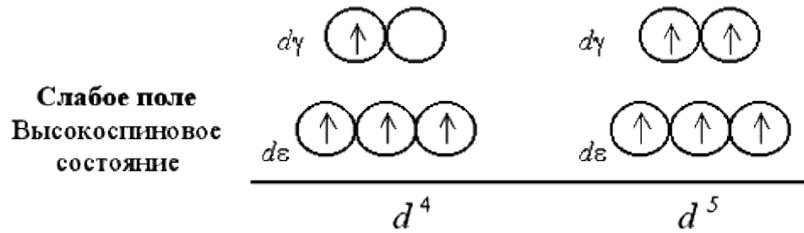


Таким образом, наиболее сильное электростатическое поле вокруг комплексообразователя и самое сильное расщепление d -АО вызывают лиганды NO_2 , CN и CO .

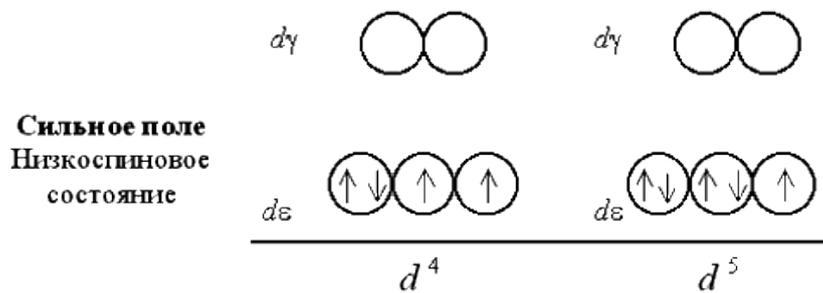
Рассмотрим распределение электронов по $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталям в октаэдрическом поле лигандов. Заселение $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталей происходит в полном соответствии с **правилом Гунда** и **принципом Паули**. При этом независимо от значения параметра расщепления первые три электрона занимают квантовые ячейки $d\varepsilon$ -подуровня:



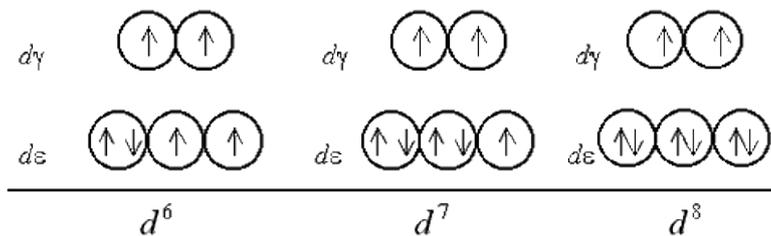
Если число электронов на d -подуровне комплексообразователя больше трех, для размещения их по расщепленным подуровням появляется две возможности. При низком значении параметра расщепления (слабое поле лигандов) электроны преодолевают энергетический барьер, разделяющий $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбитали; четвертый, а затем и пятый электроны заселяют квантовые ячейки $d\gamma$ -подуровня. При сильном поле лигандов и высоком значении Δ_0 заселение четвертым и пятым электроном $d\gamma$ -подуровня исключено; происходит заполнение $d\varepsilon$ -орбиталей.



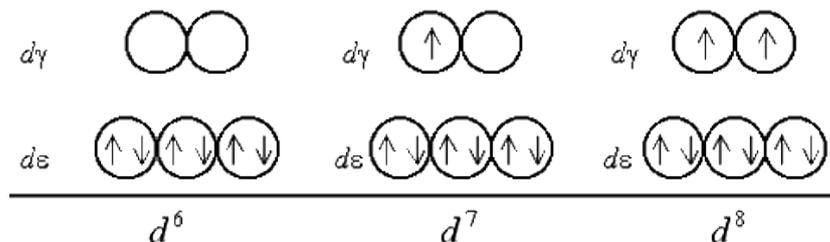
При **слабом поле лигандов** заселяющие квантовые ячейки 4 или 5 электронов имеют **параллельные спины**, поэтому получаемый комплекс оказывается сильно **парамагнитен**. В **сильном поле лигандов** образуются одна, а затем две электронные пары на $d\varepsilon$ -подуровне, так что **парамагнетизм** комплекса оказывается гораздо слабее.



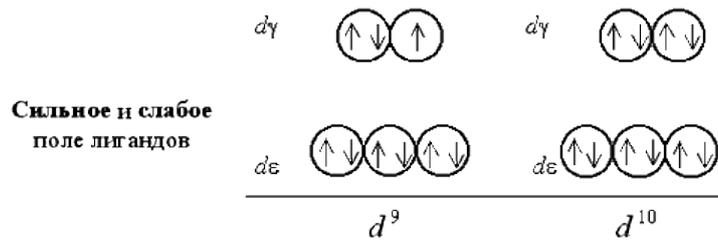
Шестой, седьмой и восьмой электроны в случае слабого поля оказываются снова на $d\varepsilon$ -подуровне, дополняя конфигурации до электронных пар (одной в случае d^6 , двух – d^7 и трех – d^8):



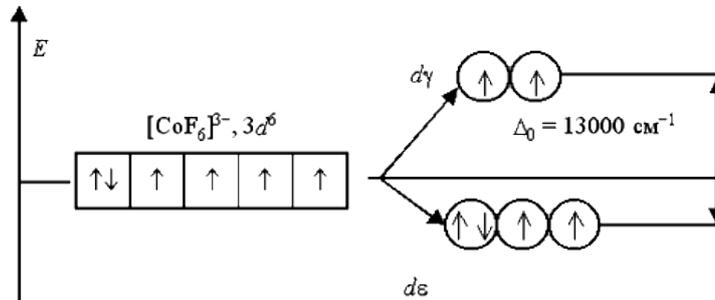
В случае сильного поля лигандов шестой электрон заселяет $d\varepsilon$ -АО, приводя к **диамагнетизму** комплекса, после чего седьмой и восьмой электроны поступают на $d\gamma$ -подуровень:



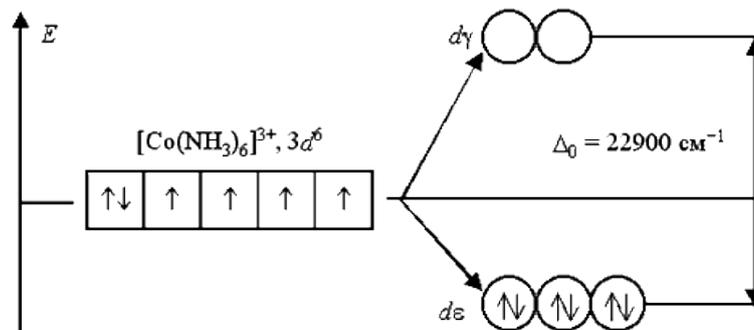
Очевидно, при восьмиелектронной конфигурации **различия в строении** между комплексами с лигандами **слабого** и **сильного поля исчезают**. Заселение орбиталей девятым и десятым электроном также не различается для комплексов обоих типов:



Вернемся к рассмотрению электронного строения октаэдрических комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$. В соответствии с расположением в **спектрохимическом ряду**, аммиак NH_3 относится к числу лигандов **сильного поля**, а фторид-ион F^- — **слабого поля**. Следовательно, заселение электронами атомных орбиталей в данных комплексах будет происходить по схеме:

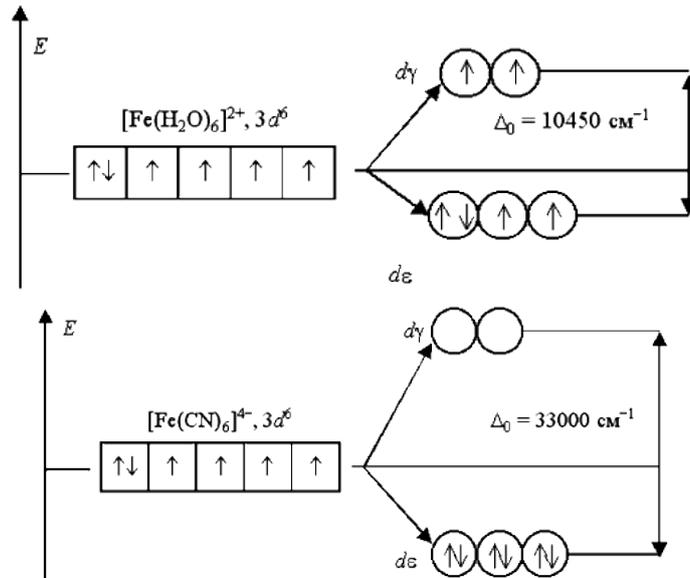


В анионе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ лиганды F^- создают слабое кристаллическое поле ($\Delta_0 = 13000 \text{ cm}^{-1}$), и все электроны исходной $3d^6$ -АО размещаются на $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталях без какого-либо спаривания. Комплексный ион является **высокоспиновым** и содержит четыре неспаренных электрона, поэтому он **парамагнитен**.



В ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ лиганды NH_3 создают сильное кристаллическое поле ($\Delta_0 = 22900 \text{ cm}^{-1}$), все $3d^6$ -электроны размещаются на более энергетически выгодной $d\varepsilon$ -орбитали. Переход электронов с $d\varepsilon$ - на $d\gamma$ -орбитали **невозможен** из-за слишком **высокого энергетического барьера**. Поэтому данный комплексный катион является **низкоспиновым**, он не содержит неспаренных электронов и **диамагнитен**.

Аналогичным образом могут быть представлены схемы распределения электронов по орбиталям в октаэдрическом поле для ионов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$:



Лиганды H_2O создают слабое поле; обмен электронами между d_{ε} - и d_{γ} -орбиталями не вызывает затруднений и поэтому число неспаренных электронов в комплексном ионе такое же, как и в условном ионе Fe^{2+} . Получаемый аквакомплекс – **высокоспиновый, парамагнитный**.

Наоборот, лиганды CN^- вызывают значительное расщепление d -АО, составляющее 33000 cm^{-1} . Это значит, что существует сильная **тенденция к размещению всех электронов на d_{ε} -орбиталях**. **Выигрыш энергии**, получаемый при таком заселении орбиталей, много больше энергетических затрат, обусловленных спариванием электронов.

6.4. Цветность комплексных соединений

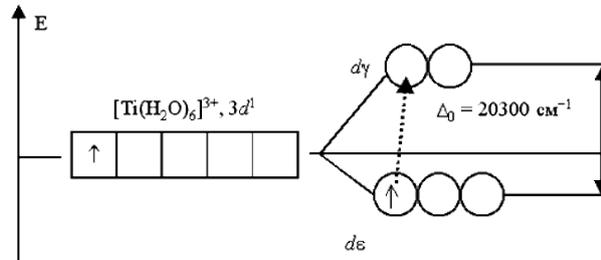
Многие комплексные соединения в кристаллическом состоянии и водном растворе отличаются яркой окраской. Так, водный раствор, содержащий катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, окрашен в интенсивно синий цвет, катионы $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ придают раствору фиолетовую окраску, а катионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ - красную. Теория кристаллического поля позволяет объяснить появление той или иной окраски у комплексных соединений.

Если через раствор или кристаллический образец вещества пропускать свет **видимой части спектра**, то в принципе возможны три варианта физического поведения образца: **отсутствие поглощения света** любой длины волны (образец вещества **бесцветен**, хотя может иметь полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра); **полное поглощение света** во всем интервале длин волн (образец будет казаться **черным**); наконец, **поглощение света только определенной длины волны** (тогда образец будет иметь **цвет, дополнительный к поглощенному узкому участку спектра**). Таким образом, цвет раствора или кристаллов определяется **частотой полос поглощения** видимого света:



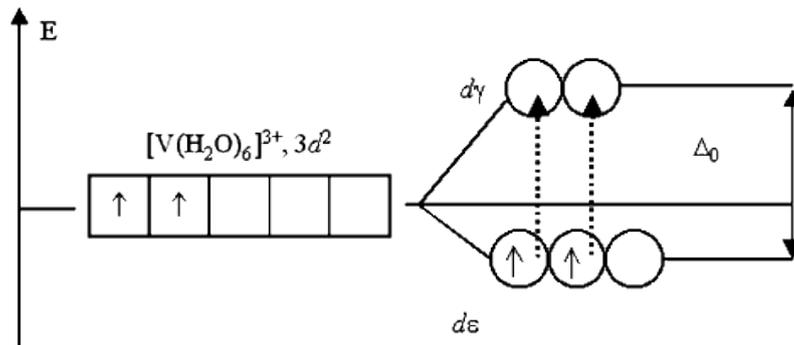
Поглощение квантов света комплексами (например, имеющими октаэдрическое строение) объясняется взаимодействием света с электронами, находящимися на $d\varepsilon$ -подуровне, сопровождаемое их переходом на вакантные орбитали $d\gamma$ -подуровня.

Например, при пропускании света через водный раствор, содержащий катионы гексаакватитана(III) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, обнаруживается полоса поглощения света в желто-зеленой области спектра (20300 см^{-1} , $\lambda \approx 500 \text{ нм}$). Это связано с переходом единственного электрона комплексообразователя с $d\varepsilon$ -АО на $d\gamma$ -подуровень:



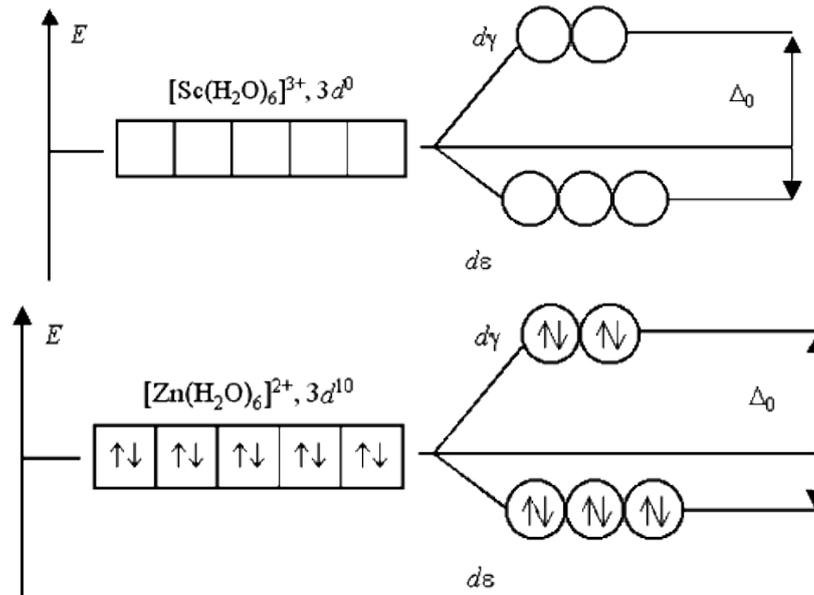
Поэтому раствор, содержащий $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, приобретает фиолетовый цвет (дополнительный к поглощенному желто-зеленому).

Раствор соли ванадия $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ имеет зеленый цвет. Это также обусловлено соответствующими переходами электронов при поглощении ими части энергии светового луча. В основном состоянии, при электронной конфигурации ванадия(III) $3d^2$, два неспаренных электрона занимают $d\varepsilon$ -подуровень:



Существует всего **два варианта перехода двух электронов** на $d\gamma$ -подуровень: либо **оба** электрона занимают $d\gamma$ -АО, либо только **один** из них. Любые другие переходы электронов, связанные с уменьшением суммарного спина, запрещены. Указанным переходам электронов, получивших избыточную энергию, соответствует **полоса поглощения** около 400 нм в спектре поглощения раствора хлорида гексаакваванадия(III). Поглощение пурпурно-фиолетовой области спектра дает дополнительный цвет раствора – **ярко-зеленый**.

Если комплексообразователь имеет электронную конфигурацию d^0 или d^{10} , то **переходы электронов** с $d\varepsilon$ - на $d\gamma$ -подуровень или наоборот **невозможны** либо из-за **отсутствия электронов**, либо из-за **отсутствия вакантных орбиталей**. Поэтому растворы комплексов с такими комплексообразователями, как Sc(III), Cu(I), Zn(II), Cd(II) и т.п., не поглощают энергии в видимой части спектра и кажутся **бесцветными**:



Избирательность поглощения света зависит не только от **комплексообразователя и степени его окисления**, но и от **вида лигандов**. При замене в комплексном соединении лигандов, находящихся в левой части спектрохимического ряда, на лиганды, создающие **сильное** электростатическое поле, наблюдается **увеличение** доли энергии, поглощаемой электронами из проходящего света и как следствие – **уменьшение** длины волны соответствующей полосы поглощения. Так, водный раствор, содержащий катионы тетрааквамеди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, окрашен в голубой цвет, а раствор сульфата тетраамминмеди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ имеет интенсивно синюю окраску.

Вопросы к 6 главе

Квантовомеханические теории строения комплексных соединений

1. Укажите, какие из перечисленных комплексов диамагнитны, а какие - парамагнитны:

- | | | |
|--------------------------------------|---|--|
| а) $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$; | б) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; | в) $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ |
| г) $[\text{CuCl}_5]^{3-}$; | д) $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{4-}$; | е) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ |
| ж) $[\text{VCl}_4]^-$; | з) $[\text{VF}_6]^-$; | и) $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ |

Ваши ответы аргументируйте.

2. Используя теорию кристаллического поля, определите, будут ли диамагнитными или парамагнитными следующие октаэдрические комплексы, в которых лиганды создают сильное поле:

- | | | |
|---|--------------------------------------|---|
| а) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_4]^-$; | б) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$; | в) $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{3-}$ |
| г) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$; | д) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; | е) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ |
| ж) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; | з) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$; | и) $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{6-}$ |

Укажите число неспаренных электронов у центрального атома в парамагнитных комплексах.

3. Используя теорию кристаллического поля, установите, будут ли диамагнитными или парамагнитными следующие октаэдрические комплексы, в которых лиганды создают слабое поле:

- а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; б) $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$; в) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]^{3-}$
г) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; д) $[\text{CoF}_6]^{3-}$; е) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Укажите число неспаренных электронов у центрального атома в парамагнитных комплексах.

4. В комплексах $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ и $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$ лиганды обладают сильным полем. Составьте энергетическую схему образования связей в этих комплексах и укажите магнитные свойства комплексов.

ГЛАВА 7.

ТИПЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

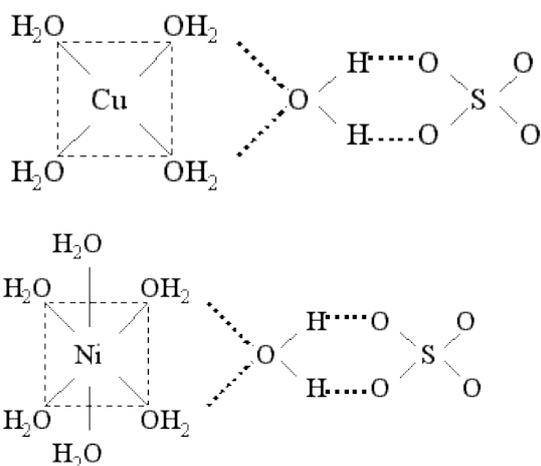
Наиболее распространенной в настоящее время является **классификация комплексных соединений** по характеру **координируемых лигандов**. Однако эта классификация в полной мере применима только для тех комплексных соединений, внутренняя сфера которых состоит из **одинаковых лигандов**. Тем не менее она позволяет объединить комплексы в определенные группы (**типы**) по общности методов синтеза и некоторых физико-химических свойств.

7.1. Аквакомплексы

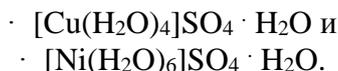
Аквакомплексы представляют собой ионы или молекулы, в которых **лигандами** служат **молекулы воды**. В водных растворах солей почти все ионы существуют в виде **акваионов**, например, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и т.д. При кристаллизации таких солей из водных растворов вода остается связанной с комплексообразователем: $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

К аквакомплексам относятся многие кристаллогидраты, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (иначе – $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ (иначе – $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$).

У некоторых кристаллогидратов часть молекул воды входит во внутреннюю, а остальные находятся во внешней сфере и связываются с внешнесферными ионами. Например, пентагидрат сульфата меди(II) и гептагидрат сульфата никеля(II) содержат **аквакомплексы** – катион тетрааквамеди(II) и катион гексаакваникеля(II) и слабо связанную **внешнесферную** молекулу воды, которая объединяет катионы и анионы посредством **водородных связей**:



Координационные формулы указанных соединений, учитывающие состав внутренней и внешней сферы, таковы:



Все **аквакатионы**, за исключением тех, которые образованы щелочными и щелочноземельными элементами, а также таллием(I), серебром(I) и т.п., являются **катионными кислотами**, в водном растворе **подвергаются протолизу** и создают **кислотную среду** ($\text{pH} < 7$):



Кислотные свойства аквакомплексов выражены тем **сильнее**, чем выше **степень окисления** атома-комплексобразователя. Например, значения констант кислотности для производных железа(II) и железа(III) составляют $1,8 \cdot 10^{-7}$ и $6,8 \cdot 10^{-3}$. Следовательно, равновесие протолиза в случае аквакомплекса железа(III) в большей степени смещено вправо, чем для железа(II).

7.2. Гидроксикомплексы

Гидроксикомплексы – комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов гидроксид-ионы OH^- . Гидроксикомплексы образуются в реакциях **протолиза** из аквакомплексов:



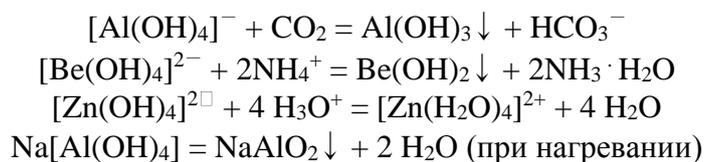
либо при растворении **амфотерных гидроксидов** в водных растворах гидроксидов щелочных металлов:



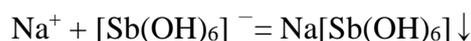
Водные растворы гидроксикомплексов имеют **щелочную реакцию**. Появление гидроксид-ионов в растворе вызвано замещением во внутренней сфере комплексов гидроксидных лигандов на молекулы воды:



Гидроксикомплексы **устойчивы** только в **сильнощелочных** растворах. В **нейтральной**, а тем более в **кислой** среде, а также **при нагревании** растворов они **разрушаются**:



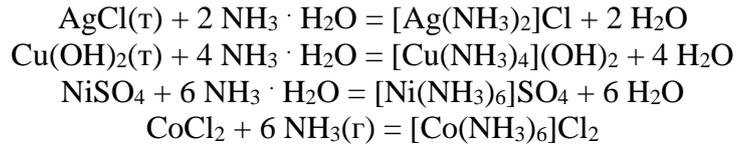
Некоторые гидроксикомплексы можно использовать в качестве реагентов для **идентификации** отдельных ионов в растворе. Например, определение присутствия катиона Na^+ иногда ведут, выделяя малорастворимый гексагидроксостибат(V) натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ в виде мелкокристаллического белого осадка по реакции:



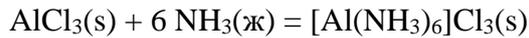
7.3. Аммиакаты

Аммиакаты – это комплексные соединения, в которых функции **лигандов** выполняют молекулы **аммиака** NH_3 . Более точное название комплексов, содержащих аммиак во внутренней сфере – **аммины**; однако молекулы NH_3 могут находиться не только во **внутренней**, но и во **внешней сфере** соединения – **аммиаката**.

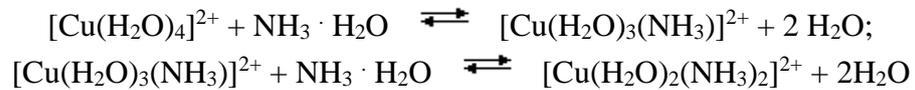
Аммиачные комплексы обычно получают при взаимодействии солей или гидроксидов металлов с **аммиаком** в **водных** или **неводных растворах**, либо **обработкой** тех же солей в кристаллическом состоянии **газообразным аммиаком**:



В тех случаях, когда аммиачный комплекс неустойчив в водном растворе, его можно получить в среде жидкого аммиака:



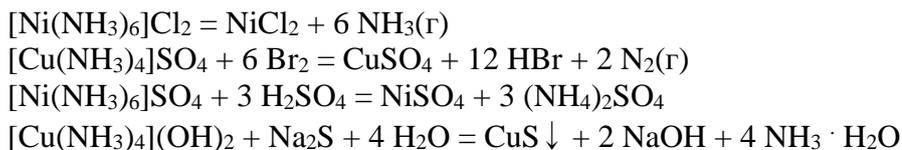
Химическая связь молекул аммиака с комплексообразователем устанавливается **через атом азота**, который служит **донором неподеленной пары электронов**. Образование аминокомплексов в водных растворах происходит путем последовательного **замещения молекул воды** во внутренней сфере аквакомплексов **на молекулы аммиака**:



Самые устойчивые среди аммиачных комплексов:

- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($\beta_6 = 1,6 \cdot 10^{35}$),
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($\beta_4 = 7,9 \cdot 10^{12}$),
- $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($\beta_4 = 4,2 \cdot 10^9$) и некоторые другие.

Аммиакаты **разрушаются** при любых воздействиях, которые **удаляют** (при нагревании) или **разрушают** (действием окислителя) молекулу **аммиака**, переводят аммиак в кислотной среде в **катион аммония** (катион аммония не содержит неподеленных пар электронов и поэтому не может выполнять функции лиганда), либо **связывают центральный атом** комплекса, например, в виде малорастворимого осадка:

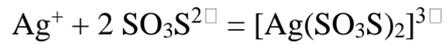


7.4. Ацидокомплексы

В ацидокомплексах лигандами служат **анионы кислот**, органических и неорганических:



Эту группу комплексных соединений можно подразделить на две части: комплексы с **кислородсодержащими лигандами** и комплексы с **бескислородными** (преимущественно галогенидными или псевдогалогенидными) **лигандами**. Например, к ацидокомплексам с кислородсодержащими лигандами относятся дитиосульфатоаргентат(I)-ион, который получается по обменной реакции:

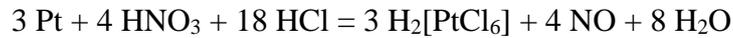


и гексанитрокобальтат(III)-ион, который осаждается в виде мелких желтых кристаллов калиевой соли при смешивании растворов, содержащих хлорид кобальта(II), нитрит калия и уксусную кислоту:



В этой окислительно-восстановительной реакции происходит изменение степени окисления кобальта от +II до +III. Эта реакция используется для определения примеси калия в солях натрия.

Примерами ацидокомплексов с бескислородными лигандами могут служить гексахлороплатинат(IV) калия $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ и гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Платина химически растворяется в смеси концентрированных азотной и соляной кислот (так называемой “царской водке”) с образованием гексахлороплатината(IV) водорода $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$:

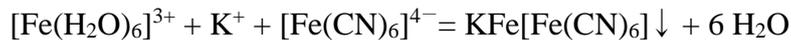


Гексахлороплатинат(IV) водорода был первым реагентом, с применения которого началась аналитическая химия калия, рубидия и цезия, поскольку гексахлороплатинаты(IV) этих элементов $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$ и $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$ малорастворимы в воде.

Гексацианоферрат(II) калия образуется по реакции:

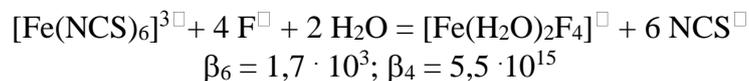


Из водного раствора гексацианоферрат(II) калия выделяется в виде желтых кристаллов состава $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Это соединение широко используется в аналитической практике для определения присутствия в образцах катионов железа(III):

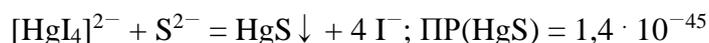


Продуктом этой реакции является малорастворимый гексацианоферрат(II) железа(III)-калия $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ярко-синего цвета.

Для **разрушения** ацидокомплексов можно использовать **реакции обмена лигандов**, которые в случае **образования более прочных комплексов** идут практически до конца. Например, введение фторидсодержащего реагента в ярко-красный раствор тиоцианатного комплекса железа(III) состава $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ обесцвечивает его:



Другой способ **разрушения** ацидокомплекса – **связывание комплексообразователя** в виде **трудно растворимого осадка**. Так, тетраиодомеркурат(II)-ион $[\text{HgI}_4]^{2-}$ разрушается под действием сульфид-ионов S^{2-} :



7.5. Анионгалогенаты

Анионгалогенаты – комплексные соединения, в которых и **комплексобразователь**, и **лиганды** представляют собой **галогены**.

Это комплексы состава $M[\text{ЭГ}'_x\text{Г}''_y]$, где M – малозарядный крупный катион, например, катион щелочного металла или аммония (а также алкил- или ариламмония, фосфония, арсония и другие комплексные катионы с достаточно низкой поляризуемостью); Э – **галоген-комплексобразователь**, атом или молекула, обычно имеющий невысокую электроотрицательность (иод, бром, реже хлор); $\text{Г}'$ и $\text{Г}''$ – **галогенидные лиганды**.

Степень окисления комплексобразователя Э в анионгалогенатах может быть

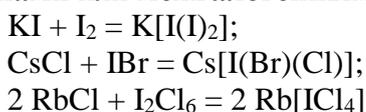
- **положительной**, например, в $[\text{I}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^\ominus$,
- **нулевой** – как в $[(\text{I}_2)^0(\text{I}_3)_2]^{2\ominus}$ и
- **отрицательной** в $[\text{I}^{-1}(\text{I}_2)_2]^-$.

Анионгалогенаты подразделяются на две большие группы:

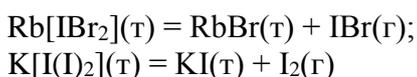
- **изополигалогенаты** ($\text{Э} = \text{Г}' = \text{Г}''$), и
- **гетерополигалогенаты** ($\text{Э} \neq \text{Г}' \neq \text{Г}''$).

К первой группе, например, относятся диодоиодат(I) цезия и дибромобромат(I) рубидия – $\text{Cs}[\text{I}(\text{I}_2)]$ и $\text{Rb}[\text{Br}(\text{Br}_2)]$, а ко второй – хлоробромоиодат(I) цезия, тетрахлороиодат(III) аммония, фторотрихлороиодат(III) цезия и бромоиодоиодат(I) цезия – $\text{Cs}[\text{I}(\text{Br})(\text{Cl})]$, $\text{NH}_4[\text{ICl}_4]$, $\text{Cs}[\text{I}(\text{Cl}_3\text{F})]$ и $\text{Cs}[\text{I}(\text{I})(\text{Br})]$.

Анионгалогенаты получают при взаимодействии в растворе солей-галогенидов с **галогенами** или **межгалогенными соединениями**:



Анионгалогенаты при нагревании легко **разлагаются** с выделением свободных **галогенов** или **межгалогенных соединений** и солей-галогенидов, причем в составе соли всегда оказывается самый электроотрицательный из галогенов:

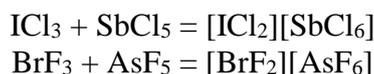


7.6. Катионгалогены

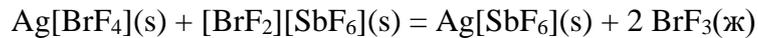
Катионгалогены – это соединения, содержащие катионы, в которых и **комплексобразователь**, и **лиганды** – **галогены**. Катионгалогены имеют состав $[\text{ЭГ}'_x\text{Г}''_y]\text{Z}$, где Э – галоген-комплексобразователь; $\text{Г}'$ и $\text{Г}''$ – галогенидные лиганды; Z – анион типа $[\text{SbF}_6]^-$, $[\text{SbCl}_6]^\ominus$, $[\text{AsF}_6]^\ominus$, $[\text{BF}_4]^\ominus$ и т.п.

Все **катионгалогены** – **сильнейшие окислители**. Они бурно реагируют с водой и органическими растворителями.

Синтез катионгалогенов возможен только с участием **сильных акцепторов галогенидных ионов** в средах, не содержащих восстановителей. Растворителями и одновременно реагентами-поставщиками противоионов комплекса здесь служат соединения типа SbCl_5 , SbF_5 , PF_5 , BF_3 :



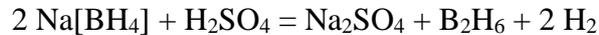
В среде межгалогенных соединений **анионгалогенаты** и **катионгалогены** взаимодействуют как **кислоты** и **основания**. Например, в жидком трифториде брома идет реакция:



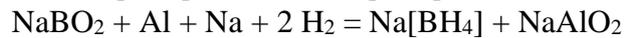
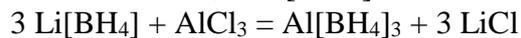
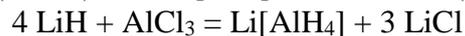
7.7. Гидридные комплексы

Гидридные комплексы содержат в качестве лиганда гидридный ион H^- . Комплексообразователи в гидридных комплексах чаще всего элементы IIIA-группы – **бор, алюминий, галлий, индий, таллий**. В ряду $[\text{BH}_4]^- > [\text{AlH}_4]^- > [\text{GaH}_4]^-$ устойчивость гидридных комплексов падает.

Гидридные комплексы – **сильнейшие восстановители**. Под действием кислот и в водной среде они разлагаются, выделяя **водород**:



Для синтеза гидридных комплексов используют реакции:



Последнюю из указанных реакций ведут в автоклаве под давлением 5-10 атм.

Тетрагидридоборат алюминия $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ – самое летучее из всех известных соединений алюминия (температура кипения $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ равна $44,5^\circ\text{C}$); на воздухе самовоспламеняется, а с водой энергично взаимодействует:



7.8. Карбонильные комплексы.

Комплексные соединения, в которых лигандом является карбонил – монооксид углерода CO , называются **карбонильными**. Степень окисления металла в комплексных карбонилах, как правило, нулевая.

Карбонильные комплексы в обычных условиях – кристаллические вещества или жидкости, легколетучие и обладающими низкими температурами плавления и кипения:

соединение	температура плавления, °C	соединение	температура плавления, °C
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	возгоняется	$[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$	177
$[\text{Mo}(\text{CO})_6]$	возгоняется	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	- 20
$[\text{W}(\text{CO})_6]$	возгоняется	$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$	51
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$	154 (разл.)	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	- 19

Карбонильные комплексы *d*-элементов, как правило, диамагнитны. Они практически нерастворимы в воде и относятся к категории неэлектролитов, но хорошо растворимы в органических растворителях; так же, как монооксид углерода, они весьма токсичны.

Значения координационного числа центральных атомов в карбонильных комплексах можно определить с помощью **правила Сиджвика**. В соответствии с этим правилом при образовании карбонильных (и не только карбонильных) комплексов вокруг металла создается **устойчивая внешняя 18-электронная оболочка** из *s*-, *p*- и *d*-электронов комплексообразователя и электронных пар лигандов.

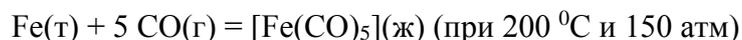
Например, атом железа(0) имеет конфигурацию [Ar] $3d^64s^2$, т.е. восемь внешних (валентных) электронов. Для образования устойчивой 18 электронной конфигурации недостает $(18 - 8) = 10$ электронов. Эти 10 электронов (5 электронных пар) центральный атом Fe^0 получает от пяти молекул CO, каждая из которых является донором одной электронной пары. Отсюда состав карбонильного комплекса железа $[Fe(CO)_5]$ (пентакарбонилжелезо).

Точно так же для никеля(0) с конфигурацией [Ar] $3d^84s^2$ до устойчивой конфигурации не будет хватать $(18 - 10) = 8$ электронов, а число карбонильных лигандов составит $8/2 = 4$. Формула комплекса $[Ni(CO)_4]$ (тетракарбонилникель).

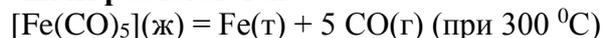
Более сложный для рассмотрения случай – карбонильный комплекс кобальта(0). Центральному атому Co^0 с электронной конфигурацией [Ar] $3d^74s^2$ до устойчивой конфигурации не будет хватать $(18 - 9) = 9$ электронов. Число предполагаемых карбонильных лигандов: $9/2 = 4,5$ (?!). Так как каждый карбонильный лиганд может передать атому кобальта только пару электронов, то вначале будет получаться **неустойчивый комплексный радикал** $[•Co(CO)_4]$, содержащий 17 электронов, в том числе один неспаренный электрон у атома кобальта. В этом случае образование 18-электронной оболочки происходит путем **димеризации** – объединения двух радикалов связью металл - металл с получением комплекса состава $[Co_2(CO)_8]$.

Помимо димеризации, образование устойчивой 18-электронной оболочки может быть достигнуто при образовании карбонильного комплексного иона. Например, для ванадия(0) с электронной конфигурацией [Ar] $3d^34s^2$ до устойчивой конфигурации не будет хватать $(18 - 5) = 13$ электронов. Карбонильные лиганды передадут атому ванадия $6 \times 2 = 12$ электронов, и получится неустойчивый комплекс – радикал состава $[•V(CO)_6]$, содержащий 17 электронов. Упрочнение комплекса за счет превращения электронной оболочки в 18-электронную будет достигаться превращением ванадия(0) в ванадий(-I) при образовании гексакарбонилванадата(-I) калия состава $K[V(CO)_6]$.

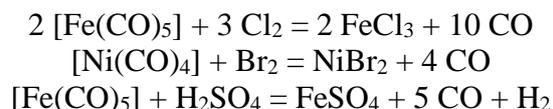
Карбонильные комплексы часто получают **прямым синтезом**:



При нагревании карбонилы **разлагаются**:



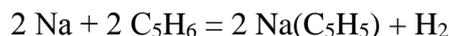
Карбонильные комплексы, растворенные в тетрахлориде углерода, энергично взаимодействуют с галогенами, а кислоты реагируют с карбонилами, как с соответствующими металлами:



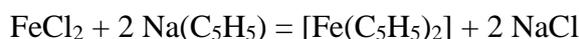
7.9. π -комплексы

π -комплексы (пи-комплексы) – это комплексные соединения, в которых в роли лигандов фигурируют **ненасыщенные органические молекулы** типа этилена, циклопентадиена, бензола и т.п.

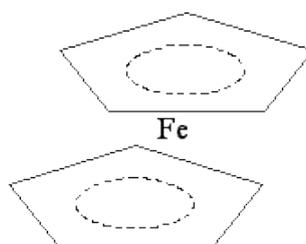
Наиболее известным примером таких комплексов служит **ферроцен** – бис(циклопентадиенил)железо состава $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$. Циклопентадиен C_5H_6 – соединение с двумя двойными связями. Он является очень слабой кислотой. При взаимодействии с металлическим натрием образуется циклопентадиенилнатрий $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ с анионом C_5H_5^- :



При действии циклопентадиенилнатрия $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ на соль железа(II) в среде тетрагидрофурана выделяются оранжевые кристаллы бис(циклопентадиенил)железа:



Структура этого соединения напоминает сэндвич или бутерброд:



Комплекс **диамагнитен**, а **комплексообразователь** – $\text{Fe}(\text{II})$ находится **между** циклическими анионами C_5H_5^- на равном расстоянии от всех атомов углерода.

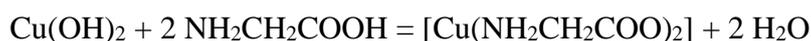
Выделить в бис(циклопентадиенил)железе отдельные ковалентные связи между комплексообразователем и атомами лиганда нельзя: центральный атом образует связь со всей π -электронной системой лиганда.

В частице **ферроцена** донором электронных пар являются **циклопентадиенил-ионы**, каждый из которых предоставляет по три пары π -электронов. **Акцепторами** этих электронных пар служат sp^3d^2 -гибридные орбитали железа(II).

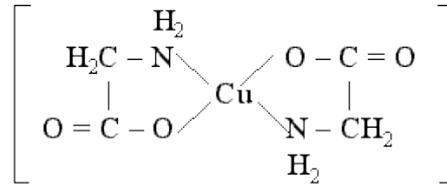
Поскольку образуются шесть многоцентровых связей, которые упрочняются **по дативному механизму** (за счет электронных пар атома железа), валентные штрихи, обозначающие связь металл – лиганд, теряют свой обычный смысл. Следовательно, к π -комплексам относят те комплексы, у которых в образовании связи $\text{M} - \text{L}$ участвуют π -электроны всего лиганда, а не какого-либо отдельного атома.

7.10. Хелаты

Хелаты, или циклические комплексные соединения. Хелатами называют комплексные соединения, внутренняя сфера которых состоит из циклических группировок, включающих комплексообразователь. Например, α -аминоуксусная кислота (**глицин**) может реагировать с гидроксидом меди с образованием сине-фиолетового прочного комплекса, растворимого в воде:

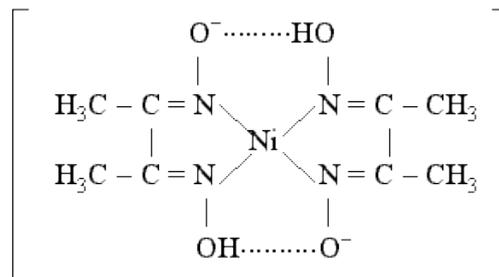


Лиганд $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ (глицинат-ион) относят к категории **бидентатных** лигандов, образующих две химические связи с комплексообразователем – через атом кислорода карбоксильной группы и через атом азота аминогруппы:

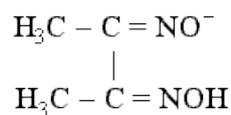


Внутренняя сфера комплекса содержит два **замкнутых пятичленных цикла**, в связи с чем полученный комплекс отличается **высокой устойчивостью**. Константа образования диглицинатомеди(II) β_2 равна $1,8 \cdot 10^{15}$.

Важное значение в химико-аналитической практике имеет открытая **Л. А. Чугаевым** реакция взаимодействия **диметилглиоксима** с катионами никеля(II) в аммиачной среде, приводящая к образованию малорастворимого ярко-красного комплексного соединения \square бис(диметилглиоксимато)никеля(II)



Функции лиганда в этом комплексном соединении выполняет диметилглиоксимат-анион



образующий две химические связи с комплексообразователем, вследствие чего получают два пятичленных циклических фрагмента, упрочняющих комплекс.

Строение получаемого хелата плоское; благодаря внутримолекулярным водородным связям (между лигандами) образуются еще две шестичленные циклические группировки, включающие атомы никеля и стабилизирующие частицу комплекса.

Реакция Чугаева очень чувствительна и селективна по отношению к катионам никеля(II) и позволяют уверенно определить его присутствие в любых химических объектах, а получаемый хелатный комплекс используется как пигмент.

7.11. Многоядерные комплексные соединения.

К этому типу комплексов относят

- **кластеры**
- **мостиковые соединения**
- **изо- и гетерополисоединения**

Эти типы комплексов обычно рассматриваются при изучении химии элементов по группам Периодической системы.

Вопросы к 7 главе Основные типы комплексных соединений

1. Составьте уравнения реакций получения комплексов в водном растворе:

- а) $\text{CuSO}_4(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}$ (изб.) =
- б) $\text{HgI}_2(\text{т}) + \text{HI}$ (изб.) =
- в) $\text{Cu}_2\text{O}(\text{т}) + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (изб.) =
- г) $\text{AgI}(\text{т}) + \text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$ (изб.) =
- д) $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{т}) + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (изб.) =
- е) $\text{PbSO}_4(\text{т}) + \text{NaOH}$ (изб.) =

Укажите движущие силы этих реакций. Предложите способы разрушения полученных комплексов.

2. Составьте уравнения следующих реакций с участием комплексов в водном растворе:

- а) катион гексаакваалюминия(III) + вода = тетрагидроксобериллат(II)-ион + вода =
- б) катион дигидроксотетраакважелеза(III) + катион оксония (изб.) =
тетрагидроксоцинкат(II) калия + азотная кислота (изб.) =
- в) катион гексааквахрома(III) + гидроксид-ион (изб.) =
бис(тиосульфато)аргентат(I) натрия + сульфид натрия =
- г) катион гексаамминникеля(II) + катион оксония (изб.) =
сульфат железа(II) + гексацианоферрат(III) калия =
- д) сульфат железа(III) + гексацианоферрат(II) калия =
сульфат гексаамминникеля(II) + сульфид натрия =

Какие свойства комплексных соединений описывают эти уравнения?

3. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием комплексов в водном растворе:

- а) гексацианоферрат(II) калия + дихлор =
хлорид гексаамминкобальта(II) + пероксид водорода =
- б) катион дихлоротетрааквахрома(III) + цинк + катион оксония =
гексагидроксохромат(III) калия + дибром =
- в) хлорид гексааквакобальта(II) + уксусная кислота + нитрит калия =
цинк + гидроксид натрия + вода =
- г) катион гексааквакадмия(II) + цинк =
платина + азотная кислота + хлороводород =
- д) кремний + азотная кислота + фтороводород =
тетрагидридоалюминат(III) натрия + вода =
- е) тетрагидридоборат(III) алюминия + вода =
пентакарбонилжелезо + серная кислота (разб.) =
- ж) золото + цианид калия + вода + дикислород =
ртуть + иодоводородная кислота =

Какие функции в этих реакциях выполняют комплексы?

4. Составьте уравнения реакций, протекающих при прокаливании на воздухе комплексных соединений:

- а) дигидроксотетрааквахром
- б) тринитротриамминкобальт
- в) гексагидроксохромат(III) натрия
- г) хлорид гексаамминникеля(II)
- д) декакарбонилдимарганец
- е) моногидрат сульфата тетраамминмеди(II)

5. Объясните, почему не протекают первые реакции, но протекают вторые реакции каждого набора:

- а) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{NCS}^- =$ и $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-} + \text{CN}^- =$
- б) $\text{AgI}(\text{т}) + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$ и $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{I}^- =$
- в) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{OH}^- (\text{разб.}) =$ и $\text{Ag}_2\text{O}(\text{т}) + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$
- г) $\text{Ag}_2\text{S}(\text{т}) + \text{SO}_3\text{S}^{2-} =$ и $[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-} + \text{S}^{2-} =$
- д) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{KCl} =$ и $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{HCl} =$
- е) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl})_2] + \text{Cl}^- =$ и $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl})_2] + \text{Cl}^- =$

Напишите уравнения протекающих реакций.

6. На основании правила Сиджвика определите число лигандов (x) в следующих комплексах:

- а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_x]^{3+}$
- б) $[\text{Ni}(\text{CO})_x]$
- в) $[\text{Hg}^{\text{II}}(\text{I})_x]^{(2-x)}$
- г) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_x]^{(2-x)}$
- д) $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{Cl})_x]^{(4-x)}$
- е) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$

7. Составьте уравнения следующих реакций:

- а) $[\text{Ni}(\text{CO})_4](\text{ж}) + \text{O}_2(\text{г}) =$
- б) $[\text{Fe}(\text{CO})_5](\text{ж}) + \text{Br}_2(\text{ж}) =$
- в) $[\text{Cr}(\text{CO})_6](\text{т}) (\text{нагревание}) =$
- г) $\text{K}[\text{Br}(\text{Br})_2](\text{т}) (\text{нагревание}) =$
- д) $[\text{Ni}(\text{CO})_6](\text{т}) (\text{нагревание}) =$
- е) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2(\text{т}) (\text{нагревание}) =$
- ж) $\text{Cs}[\text{I}(\text{Cl})_2](\text{т}) (\text{нагревание}) =$
- з) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2(\text{т}) (\text{нагревание}) =$

ГЛАВА 8.

ЭЛЕМЕНТЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА: СПОСОБНОСТЬ К ОБРАЗОВАНИЮ КОМПЛЕКСОВ

Способность химического элемента образовывать комплексы является одним из его важнейших свойств и определяется в основном **строением электронной оболочки**, т.е. положением элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева. Под способностью элемента к комплексообразованию можно понимать как устойчивость образуемых ими комплексов, так и разнообразие их типов.

Для **качественной** сравнительной характеристики комплексообразующей способности элементов целесообразнее использовать способность элементов давать наибольшее количество комплексных соединений основных типов. Элементы, образующие лишь отдельные типы комплексных соединений, будем называть **нетипичными комплексообразователями**.

Ниже приводится краткий обзор комплексообразующей способности элементов в соответствии с их расположением в Периодической системе.

8.1. Элементы s-секции

s-элементы не относятся к типичным комплексообразователям (за исключением **бериллия** и отчасти **магния**). Для бериллия известен широкий круг комплексных ионов, например $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, и внутрикомплексных соединений, причем в большинстве комплексов бериллия **во внутреннюю сферу входят кислородсодержащие лиганды**.

Способность к комплексообразованию во IIА-группе резко уменьшается по ряду $\text{Be} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Ra}$ и уже кальций, как и щелочные элементы, практически не имеет устойчивых комплексных соединений.

8.2. Элементы p-секции

p-элементы могут быть, в зависимости от положения в Периодической системе, и **типичными комплексообразователями**, и служить **лигандами**.

Для **галогенов** более характерна роль лигандов. Однако в **анионгалогенатах** такие элементы VIIА-группы, как At, I, Br выполняют и функции комплексообразователей.

У элементов VIA-группы - **халькогенов** - способность к комплексообразованию увеличивается от **кислорода** к **полонию**, по мере увеличения металличности. Теллур и полоний являются комплексообразователями в различных **ацидокомплексах** типа $\text{Cs}[\text{TeBr}_6]$.

Среди элементов VA и IVA-групп наибольшей склонностью к комплексообразованию обладают Sb, Bi, Sn и Pb, причем эти элементы образуют и различные **многоядерные** комплексные соединения.

Все элементы IIIА-обладают достаточно **высокой комплексообразующей способностью**. Минимальная способность к комплексообразованию наблюдается у элементов VIIIА-группы.

8.3. Элементы *d*-секции

***d*-элементы**, как правило, являются **типичными комплексообразователями**, причем максимальная способность к комплексообразованию принадлежит элементам VIIIБ-группы. Вообще говоря, для *d*-элементов известны почти все типы комплексных соединений.

Характерной особенностью *d*-элементов является их способность образовывать прочные комплексы не только с анионными лигандами, но и с нейтральными, например, с молекулами CO, NH₃, H₂O, NO, ненасыщенными углеводородами и т.д.

Во многих комплексных соединениях *d*-элементы находятся в **низшей** степени окисления (часто – **нулевой**). Пониженная степень окисления элемента-комплексообразователя **стабилизируется** наличием *d(p)*-*p(p)*-связи с участием заполненных электронами орбиталей комплексообразователя и вакантных орбиталей лигандов.

ГЛАВА 9

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ
С АМИНОКИСЛОТАМИ И ПЕПТИДАМИ

Комплексы металлов с аминокислотами и пептидами в течение многих лет служили химикам, занимающимся изучением комплексных соединений, и биохимикам благодарным материалом в их исследованиях. Твердые производные Cu(II) и Pt(II) с аланином были выделены Стрекером в 1850 г., а еще раньше темно-красное окрашивание, возникающее в присутствии солей Cu(II) и щелочи, было использовано Бидеманом (1847 г.) для того, чтобы охарактеризовать только что открытое соединение биурет. Упариванием раствора Видеман получил кристаллический, но нечистый продукт; при этом он отметил, что необходимо использовать избыток биурета для возникновения цветной реакции, если в качестве щелочи использовался гидроксид аммония. Прошло более ста лет, прежде чем структура этих кристаллов была установлена методом дифракции рентгеновских лучей, и почти столько же времени ушло на то, чтобы современная координационная химия объяснила равновесие между ионами $[\text{Cu}(\text{Biu})_2]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и причины красной окраски первого и голубой второго.

После этих первых открытий взаимодействие металлов с аминокислотами и пептидами стало привлекать внимание как явление, связанное с координацией, как модель реакций металлов с белками и как модель биологических систем, в которых свойства белка модифицированы присоединенными к нему атомами металлов.

В данной главе на примере взаимодействия с небольшим числом ионов металлов рассматриваются основные группы атомов в аминокислотах и пептидах, потенциально способные к связыванию металла. Прежде чем обсуждать эти взаимодействия, отметим, что связывание металла функциональными группами белка может отличаться от связывания металла такими же группами в малых пептидах двумя важными особенностями.

Во-первых, функциональные группы, которые связывают атомы металлов в белках, могут быть сближены в третичной структуре белка, а в цепи белка разделены несколькими аминокислотными остатками. Такие функциональные группы действуют сравнительно независимо одна от другой. Каждая подчиняется геометрическим требованиям, налагаемым цепью белка, находящейся в непосредственной близости к ней, и вследствие контакта с другими функциональными группами координируется к тому же атому металла. Эти ограничения входят в число свойств, которые мы хотели бы изучить, но их трудно воспроизвести в малых модельных соединениях именно потому, что лиганды являются малыми молекулами. Даже в самой простой аминокислоте, глицине, расстояние между концевыми NH_2 - и COO^- -группами составляет всего несколько ангстрем, а в самом простом пептиде, глицилглицине, кроме этих двух концевых, есть еще пептидная $\text{CO}-\text{NH}$ -группа. Всякий раз, когда полифункциональный лиганд действует полидентатно, одна молекула его замещает две или большее число молекул, воды или другого монодентатного лиганда из окружения иона металла. Образующийся хелатный комплекс имеет дополнительную термодинамическую устойчивость вследствие того, что энтропия (мера неупорядоченности) системы увеличилась. «Хелатный эффект» объясняет, почему существует лишь небольшое число комплексов, в которых аминокислоты или пептиды действуют как монодентатные или нехелатирующие лиганды. Следовательно, рискованно переносить безоговорочно закономерности взаимодействия металлов с пептидами на взаимодействие металлов с белками, так как связь металла с донорным атомом, которая неустойчива, может стабилизироваться, если ее образование приводит к замыканию пяти- или шестичленного кольца.

Во-вторых, все больше появляется доказательств того, что активные центры ферментов, в том числе и металлоферментов, находятся в полостях или карманах белковой

структуры, которые высланы главным образом неполярными боковыми цепями аминокислот и моделируют, таким образом, неводные растворы. Следовательно, связывание металла таким активным центром или вблизи него по сути осуществляется в неводных растворах, диэлектрические проницаемости которых должны отличаться от диэлектрических проницаемостей водных растворов электролитов, в которых было исследовано большинство комплексов металлов с пептидами. В то время как взаимодействие металлов с пептидами в водных растворах может адекватно представлять условия на поверхности раздела между белком и окружающей средой, оно не может быть хорошей моделью того, что происходит внутри белковой молекулы.

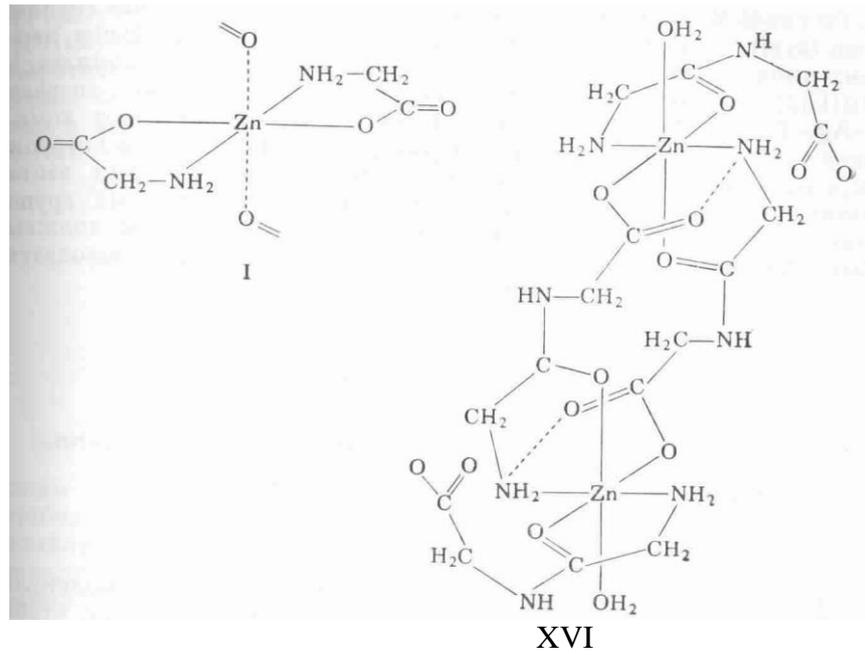
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ АМИНОКИСЛОТ И ПЕПТИДОВ КАК МЕТАЛЛСВЯЗЫВАЮЩИЕ ЦЕНТРЫ

Участие данной функциональной группы в связывании металла зависит от двух факторов, а именно: насколько успешно эта функциональная группа конкурирует с другими соседними и насколько успешно ионы металла конкурируют с протонами за потенциально донорные атомы. Часть ответа на первый вопрос можно получить из анализа констант диссоциации функциональных групп. Чем ниже значение pK_a , тем больше способность донорного атома к образованию связи металл—лиганд. В соответствии с этим тенденция к связыванию металла будет изменяться в следующем порядке: карбоксил > имидазол > аминогруппа ($pK_{\text{соон}} \approx 1,8$, $pK_{\text{T}_2} \approx 6,5$, $pK_{\text{NH}_3} \approx 9,0$). Однако было бы рискованно использовать один только этот критерий, так как порядок значений pK может быть иным, чем порядок изменения энтальпии при комплексообразовании, которая является мерой относительной термодинамической устойчивости связей металл—лиганд и протон—лиганд. И наконец (как уже отмечалось), связи с низкой энтальпией образования могут тем не менее стабилизироваться благоприятными энтропийными факторами.

9.1. Концевые аминогруппы

Несмотря на высокие значения pK_a , концевые аминогруппы — наиболее обычные места связывания металла. Координации способствуют, во-первых, сильный электронодонорный (основной) характер атомов азота аминогрупп, во-вторых, относительно сильное влияние поля лигандов аминного атома азота в комплексах переходных металлов и, в-третьих, тот факт, что атомы кислорода карбоксильной или пептидной группы, способные образовывать хелатное кольцо, никогда не бывают разделены более чем тремя или четырьмя атомами. Единственное геометрическое требование состоит в том, чтобы угол $M-N$ (амино)— C_a был почти тетраэдрическим ($109 \pm 1^\circ$ в α -аминокислотах, $110 \pm 0,4^\circ$ в пептидах и $113 \pm 2^\circ$ в β -аминокислотах).

Хелатообразование по концевым аминогруппам найдено в кристаллических структурах всех комплексов, в которых аминокислоты или пептиды действуют как бидентатные или еще более высокодентатные лиганды. Типичными примерами являются $Zn(\text{Gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XV) и $Zn(\text{Gly-Gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XVI).



Для ряда комплексов переходных металлов с аминокислотами и пептидами термодинамические функции реакций комплексообразования $M^{2+} + L \rightleftharpoons ML^+$ и $ML^+ + L \rightleftharpoons ML_2$ определены из температурных градиентов констант равновесия и из калориметрических измерений. Наиболее значительные отрицательные вклады в энтальпию хелатообразования дает образование связей металл — атом азота аминогруппы. Изменение энтальпии при связывании металла с карбоксильным атомом кислорода фактически не благоприятствует реакции, и хелатообразование всецело обусловлено увеличением энтропии в результате освобождения аква-лигандов и взаимной нейтрализации зарядов металла и карбоксильной группы.

Координация через концевые аминогруппы без образования хелатных колец обнаруживается гораздо реже. Ag(I) — один из металлов, которым комплексообразование происходит по такому тиону.

9.2. Концевые и находящиеся в боковых цепях карбоксильные группы

Уже отмечена способность карбоксильных групп участвовать в образовании хелатных колец. С металлами, имеющими подходящую «координационную геометрию», способность карбоксильных групп участвовать в хелатообразовании зависит от присутствия второго донорного атома в подходящем месте для замыкания пяти- или шестичленного кольца. Это условие выполняется в α - и β -аминокислотах, так как они имеют концевую аминогруппу, и этим объясняется хелатная структура большинства аминокислотных комплексов. В пептидах, за исключением особых случаев, концевая карбоксильная группа неблагоприятно расположена по отношению ко второй координирующейся группе если только это не концевая COO-группа гистидина. Следовательно, взаимодействие металлов с атомами кислорода карбоксильных групп в пептидах должно протекать без хелатообразования или вовсе отсутствовать. Кроме того, при тех значениях pH, при которых аминокислоты и пептиды находятся в форме цвиттер-ионов $^+NH_3CHR(CONHCHR)_nCOO^-$ (и при которых такая основная группа боковой цепи, как имидазол, протонирована), отрицательно заряженная карбоксильная группа является почти единственной группой, которая может непосредственно связываться с металлом. В этих условиях наиболее вероятно

образование связи металл — карбоксил для тех ионов металлов, на которые не влияет энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП). Ионы металлов, которые образуют прочные ковалентные связи с сильными донорами электронов, а также те, которые имеют большие значения ЭСКП в присутствии лигандов сильного поля, могут успешно конкурировать с протонами за неподеленную пару электронов атома азота концевой аминогруппы, как мы видели это на примере комплексов Pt(II) (формулы VII и VIII). Экспериментальным доказательством монодентатной координации через атомы кислорода карбоксильных групп служат контактные сдвиги в спектрах ПМР растворов гистидинового комплекса Co(II) (растворы в D₂O при низких значениях рD), а также частоты валентных колебаний карбоксильных групп в ИК-спектрах комплексов 1 : 1 D, L-аланина и L-гистидина с элементами первого переходного ряда. Кроме того, взаимодействие металлов с атомами кислорода карбоксильных групп без хелатообразования было обнаружено для ряда комплексов, имеющих кристаллическую структуру и выделенных при низких значениях рН. Можно было бы подумать, что между положительно заряженными ионами металла и отрицательно заряженными карбоксильными атомами кислорода образуется простая связь, в которой доли ковалентного и ионного вкладов зависят от электроотрицательности металла. Однако такое предположение было бы слишком оптимистичным. На рис. 4 показаны пять типов взаимодействий металлов с атомами кислорода карбоксильной группы, которые можно обнаружить в кристаллической структуре комплексов аминокислот и пептидов. При взаимодействии по *типу а* один атом металла связывается с одним карбоксильным атомом кислорода. При взаимодействии по *типу б* «свободный» карбоксильный атом кислорода связывается, но не так сильно со вторым атомом металла. В *форме в* карбоксильная группа более или менее одинаково связывает два атома металла, при этом она сама становится симметричным мостиком между ними. (Различия в ИК спектрах дают возможность дальше подразделить типы *б* и *в* в соответствии с расположением относительно связей металл — кислород на *анти, анти, син,анти* или *син,син*). В *формах г* и *д* карбоксильная группа ведет себя как бидентатный лиганд, образуя несимметричное четырехчленное хелатное кольцо типа *г* или симметричное кольцо типа *д*.

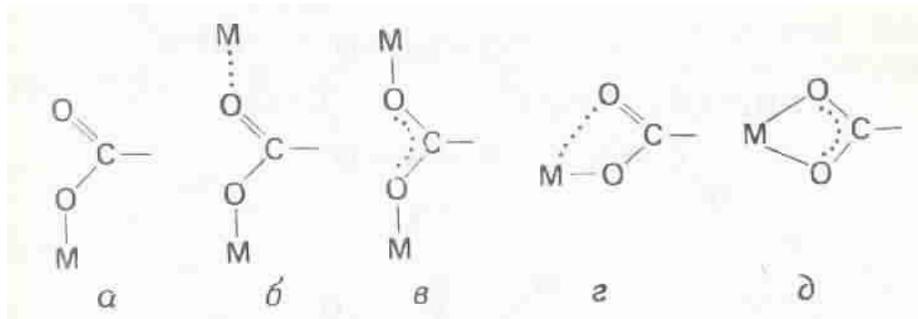
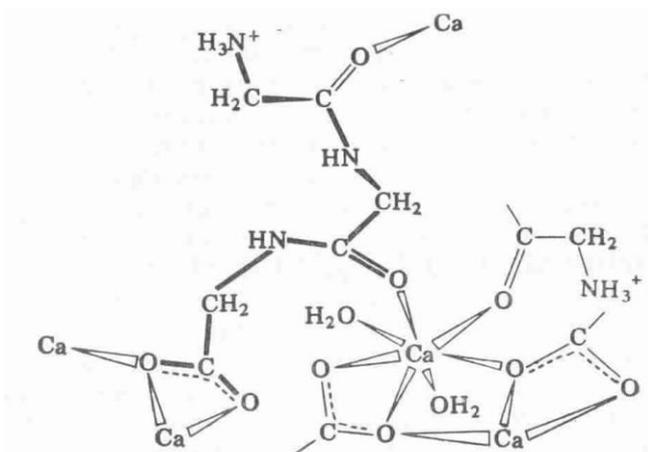


Рис. 4. Типы взаимодействий металл—карбоксильный кислород.

9.3. Атомы кислорода пептидных групп

Строго говоря, имеются только два комплекса, в которых путем анализа кристаллической структуры доказано *отсутствие хелатообразования* при взаимодействии ионов металлов с пептидными атомами кислорода. Первый — 2(НСys-Gly)·NaI [или Na(НСys-Gly)₂I], в котором ион Na⁺ удален на 2,23 Å от каждого из двух карбоксильных атомов кислорода.



XVII

Второй — $\text{Ca}(\text{HGly-Gly-Gly})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XVII), в этом комплексе имеются две связи $\text{Ca}-\text{O}$ (пептидный) на молекулу пептида. Пептидный лиганд имеет необычную конформацию, и сообщенное для то комплекса значение угла $\text{N}-\text{C}_\alpha-\text{C}'$ в центральном остатке глицина (120°) гораздо больше, чем среднее значение в других пептидах (111°).

Отсутствие данных о структуре ощущается менее остро для комплексов, в которых лигандами являются не пептиды, а «пептидоподобные» соединения. Биурет ведет себя как монодентатный лиганд в комплексах $\text{Co}(\text{BiuH}_2)_2\text{Cl}_2$ и $\text{Hg}(\text{BiuH}_2)_2\text{Cl}_2$. В обеих структурах молекулы биурета образуют по одной связи металл — амидный кислород. Атомы металла соединены в бесконечные цепи металл— Cl_2 —металл мостиками из двух атомов хлора, которые дополняют октаэдрическую координацию. Формамидный комплекс $\text{Cd}(\text{HCONH}_2)_2\text{Cl}_2$ имеет аналогичную структуру. В *N*-метилацетамидном комплексе $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CONHCH}_3)\text{Cl}$ все амидные связи $\text{C}=\text{O}$ обращены к ионам Li^+ , а все амидные связи $\text{N}-\text{H}$ направлены к ионам Cl^- . В $\text{Na}(\text{CH}_3\text{CONHCH}_3)_2\text{Br}$ амидные атомы кислорода молекул диацетамида отстоят на 2,3 Å от ионов Na^+ .

Взаимодействие пептидных групп с ионами щелочных и щелочноземельных металлов, по-видимому, имеет в значительной степени ионный характер, но получены доказательства того, что это взаимодействие сохраняется и в растворе. Химические сдвиги протонов в спектрах ядерного магнитного резонанса (ЯМР) указывают на то, что взаимодействие металл — амидный кислород аналогично тому, которое описано для структур, существующих в растворах *N*-метилацетамида и ионов Al^{3+} , Th^{4+} , Mg^{2+} и Li^+ ; в таком же порядке уменьшаются длины связей металл—лиганд. Не будучи специфическим свойством отдельных связей, взаимодействия металл — карбоксильный кислород и металл — пептидный кислород доказываются также тем фактом, что растворимость аминокислот и пептидов в воде изменяется в присутствии галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Например, $[\text{Ca}(\text{HGly-Gly-Gly})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XV) — это только один из ряда стехиометрических комплексов, которые образуют с аминокислотами и пептидами хлориды, бромиды и иодиды $\text{Ca}(\text{II})$, $\text{Sr}(\text{II})$ и $\text{Ba}(\text{II})$. Для всех выделенных комплексов найдено, что растворимость пептида в растворе соли больше, чем в чистой воде. Дополнительным доказательством взаимодействия кальция с пептидом в растворе служит наблюдение обратного факта — растворимость иодата кальция в воде возрастает в присутствии глицил глицина и некоторых других пептидов и аминокислот. Увеличение растворимости иодатов щелочноземельных металлов было использовано для определения констант устойчивости комплексов металлов с пептидами в растворе, и термодинамическая, и кинетическая устойчивость этих комплексов невелика.

Еще недостаточно данных, которые подтверждали бы взаимодействие металлов с кислородными атомами пептидов с *образованием хелатов*. Из комплексов, структура которых уже обсуждалась, $Zn(Gly-Gly)_2 \cdot 2H_2O$ (II) и $Zn(Gly-Gly-Gly)(SO_4) \cdot \frac{1}{2} \cdot 4H_2O$ (XIII) служат примерами комплексов с хелатными кольцами, в которых донором помимо пептидного кислорода является аминный азот. Координация Cu(II) в $Cu(Gly-Gly-Gly)Cl \cdot 1 \frac{1}{2} H_2O$ похожа на координацию Zn в XIII, и нет сомнений.

9.4. Пептидные атомы азота

Процессы лабилизации пептидных протонов и образования связей металл – пептидный азот вместо связей металл — пептидный кислород характерны только для металлов, имеющих такие ЭСКП, которые могут значительно увеличиваться при замещении лиганда слабого поля — кислорода лигандом сильного поля — азотом. В настоящее время известно, что это имеет место для металлов Co(III) (d^6), Co(II) (d^7), Ni(II), Pd(II), Pt(II) (все d^8) и Cu(II) (d^9). Влияние поля лигандов пептидного атома азота само по себе проявляется неодинаково для разных ионов металлов: путем стабилизации Co(III) по сравнению с Co(II) в случае кобальта, переходом от голубых парамагнитных октаэдрических комплексов в желтые диамагнитные квадратно-плоскостные комплексы в случае Ni(II), очень низкими значениями рН, при которых протоны пептида замещаются Pd(II) или Pt(II) (свидетельствуя о жадности, с которой оба металла связывают азотсодержащие доноры), и характерным изменением окраски от голубой через фиолетовую к розовой («биуретовая реакция»), когда пептиды титруют щелочами в присутствии Cu(II).

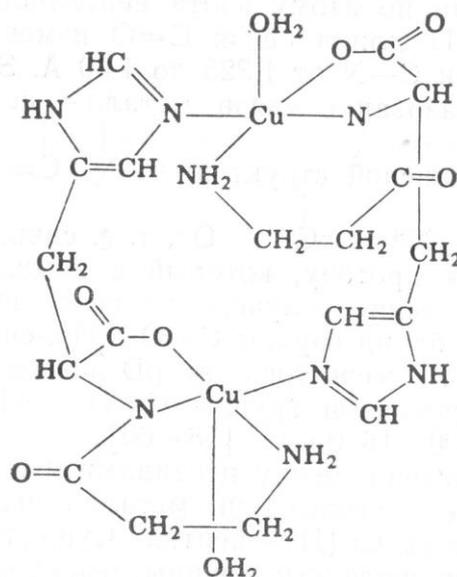
Пептидные комплексы Cu(II) и Ni(II) исследованы особенно большим числом экспериментальных методов, так как они в одно и то же время термодинамически относительно устойчивы и кинетически лабильны. В системах Cu(II)—пептид и Ni(II)—пептид равновесия устанавливаются достаточно быстро [особенно в случае Cu(II)], что позволяет для определения их термодинамических параметров успешно применять метод потенциометрического титрования и калориметрический метод. Кинетика реакции была исследована методом остановленной струи и релаксационным методом.

9.5. Имидазольные атомы азота

Боковые цепи, содержащие остатки гистидина, являются важными группами, связывающими металл как в природных металло-протеинах, например карбоксипептидазах, миоглобине и гемоглобине, так и в комплексах металла с белком, полученных в лаборатории. При таких взаимодействиях металлов с белками функциональные группы, присоединенные к металлу, в большинстве случаев принадлежат аминокислотным остаткам, которые не находятся по соседству друг с другом в белковой цепи. Следовательно, остатки гистидина являются типичными группами, не образующими хелатов.

9.5.1. Взаимодействия металл-имидазол без образования хелатов

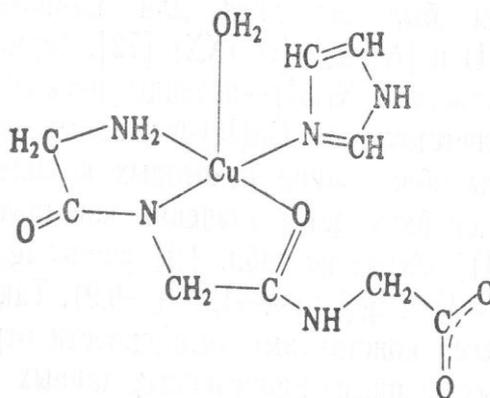
Моделирование такого взаимодействия металлов с белками более простыми системами затруднено из-за того, что гистидин и гистидилпептиды очень склонны действовать как хелатирующие агенты. Единственным комплексом, в котором, как было показано имидазольная боковая цепь ведет себя не как хелат, является $Cu(\beta-Ala-L-His) \cdot 2H_2O$ («медный карнозин», XVIII).



XVIII

Особенно интересно в этом комплексе то, что Си (II) связывается с атомом азота имидазольного кольца в положении 3 (как в метилмиоглобине кашалота, в то время как в хелатах, образуемых гистидином и гистидилпептидами, всегда участвует атом азота в положении 1 имидазола. Еще не доказано, что структура, обнаруженная в кристаллическом состоянии, сохраняется в растворе, но такое предположение удовлетворительно объясняет данные ранее выполненного потенциометрического титрования. Существование димерных частиц было доказано по уширению линий в спектрах ЭПР замороженных растворов комплекса независимо от какой-либо структурной модели.

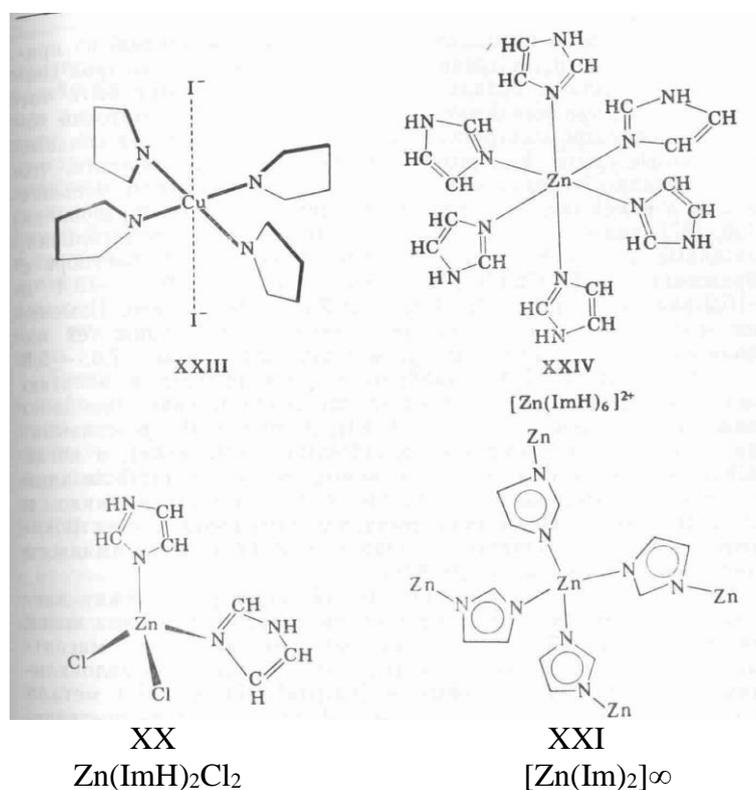
Одним из средств, которое было использовано для того, чтобы нарушить склонность гистидина к хелатообразованию, было приготовление смешанно-лигандных комплексов, в которых содержащие гистидин боковые цепи смоделированы молекулами имидазола. Существование смешанного комплекса такого типа в растворе при pH от 5,8 до 7 впервые было доказано тем, что скорость катализируемого имидазолом гидролиза π -нитрофенилацетата понижается в присутствии Си (II) и глицилглицина. Смешанные комплексы имидазола и глицина, глицилглицина или диглицил-глицина с Cu(II), Ni(II) и Cd(II) были последовательно выделены и охарактеризованы и кристаллическая структура некоторых из них была определена. Примером может служить $[\text{Cu}(\text{H}_1\text{Gly-Gly-Gly})(\text{ImH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (XIX).



XIX

Наконец, имеется много спектроскопических и магнитных данных, относящихся к комплексам, которые содержат только имидазол и не содержат аминокислотных или пептидных лигандов. Четыре комплекса такого типа, структура которых была определена, приведены ниже: это $[\text{Cu}(\text{ImH})_4] \text{I}_2$ (катионный), $[\text{Zn}(\text{ImH})_6]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (катионный), $[\text{Zn}(\text{ImH})_2]\text{Cl}_2$ (молекулярный комплекс, образованный водородными связями) и $[\text{Zn}(\text{Im})_2]$ (полимерный) (XX, XXI, XXIII, XXIV).

Наиболее полезной информацией, полученной из структурного исследования модельных соединений — смешанно-лигандных и чисто имидазольных комплексов, а также хелатов с гистидином,— было обнаружение гибкости имидазольной группы как лиганда. Связь металл — имидазольный азот отклонена на 30° от плоскости имидазола, как и в $[\text{Cd}(\text{L-His})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, и угол $\text{M} - \text{N}$ (имидазольный) — C при донорном атоме лежит в интервале $121-131^\circ$. Анализом структуры $[\text{Cu}(\text{H}_1\text{Gly-Gly})(\text{ImH})(\text{OH}_2)] \cdot 1 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}(\text{H}_1\text{Gly-Gly-Gly})(\text{ImH})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XIX) получены доказательства, что стерически незатрудненные имидазольные кольца стремятся быть копланарными со связью $\text{M} - \text{N}$ (имидазольный) и тремя другими связями металл—лиганд (и, следовательно, в случае Cu перпендикулярными к единственной занятой d_z^2 -орбитали).



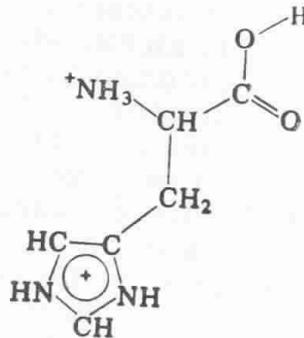
Два имидазольных кольца, занимающих смежные координационные положения в октаэдрическом или квадратно-плоскостном комплексе, соприкасались бы одно с другим, если бы они были копланарны, поэтому кольца так повернуты относительно связи $\text{M} - \text{N}$ (имидазольный), чтобы между ними не было контакта. В целом вращение вокруг связи $\text{M} - \text{N}$ (имидазольный), по-видимому, определяется не электронными факторами, а стерическими требованиями остатка гистидина, находящегося в состоянии покоя, которые возникают за счет контактов между имидазольными группами и соседними лигандами, а также за счет связывания водородными связями свободного (пиррольного) атома азота имидазола.

9.5.2. Хелатообразование с гистидином

Частично протонированная форма лиганда $\text{H}_2\text{His}^{2+}$ представлена формулой XXV. Константы кислотной диссоциации для ряда



равны $\text{p}K_{\text{COOH}} = 1,8$, $\text{p}K_{\text{имидазолий}} = 6,0$, $\text{p}K_{\text{NH}_3^+} = 9,1$ и $\text{p}K_{\text{имидазол}} = 14$. Очень соблазнительно допустить, что последовательность, в которой удаляются протоны при титровании, соответствует порядку, в котором потенциально донорные атомы используются для связывания металла по мере повышения pH. Согласно этой последовательности, при комплексообразовании металлов с гистидином Должны быть такие стадии: (1) монодентатная координация по карбоксильному кислороду при низких значениях pH; (2) связывание металла имидазольным атомом азота, приводящее к образованию семичленного хелатного кольца; (3) связывание по атому азота аминогруппы, делающее гистидин трехдентатным лигандом, и возможно, (4) диссоциация второго протона из имидазольной группы.



XXV, $\text{H}_3\text{His}^{2+}$

Опубликованные данные о кристаллической структуре комплексов металлов с гистидином не проливают свет на порядок диссоциации протонов и порядок реакций связывания металлов. За одним исключением (см. ниже), все они относятся к области pH, в которой гистидин ведет себя как трехдентатный хелатирующий агент [стадия (3)]. Комплексы Co(II) и Ni(II) с гистидином, как и ожидали, являются октаэдрическими. Комплекс Zn(II) имеет тетраэдрическую структуру с сильными связями Zn—N (аминный) и Zn—N (имидазольный); имеются еще более слабые связи Zn—O (карбоксильный) в направлении от двух граней тетраэдра.

9.6. Сульфгидрильные атомы серы

Металлы, которые явно предпочитают серосодержащие доноры (по сравнению с кислородсодержащими), занимают треугольник в центре периодической таблицы и относятся к «классу (δ)». Они характеризуются способностью образовывать не только сильные σ -связи с легко поляризуемыми лигандами, но также и π -связи посредством обратного переноса электронов с d_{π} -орбиталей металла на d_{π} - или p_{π} -орбитали лиганда. Даны три объяснения этой способности серосодержащих лигандов.

1. Электроотрицательность серы низкая (гораздо ниже, чем брома, и примерно равна электроотрицательности углерода), а ее поляризуемость высокая. Атом серы сильно поляризуется в поле маленького иона металла с высокой плотностью заряда, даже если ион металла имеет конфигурацию d^{10} [Cu(I) , Ag(I) , Hg(II)].

2. Расчеты показали, что для ионов с конфигурацией d^{10} ни поляризуемость, ни теплота образования простой ковалентной связи не могут объяснить даже порядков устойчивости сравниваемых связей металл—О и металл—S. Поэтому пришли к заключению о существовании $d_{\pi}-d_{\pi}$ -связи металл \rightarrow лиганд, хотя следует признать, что в настоящее время еще нет прямых доказательств этого.

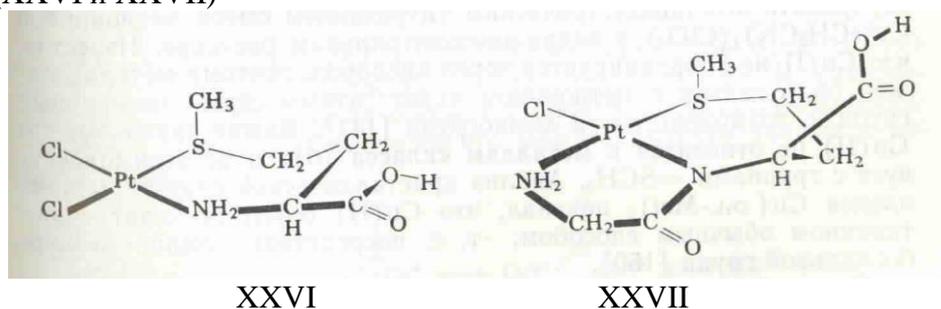
3. Возможно, в случае связей с низкоспиновыми ионами с конфигурацией d^8 [Pd(II), Pt(II), Au(III)] такая дополнительная стабилизация вызвана увеличением ЭСКП. Этот вопрос окончательно еще не решен, так как серусодержащие лиганды, по-видимому, должны находиться в различных местах спектрохимической серии. Некоторые занимают место ближе к более низким значениям спектрохимического параметра вблизи иона Br, другие, например тиоэфиры, занимают положения с промежуточными и высокими значениями спектрохимического параметра.

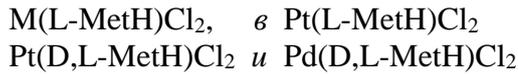
Хорошо известно особое родство цистеинильных боковых цепей к Ag(I) и Hg(II); это свойство широко использовалось для приготовления производных белков с тяжелыми атомами. Устойчивость $[\text{Ag}(\text{H}_{-1}\text{Cys})_2]^{3-}$ примерно такая же, как устойчивость $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. В растворах с низкими значениями pH доминируют частицы $[\text{Ag}(\text{HCys})_2]^+$ и комплексообразование в этой системе заметно даже при pH 1,3. Однако связывание металлов ионизированными тиоловыми группами боковых цепей цистеина не ограничивается ионами металлов «класса (б)». Константы образования цистеинатных комплексов Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Pb(II) значительно выше, чем константы образования глицинатных и гистидинатных комплексов тех же металлов. Многие другие свойства подтверждают, что повышенные устойчивости во всех случаях сопровождаются связыванием металла с серой.

9.7. Тиоэфирные атомы серы

Предыдущее обсуждение поведения тиоловых ($-\text{S}-$) групп также в значительной степени применимо к тиоэфирным группам ($-\text{SR}$). Тиоэфирные атомы серы обладают меньшей поляризуемостью и являются более слабыми донорами, чем сульфгидрильные атомы серы, но они имеют меньше неспаренных электронов и, следовательно, должны быть лучшими акцепторами d_{π} -электронов. С боковой цепью метионина $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ связывается только небольшая группа ионов [«класса (б)»] с конфигурациями d^8 и d^{10} : Pd(II), Pt(II), Ag(I), Cu(I) и Hg(II).

Связывание Pt(II) боковой цепью метионина было доказано анализом кристаллической структуры нескольких производных белков, а $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}]^{2-}$ была предложена как специфическая метка на наружные остатки метионина. Кроме того, известны четыре комплекса с метионином, анализ кристаллической структуры которых подтверждает, что и Pd(II) и Pt(II) координированы группами $-\text{SCH}_3$ (как и было предсказано на основании их химических свойств и ИК-спектров). Шестичленные хелатные кольца между атомами азота аминокетонных групп и серы тиоэфирных групп встречаются в $\text{Pd}(\text{D,L-MetH})\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{D,L-MetH})\text{Cl}_2$ и $\text{Pt}(\text{L-MetH})\text{Cl}_2$ и между атомами пептидного азота и серы тиоэфирных групп в $[\text{Pt}(\text{Gly-L-Met})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (XXVI и XXVII)



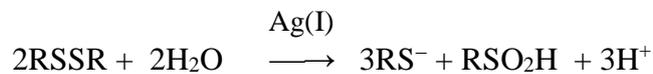


Все четыре комплекса получены при низких значениях pH. Эти комплексы являются примерами координации через аминогруппы (а в XXXIX — через пептидные), в то время когда карбоксильные группы лигандов еще протонированы (разд. 1.2). О координации Pd(II) метионином через донорные атомы азота и серы при более высоких значениях pH заключили на основании высокого молярного коэффициента поглощения Pd(Met)₂ в ультрафиолетовой области (ϵ 2220 при $\lambda_{\text{макс}}$ 315 нм).

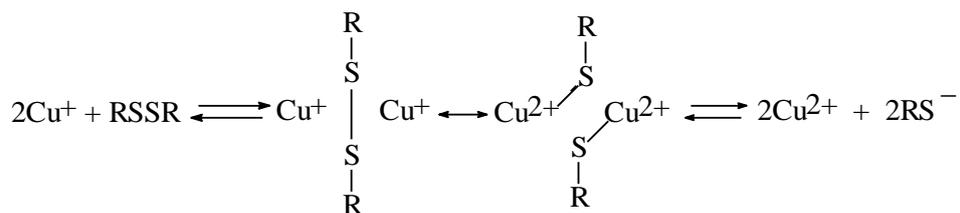
В каждой из этих метионильных боковых цепей связывающие металл донорные атомы серы занимают вершину тригональной пирамиды, в углах основания которой находятся атомы углерода метиленовой и метильной групп и атом Pt. Координация, таким образом, создает новый хиральный (асимметрический) центр при тиоэфирном атоме серы. Оба хиральных центра обнаружены в кристаллической структуре хелатов Pt(II)—метионин: например, в кристаллах Pt(L-MetH)Cl₂ имеются два кристаллографически независимых комплекса, в которых донорные атомы серы противоположны в оптическом отношении. Это согласуется с наличием двух альтернативных мест связывания [PtCl₄]²⁻ остатками метионина в цитохроме *c* по одному с каждой стороны от атома серы.

9.8. Мостиковые (дисульфидные) атомы серы

Мостики — S—S— цистина в одно и то же время являются важным структурным звеном белков и очень реакционноспособным центром для связывания некоторых металлов. Ag(I) в водном растворе вызывает диспропорционирование, в результате которого образуются цистеин [стабилизированный в виде комплекса с Ag(I)] и сульфидиновая кислота:



Cu(I) связывается цистином, а Cu(II) —нет. Комплекс может содержать Cu в неопределенной степени окисления. К равновесию можно приблизиться с обеих сторон и в присутствии специфических для Cu(II) лигандов его можно сдвинуть дальше к цистеину.



Это объясняет, почему восстановление цистеином Cu(II) в Cu(I) ингибируется в присутствии гистидина [специфического лиганда для Cu(II)]. Фиолетово-черный стабилизируется в растворе. Его окраска, несомненно, обусловлена переносом заряда, как показано центральными формулами в приведенном выше уравнении.

9.9. Значение комплексных соединений

Строение и свойства комплексов, которые обеспечивают работоспособность биоактивных соединений, изучаются новым направлением химии – **бионеорганической химией**. За последние два-три десятилетия исследовано очень много ферментов, соединений типа хлорофилла и гемоглобина, различных комплексов, осуществляющих в клетке перенос электронов, протонов, фосфатных и других групп. Установлено, что при очень небольших содержаниях лабильное соединения металлов исключительно важны для жизнедеятельности клетки, растительных и животных организмов, в частности для передачи наследственной информации и деятельности нервной системы.

Одновременно развивается направление, ставящее своей целью изучение роли комплексов в минеральном питании растений. Доказано, что фиксация атмосферного азота, ассимиляция растениями углекислого газа, усвоение микроэлементов происходят с участием комплексообразования.

Каждый из этих вопросов сложен и требует еще многочисленных и длительных исследований. В учебнике будут коротко рассмотрены наиболее важные процессы образования биологически активных комплексов при изучении химии элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шусторович Е.М.** Химическая связь в координационных соединениях. – М. Знание. 1975.
2. **Яцимирский К.В.** Введение в бионеорганическую химию. Киев. Наукова Думка. 1976.
3. **Эйхгорн Г.** Неорганическая биохимия. – М. Мир. Т. 1. 1978. 711 с.
4. **Кукушкин Ю.Н.** Химия комплексных соединений. – М. Высшая школа. 1985.
5. **Хьюи Дж.** Неорганическая химия. – М.: Химия, 1987. 696 с.
6. **Ленский А.С.** Введению в бионеорганическую и биофизическую химию. – М. Высшая школа. 1989. 256 с.
7. **Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л.** Задачи по неорганической химии. – М.: Высшая школа. 1990. 319 с.
8. **Князев Д.А., Смартыгин С.Н.** Неорганическая химия. – М. Высшая школа. 1990. 430 с.
9. **Лидин Р. А., Аликберова Л. Ю., Логинова Г. П.** Неорганическая химия в вопросах. – М.: Химия, 1991. 256 с.
10. **Степин Б. Д., Цветков А. А.** Неорганическая химия. – М.: Высшая школа. 1994. 608 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

ТЕРМИНОЛОГИЯ ХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Адденд – устаревшее название лиганда.

Аддукт – соединение неизвестного строения, например $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$, образуется в результате реакции присоединения

Аквакатионы – комплексные катионы, в которых лигандами служат молекулы воды, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Аквакомплекс – комплексные соединения, содержащие аквакатионы и простые анионы, например: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

Амбидентатный лиганд – лиганд, который может быть связан с комплексообразователем через разные атомы, входящие в его состав. Например, тиоцианатный лиганд NCS^- может присоединяться к центральному атому комплекса через атом азота и через атом серы

Аммиакаты(аммины) – комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов молекулы аммиака

Анионгалогенаты – комплексные соединения, содержащие анион, в котором комплексообразователь и лиганды – галогены, например, $\text{Cs}[\text{ICl}_4]$

Ацидокомплексы – комплексные соединения, в которых лигандами служат анионы кислот, например $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$

Внешняя сфера комплексного соединения – ионы и (или) молекулы, не находящиеся в непосредственной химической связи с комплексообразователем, но нейтрализующие заряд комплексного иона (внутренней сферы)

Внутренняя (координационная) сфера комплексного соединения – совокупность комплексообразователя и непосредственно с ним связанных лигандов

Внутрикомплексные соединения – устаревшее название циклических соединений или хелатов

Высокоспиновая электронная конфигурация – электронная конфигурация с максимально возможным числом неспаренных электронов на атомных или молекулярных орбиталях

Гидридные комплексы – комплексные соединения, в которых лигандами служат гидридные анионы, например, $\text{Li}[\text{AlH}_4]$

Гидроксокомплексы – комплексные соединения, в которых лигандами служат гидроксид-ионы, например, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$

Дентатность лигандов – число ковалентных связей, образуемых лигандом с комплексообразователем

Изомерия – существование соединений, одинаковых по составу и молярной массе, но различающихся строением, а следовательно, и свойствами

Изомерия геометрическая – вид внутрисферной изомерии, связанный с различным (например, *цис*- или *транс*-) расположением лигандов во внутренней сфере комплекса

Изомерия ионная – вид изомерии, связанный с различным распределением лигандов между внешней и внутренней сферой

Изомерия оптическая – вид внутрисферной изомерии, связанный с различным расположением лигандов во внутренней сфере комплекса, приводящим к появлению оптических изомеров (энантиомеров)

Карбонильные комплексы – комплексы, в которых функции лиганда выполняет карбонил – монооксид углерода, например, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

Катионгалогены – комплексные соединения, содержащие катион, в котором комплексообразователь и лиганды – галогены, например, $[\text{BrF}_2][\text{AsF}_6]$

Кластеры – многоядерные комплексные соединения, в которых атомы комплексообразователя связаны друг с другом непосредственно

Комплексообразователь (центральный атом) – атом, условный ион или молекула, координирующие лиганды и непосредственно с ними связанный

Комплекс внешнеорбитальный – такой комплекс, связи в котором образуются при участии *ns*-, *np*- и *nd*-орбиталей комплексообразователя

Комплекс внутриорбитальный – такой комплекс, связи в котором образуются при участии *ns*-, *np*- и $(n-1)d$ -орбиталей комплексообразователя

Константа образования (устойчивости) ступенчатая K_i – константа равновесия реакции образования комплекса на какой-либо *i*-ой ступени комплексообразования, с присоединением одного очередного иона (молекулы) лиганда

Константа образования (устойчивости) общая β_i – константа равновесия реакции образования комплекса в случае присоединения данного числа лигандов к комплексообразователю

Координационное соединение – комплексное соединение

Координационная связь – химическая связь между комплексообразователем и лигандами

Координационное число – число химических связей комплексообразователя с лигандами

Лиганды – ионы и молекулы, непосредственно связанные с комплексообразователем во внутренней сфере комплекса

Лиганд бидентатный (тридентатный, полидентатный) – лиганд, образующий две (три, несколько) связей с комплексообразователем

Металлоцены - комплексы металлов, в которых лигандами служат циклопентадиенильные ионы, например, $[M(C_5H_5)_2]$

Многоядерные комплексы – комплексы, содержащие во внутренней сфере два и более комплексообразователя

Мостиковые лиганды – лиганды, связывающие между собой два комплексообразователя во внутренней сфере

Низкоспиновая электронная конфигурация – электронная конфигурация с максимально возможным числом спаренных электронов на атомных или молекулярных орбиталях

Параметр расщепления – разность энергии подуровней, получаемых при расщеплении *d*-подуровня в поле лигандов

Рацемат – смесь эквимольных количеств оптических изомеров, не обладающая оптической активностью

Спектрохимический ряд лигандов – последовательность лигандов, расположенных по росту их влияния на параметр расщепления

Хелаты (циклические соединения) – комплексные соединения с полидентатными лигандами, образующими в структуре циклы – замкнутые группировки атомов, включающие комплексообразователь

Хелат-эффект – повышение устойчивости комплексов при образовании в их структуре циклических фрагментов, включающих комплексообразователь

Энантиомеры - оптические изомеры, способные вращать плоскость поляризации света в противоположные направления

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.

ОБЩИЕ КОНСТАНТЫ ОБРАЗОВАНИЯ β_i НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОВ (ВОДНЫЙ РАСТВОР, 25 °С)

Комплекс	β_i
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}$	$7,1 \cdot 10^{19}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,6 \cdot 10^7$
$[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-}$	$2,9 \cdot 10^{13}$
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{-}$	$3,2 \cdot 10^{32}$
$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2,6 \cdot 10^{18}$
$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$	$1,8 \cdot 10^9$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,4 \cdot 10^5$
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{64}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^4$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$1,6 \cdot 10^{35}$
$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$	$2,6 \cdot 10^{14}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{-}$	$1,0 \cdot 10^{24}$
$[\text{CuCl}_2]^{-}$	$3,5 \cdot 10^5$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	$7,2 \cdot 10^{10}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,9 \cdot 10^{12}$
$[\text{Cu}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-}$	$1,7 \cdot 10^{12}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$7,9 \cdot 10^{36}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$7,9 \cdot 10^{43}$
$[\text{FeF}_4]^{-}$	$5,5 \cdot 10^{15}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NCS})_3]$	$4,3 \cdot 10^4$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HPO}_4)]^+$	$7,8 \cdot 10^{10}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4]^{-}$	$1,4 \cdot 10^9$
$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$1,7 \cdot 10^3$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$6,8 \cdot 10^{29}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,0 \cdot 10^8$
$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^{-}$	$8,3 \cdot 10^{13}$
$[\text{Sn}(\text{OH})_3]^{-}$	$8,5 \cdot 10^{11}$
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{63}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4,2 \cdot 10^8$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$4,3 \cdot 10^{16}$

ПРИЛОЖЕНИЕ 3.

ОБЩИЕ КОНСТАНТЫ ОБРАЗОВАНИЯ V_N НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОВ (ВОДНЫЙ РАСТВОР, 25 °С)

M	n	b_n
<i>Лиганд Br⁻</i>		
Ag ^I	2	$2,2 \cdot 10^7$
Au ^I	2	$2,9 \cdot 10^{12}$
Au ^{III}	4	$3,2 \cdot 10^{31}$
Cu ^I	2	$8,3 \cdot 10^5$
Hg ^{II}	4	$1,0 \cdot 10^{20}$
Pb ^{II}	3	$2,0 \cdot 10^3$
	4	$1,0 \cdot 10^3$
Pd ^{II}	4	$1,3 \cdot 10^{13}$
Pt ^{II}	4	$3,2 \cdot 10^{20}$
Sn ^{II}	3	$1,4 \cdot 10^2$
	4	$4,6 \cdot 10^1$
<i>Лиганд CH₃COO⁻</i>		
Ag ^I	2	$4,4 \cdot 10^0$
In ^{III}	6	$2,0 \cdot 10^{10}$
Pb ^{II}	1	$4,8 \cdot 10^2$
	2	$1,2 \cdot 10^4$
	3	$3,0 \cdot 10^6$
	4	$3,8 \cdot 10^8$
<i>Лиганд NH₂C₂H₄NH₂ (en)</i>		
Ag ^I	2	$6,9 \cdot 10^7$
Cd ^{II}	3	$1,9 \cdot 10^{12}$
Co ^{II}	3	$6,6 \cdot 10^{13}$
Co ^{III}	3	$4,9 \cdot 10^{48}$
Cu ^I	2	$6,3 \cdot 10^{10}$
Cu ^{II}	2	$1,3 \cdot 10^{20}$
Fe ^{II}	3	$5,0 \cdot 10^9$
Mn ^{II}	3	$4,7 \cdot 10^5$
Ni ^{II}	3	$1,3 \cdot 10^{19}$
<i>Лиганд C₅H₅N (py)</i>		
Ag ^I	2	$1,3 \cdot 10^4$
Cd ^{II}	4	$3,1 \cdot 10^2$
Cu ^I	4	$5,0 \cdot 10^8$
Cu ^{II}	4	$3,5 \cdot 10^6$
Fe ^{II}	4	$5,0 \cdot 10^6$
Hg ^{II}	3	$2,5 \cdot 10^{10}$
Zn ^{II}	4	$8,5 \cdot 10^1$
<i>Лиганд CN⁻</i>		
Ag ^I	2	$7,1 \cdot 10^{19}$
Au ^I	2	$2,0 \cdot 10^{38}$
Au ^{III}	4	$1,0 \cdot 10^{56}$
Cd ^{II}	4	$1,3 \cdot 10^{17}$
Co ^{II}	6	$1,2 \cdot 10^{19}$

Co ^{III}	6	$1,0 \cdot 10^{64}$
Cu ^I	2	$1,0 \cdot 10^{24}$
Fe ^{II}	6	$7,9 \cdot 10^{36}$
Fe ^{III}	6	$7,9 \cdot 10^{43}$
Hg ^{II}	4	$9,3 \cdot 10^{38}$
Ni ^{II}	4	$1,0 \cdot 10^{31}$
Zn ^{II}	4	$4,2 \cdot 10^{19}$
<i>Лиганд CO₃²⁻</i>		
Cd ^{II}	3	$1,7 \cdot 10^6$
Cu ^{II}	2	$1,5 \cdot 10^{10}$
La ^{III}	1	$5,3 \cdot 10^7$
Pb ^{II}	2	$1,6 \cdot 10^8$
<i>Лиганд C₂O₄²⁻</i>		
Al ^{III}	3	$2,0 \cdot 10^{16}$
Be ^{II}	2	$8,1 \cdot 10^5$
Ce ^{III}	3	$2,0 \cdot 10^{11}$
Co ^{II}	3	$5,0 \cdot 10^9$
Cu ^{II}	2	$2,0 \cdot 10^{10}$
Fe ^{II}	3	$1,7 \cdot 10^5$
Fe ^{III}	3	$1,6 \cdot 10^{20}$
La ^{III}	3	$2,0 \cdot 10^{10}$
Mn ^{II}	3	$2,6 \cdot 10^{19}$
Ni ^{II}	3	$1,0 \cdot 10^{14}$
Pb ^{II}	4	$3,5 \cdot 10^6$
<i>Лиганд Cl⁻</i>		
Ag ^I	2	$1,8 \cdot 10^5$
Au ^I	2	$6,2 \cdot 10^{11}$
Au ^{III}	4	$2,0 \cdot 10^{21}$
Cd ^{II}	4	$7,9 \cdot 10^2$
Cu ^I	2	$3,5 \cdot 10^5$
Fe ^{III}	4	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Hg ^{II}	4	$1,7 \cdot 10^{15}$
Ir ^{III}	6	$1,0 \cdot 10^{14}$
Pb ^{II}	4	$7,1 \cdot 10^1$
Pd ^{II}	4	$1,3 \cdot 10^{15}$
Sn ^{II}	3	$2,8 \cdot 10^2$
Sn ^{IV}	6	$6,6 \cdot 10^0$
Zn ^{II}	4	$3,0 \cdot 10^{-2}$
<i>Лиганд F⁻</i>		
Al ^{III}	6	$6,8 \cdot 10^{20}$
Be ^{II}	4	$9,3 \cdot 10^{14}$
Fe ^{III}	4	$5,5 \cdot 10^{15}$
Ge ^{IV}	6	$3,7 \cdot 10^{25}$
H ^I	2	$5,9 \cdot 10^3$
Pb ^{II}	3	$2,6 \cdot 10^3$
Sc ^{III}	4	$1,5 \cdot 10^{20}$
Sn ^{II}	3	$1,0 \cdot 10^{10}$

<i>Лиганд HS⁻</i>		
Ag ^I	2	$2,8 \cdot 10^{18}$
Cd ^I	4	$7,3 \cdot 10^{20}$
Fe ^{II}	3	$9,3 \cdot 10^{10}$
Pb ^{II}	3	$3,3 \cdot 10^{16}$
Zn ^{II}	3	$1,3 \cdot 10^{16}$
<i>Лиганд I⁻</i>		
Ag ^I	2	$5,5 \cdot 10^{11}$
	3	$4,8 \cdot 10^{13}$
Bi ^{III}	4	$8,9 \cdot 10^{14}$
Cd ^{II}	4	$2,6 \cdot 10^5$
Cu ^I	2	$5,8 \cdot 10^8$
Hg ^{II}	4	$6,8 \cdot 10^{29}$
Pb ^{II}	4	$8,3 \cdot 10^3$
Pd ^{II}	4	$1,3 \cdot 10^{15}$
Zn ^{II}	4	$3,1 \cdot 10^{-1}$
<i>Лиганд NCS⁻</i>		
Ag ^I	2	$1,7 \cdot 10^8$
Au ^I	2	$1,0 \cdot 10^{23}$
Au ^{III}	4	$1,0 \cdot 10^{42}$
Cd ^{II}	4	$8,1 \cdot 10^2$
Co ^{II}	4	$2,0 \cdot 10^2$
Cr ^{III}	6	$6,3 \cdot 10^3$
Cu ^I	2	$1,3 \cdot 10^{12}$
Cu ^{II}	4	$3,3 \cdot 10^6$
Fe ^{II}	4	$3,4 \cdot 10^4$
Fe ^{III}	6	$1,7 \cdot 10^3$
Hg ^{II}	4	$1,6 \cdot 10^{21}$
Zn ^{II}	4	$5,0 \cdot 10^3$
<i>Лиганд NH₃</i>		
Ag ^I	2	$1,6 \cdot 10^7$
Au ^I	2	$1,0 \cdot 10^{27}$
Au ^{III}	4	$1,0 \cdot 10^{30}$
Cd ^{II}	4	$2,3 \cdot 10^7$
Co ^{II}	5	$1,4 \cdot 10^5$
	6	$2,5 \cdot 10^4$
Co ^{III}	5	$6,3 \cdot 10^{30}$
	6	$1,6 \cdot 10^{35}$
Cu ^I	2	$7,2 \cdot 10^{10}$
Cu ^{II}	4	$7,9 \cdot 10^{12}$
Co ^{II}	4	$2,0 \cdot 10^2$
Hg ^{II}	4	$3,0 \cdot 10^7$
Ni ^{II}	5	$7,8 \cdot 10^7$
	6	$2,0 \cdot 10^8$
Tl ^{III}	4	$1,0 \cdot 10^{13}$
Zn ^{II}	4	$4,2 \cdot 10^8$

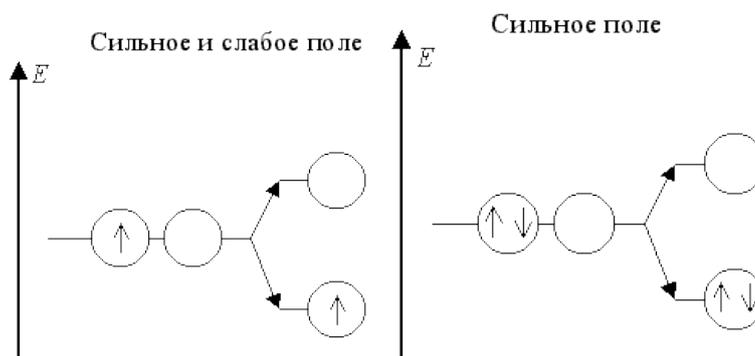
<i>Лиганд N₂H₄</i>		
Cd ^{II}	4	7,8 · 10 ³
Ni ^{II}	1	5,8 · 10 ²
	2	1,6 · 10 ⁵
	3	2,2 · 10 ⁷
	4	1,6 · 10 ⁹
	5	5,6 · 10 ¹⁰
	6	9,8 · 10 ¹¹
Zn ^{II}	4	7,6 · 10 ³
<i>Лиганд NO₂⁻</i>		
Ag ^I	2	6,8 · 10 ²
Cd ^{II}	3	6,5 · 10 ³
	4	1,3 · 10 ³
Hg ^{II}	4	3,5 · 10 ¹³
<i>Лиганд OH⁻</i>		
Ag ^I	2	9,8 · 10 ²
Al ^{III}	4	3,2 · 10 ³²
Be ^{III}	4	2,6 · 10 ¹⁸
Cd ^{II}	4	1,8 · 10 ⁹
Cr ^{III}	4	9,3 · 10 ²⁷
	5	1,6 · 10 ²¹
	6	2,6 · 10 ¹⁴
Cu ^{II}	4	7,8 · 10 ¹⁵
Ga ^{III}	6	2,0 · 10 ⁴⁰
Pb ^{II}	3	8,3 · 10 ¹³
Pt ^{II}	4	4,7 · 10 ²²
Sn ^{III}	3	8,5 · 10 ¹¹
Sn ^{IV}	6	1,0 · 10 ⁶³
Zn ^{II}	4	4,3 · 10 ¹⁶
<i>Лиганд P₂O₇⁴⁻</i>		
Cu ^I	2	5,2 · 10 ²⁶
Cu ^{II}	2	2,8 · 10 ¹²
Fe ^{III}	2	3,6 · 10 ⁵
Ni ^{II}	2	1,6 · 10 ⁷
Pb ^{II}	2	2,5 · 10 ⁹
Sn ^{II}	2	2,5 · 10 ¹⁶
Zn ^{II}	2	1,0 · 10 ¹¹
<i>Лиганд SO₃²⁻</i>		
Ag ^I	1	4,0 · 10 ⁵
	2	4,8 · 10 ⁸
	3	1,0 · 10 ⁹
Cd ^{II}	2	1,6 · 10 ⁴
Cu ^{II}	1	7,1 · 10 ⁷
	2	5,0 · 10 ⁸
	3	2,3 · 10 ⁹
Hg ^{II}	2	1,2 · 10 ²⁴

<i>Лиганд SO₃S²⁻</i>		
Ag ^I	2	$2,9 \cdot 10^{13}$
Cd ^{II}	2	$2,9 \cdot 10^6$
Cu ^I	2	$1,9 \cdot 10^{12}$
Cu ^{II}	2	$1,7 \cdot 10^{12}$
	3	$6,9 \cdot 10^{13}$
Hg ^{II}	2	$6,3 \cdot 10^{30}$
	3	$1,8 \cdot 10^{32}$
	4	$4,1 \cdot 10^{33}$
Pb ^{II}	2	$1,4 \cdot 10^5$
	3	$2,2 \cdot 10^6$
	4	$1,6 \cdot 10^7$
Zn ^{II}	2	$3,9 \cdot 10^4$

ПРИЛОЖЕНИЕ 4.

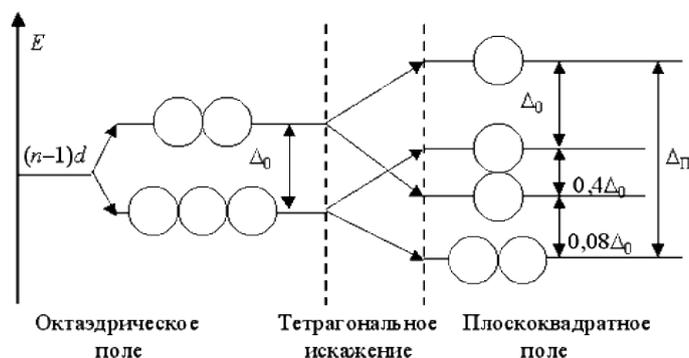
ЭФФЕКТ ЯНА - ТЕЛЛЕРА (ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ)

Теория кристаллического поля предсказывает, что когда в октаэдрическом поле лигандов на $d\gamma$ - подуровне центрального атома одна орбиталь занята неспаренным электроном или парой электронов, а вторая орбиталь свободна, то происходит **снятие энергетического вырождения** $d\gamma$ -подуровня (разделение дважды вырожденного дублета на два невырожденных синглета) - **эффект Яна - Теллера**. В **слабом** поле лигандов это имеет место для центральных атомов с конфигурацией $d\epsilon^3d\gamma^1$ и в **сильном** поле лигандов - для центральных атомов с конфигурациями $d\epsilon^6d\gamma^1$ и $d\epsilon^6d\gamma^2$:



Оставшаяся свободной $d\gamma$ -АО участвует в dsp^3d -гибридизации. Примерами октаэдрических частиц с такими центральными атомами в слабом поле являются комплексы $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, а в сильном поле $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_2)_6]^{4+}$ и $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NO}_2)_6]^{4+}$.

В геометрическом смысле эффект Яна - Теллера приводит к тетрагональному искажению октаэдрической формы комплексов $[\text{ML}_6]$ с dsp^3d -гибридизацией орбиталей центрального атома, т.е. чаще всего к удлинению двух осевых связей М - L и укорочению четырех экваториальных связей М - L (реже - наоборот). Большое **тетрагональное искажение** приводит к октаэдру, сильно вытянутому вдоль выбранной оси. Поэтому наблюдается почти полное исчезновение влияния двух осевых лигандов, и в гибридации прекращается участие одной np - и одной nd -АО. Формула гибридованных орбиталей уменьшается на pd , т.е. реализуется dsp^2 -гибридизация.

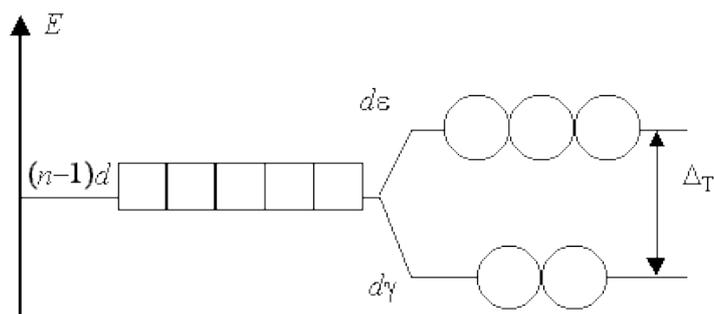


В этом случае **октаэдрический** комплекс $[\text{ML}_6]$ фактически превращается в **плоскоквадратный** $[\text{ML}_4]$. При этом снимается также вырождение $d\epsilon$ -подуровня. Поэтому, например, атом Ni^{II} в сильном поле лигандов часто образует не октаэдрические, а плоскоквадратные комплексы типа $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{2-}$, а для центральных атомов Pd^{II} и Pt^{II} все комплексы будут плоскоквадратными.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5.

ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ ЛИГАНДОВ (ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ)

Помимо октаэдрического, существует другое высокосимметричное и достаточно распространенное **тетраэдрическое** поле лигандов, где $(n-1)d$ -подуровень центрального атома с КЧ = 4 расщепляется иначе, чем в октаэдрическом поле. Очевидно, что сила поля четырех лигандов **меньше** силы поля октаэдрического поля, и **параметр расщепления тетраэдрическим полем** Δ_T всегда меньше, чем для октаэдрического поля (и составляет, по расчетным данным, $0,44\Delta_0$).



Для $3d$ -элементов с незаполненным $3d$ -подуровнем образование **тетраэдрических** комплексов происходит только в **слабом** поле лигандов; в **сильном** поле формируются **плоскоквадратные** комплексы (КЧ = 4).

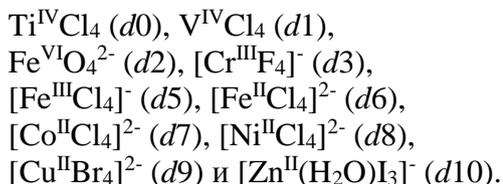
При конфигурации $3d^{10}$ всегда образуются **тетраэдрические** комплексы (проявление эффекта Яна - Теллера невозможно).

В зависимости от числа $3d$ -электронов осуществляются **различные типы тетраэдрической гибридизации**:

Электронная конфигурация	Тип гибридизации	Форма частиц
nd^1, nd^2	d^3s	Тетраэдрическая
nd^3	d^2sp	Плоскоквадратная
$nd^4, nd^5, nd^6, nd^7, nd^8, nd^9, nd^{10}$	sp^3	Тетраэдрическая

Например, в **тетраэдрических** комплексах с центральным атомом Fe^{III} (d^5) реализуется sp^3 -гибридизация; в ней участвуют $4s$ - и $4p$ -АО железа (поскольку все $3d$ -АО железа заняты неспаренными электронами - **поле лигандов слабое**).

Примерами **тетраэдрических** частиц с центральными атомами $3d$ -элементов являются:



СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КООРДИНАЦИОННОЙ ТЕОРИИ.....	6
1.1. Комплексообразователь.....	6
1.2. Лиганды.....	7
1.3. Дентатность лиганда.....	7
1.4. Координационное число.....	8
1.5. Внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения.....	9
1.6. Многоядерные комплексы.....	10
Вопросы к 1 главе. Координационная теория.....	11
ГЛАВА 2. НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	12
2.1. Названия лигандов.....	12
2.2. Порядок перечисления лигандов.....	13
2.3. Нейтральные комплексы.....	13
2.4. Комплексные катионы.....	13
2.5. Комплексные анионы.....	14
2.6. Мостиковые группы и многоядерные комплексы.....	14
2.7. Геометрические изомеры.....	15
Вопросы к 2 главе. Номенклатура комплексных соединений.....	15
ГЛАВА 3. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	18
3.1. Координационное число 2.....	18
3.2. Координационное число 3.....	18
3.3. Координационное число 4.....	19
3.4. Координационное число 5.....	20
3.5. Координационное число 6.....	21
3.6. Координационное число 7.....	22
3.7. Координационное число 8.....	22
3.8. Координационное число 9.....	23
3.9. Координационные числа больше 9.....	23
Вопросы к 3 главе. Строение комплексных соединений.....	24
ГЛАВА 4. ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	25
4.1. Изомерия лигандов.....	25
4.2. Геометрическая изомерия.....	25
4.3. Оптическая изомерия.....	27
4.4. Сольватная (гидратная) изомерия.....	28
4.5. Ионная изомерия.....	29
Вопросы к 4 главе. Изомерия комплексных соединений.....	29
ГЛАВА 5. УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРЕ.....	31
5.1. Комплексные соединения без внешней сферы.....	31
5.2. Отщепление ионов внешней сферы.....	31
5.3. Обратимая диссоциация комплексов.....	32
5.4. Ступенчатая и полная константы образования.....	32
5.5. Константы образования и прочность комплексов.....	33
5.6. Константы нестойкости.....	33
5.7. Примеры образования и разрушения комплексов.....	35
Вопросы к 5 главе. Устойчивость комплексных соединений в растворе.....	38

ГЛАВА 6. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	41
6.1. Теория валентных связей.....	41
6.2. Гибридизация орбиталей и структура комплексов.....	43
6.3. Теория кристаллического поля.....	46
6.4. Цветность комплексных соединений.....	52
Вопросы к 6 главе. Квантовомеханические теории строения комплексных соединений...	54
ГЛАВА 7. ТИПЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	56
7.1. Аквакомплексы.....	56
7.2. Гидроксикомплексы.....	57
7.3. Аммиакаты.....	57
7.4. Ацидокомплексы.....	58
7.5. Анионгалогенаты.....	60
7.6. Катионгалогены.....	60
7.7. Гидридные комплексы.....	61
7.8. Карбонильные комплексы.....	61
7.9. π -комплексы.....	63
7.10. Хелаты.....	63
7.11. Многоядерные комплексные соединения.....	64
Вопросы к 7 главе. Основные типы комплексных соединений.....	65
ГЛАВА 8. ЭЛЕМЕНТЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА: СПОСОБНОСТЬ К ОБРАЗОВАНИЮ КОМПЛЕКСОВ.....	67
8.1. Элементы s -секции.....	67
8.2. Элементы p -секции.....	67
8.3. Элементы d -секции.....	68
ГЛАВА 9. КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ И ПЕПТИДАМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ АМИНОКИСЛОТ И ПЕПТИДОВ КАК МЕТАЛЛ- СВЯЗЫВАЮЩИЕ ЦЕНТРЫ.....	69
9.1. Концевые аминокислотные группы.....	70
9.2. Концевые и находящиеся в боковых цепях карбоксильные группы.....	71
9.3. Атомы кислорода пептидных групп.....	73
9.4. Пептидные атомы азота.....	74
9.5. Имидазольные атомы азота.....	74
9.5.1. Взаимодействия металл-имидазол без образования хелатов.....	74
9.5.2. Хелатообразование с гистидином.....	77
9.6. Сульфгидрильные атомы серы.....	77
9.7. Тиоэфирные атомы серы.....	78
9.8. Мостиковые (дисульфидные) атомы серы.....	79
9.9. Значение комплексных соединений.....	80
Л И Т Е Р А Т У Р А.....	80
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Терминология химии комплексных соединений.....	81
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Общие константы образования β_i некоторых комплексов (водный раствор, 25 °С).....	83
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Общие константы образования b_n некоторых комплексов (водный раствор, 25 °С).....	84
ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Эффект Яна - Теллера (общие сведения).....	89
ПРИЛОЖЕНИЕ 5. Тетраэдрическое поле лигандов (общие сведения).....	9*0