

**Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
Ивановский государственный химико–технологический  
университет**

**С. Г. Пуховская, Н. А. Фомина**

## **КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

**Учебное пособие**

**Под редакцией А. Г. Захарова**

**Иваново 2011**

УДК 541.9

Координационные соединения : учебное пособие / С. Г. Пуховская, Н. А. Фомина; под ред. А. Г. Захарова; ФГБОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун.-т. Иваново, 2011. – 112 с.

В данном пособии рассматриваются основы координационной химии, природа химической связи в комплексных соединениях, их строение и реакционная способность, закономерности образования и устойчивость в растворах, методы исследования, применение в науке и технике. Пособие предназначено для студентов 1 курса нехимических специальностей.

Ил. – 20, табл. –6, библиогр.-12

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

#### **РЕЦЕНЗЕНТЫ:**

доктор химических наук, профессор Т. Н. Ломова (Институт химии растворов РАН),  
кафедра неорганической и аналитической химии ФГБОУ ВПО Ивановского государственного университета.

© ФГБОУ ВПО Ивановский государственный  
химико-технологический университет, 2011

# ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
<b>Введение</b>	5
<b>1. Координационные соединения. Основные понятия</b>	6
1.1. Координационные соединения и двойные соли	6
1.2. Исторические сведения о развитии химии координационных соединений	9
1.3. Координационная теория Вернера. Основные понятия координационной теории. Некоторые определения координационного соединения	11
1.4. Классификация координационных соединений	16
1.5. Номенклатура координационных соединений	20
1.6. Реакции синтеза координационных соединений	22
1.7. Синтезы некоторых координационных соединений	25
<b>2. Природа химической связи в координационных соединениях</b>	33
2.1. Электростатические представления	33
2.2. Метод валентных связей	36
2.3. Теория кристаллического поля	44
2.4. Теория поля лигандов	56
<b>3. Взаимное влияние координированных лигандов</b>	63
<b>4. Изомерия комплексных соединений</b>	65
4.1. Изомерия лигандов	65
4.2. Геометрическая изомерия	65
4.3. Оптическая изомерия	68
4.4. Сольватная (гидратная) изомерия	71
4.5. Ионная изомерия	72
<b>5. Комплексные соединения в растворах</b>	72
5.1. Диссоциация ионов внешней сферы	73
5.2. Обратимая диссоциация комплексов	75
5.3. Ступенчатая и полная константы образования	75
5.4. Константы образования и прочность комплексов	75
5.5. Константы нестойкости координационных соединений	76

5.6. Примеры образования и разрушения комплексных соединений	78
5.7. Хелатный эффект	82
<b>6. Элементы Периодической системы Д.И. Менделеева: способность к образованию комплексов</b>	<b>83</b>
6.1. Элементы главных подгрупп	85
6.2. Элементы побочных подгрупп	85
<b>7. Методы исследования строения координационных соединений</b>	<b>86</b>
7.1. Химический метод	87
7.2. Кондуктометрический метод	87
<b>8. Практическое применение координационных соединений</b>	<b>88</b>
<b>9. Решение типовых заданий по теме «Координационные соединения»</b>	<b>97</b>
<b>10 Контрольные вопросы</b>	<b>102</b>
<b>Список использованной литературы</b>	<b>110</b>
<b>Приложение</b>	<b>111</b>

## ВВЕДЕНИЕ

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

Л.А. Чугаев

Координационная химия – это самостоятельный раздел химии, имеющий множество научных направлений. Общим в этих направлениях является исследование свойств и образования координационных соединений.

Координационные (комплексные) соединения представляют собой обширный класс химических веществ, количество которых значительно превышает число обычных, "простых" неорганических соединений. Знание строения и свойств координационных соединений, закономерности их образования позволяют ориентироваться в вопросах природы химической связи, теории растворов, стереохимии неорганических веществ. Также велико практическое значение координационных соединений. Так, например, комплексы металлов входят в состав важнейших биологически активных и лекарственных веществ: гемоглобина (комплекс железа), хлорофилла (комплекс магния), инсулина (комплекс цинка), витамина В12 (комплекс кобальта), используются в ряде препаратов, применяемых при лечении онкологических заболеваний (комплексы платины). В органическом синтезе многие координационные соединения являются катализаторами или промежуточными продуктами (соединения ртути в реакции Кучерова, комплекс титана при полимеризации олефинов, соединения меди при окислении углеводов и т. д.). Катализаторы на основе координационных соединений переходных металлов в ряде случаев позволяют работать в значительно более мягких условиях, чем классические гетерогенные катализаторы. Часто они отличаются более высокой активностью и селективностью. Координационные соединения широко используют в качестве реактивов при качественном и количественном анализе в аналитической химии.

# 1. Координационные соединения. Основные понятия.

## 1.1. Координационные соединения и двойные соли.

В течение долгого времени химики сталкивались с очень интересными веществами, состав и строение которых им было трудно объяснить. Получение этих веществ напоминало получение двойных солей:



Разница заключается в том, что двойные соли растворяясь в воде, всегда распадаются на исходные вещества, например, в растворе  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  можно обнаружить ионы калия, алюминия, сульфат-ионы. Комплексные соли, наоборот, растворяясь в воде, дают новые катионы или анионы:



Были получены многочисленные продукты соединения солей и аммиака, которые были названы аммиакатами:

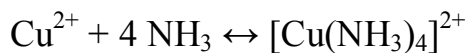


До конца XIX века комплексные (координационные) соединения оставались загадкой. Действительно, если имеются два соединения с насыщенными валентностями, то *зачем им между собой реагировать?*

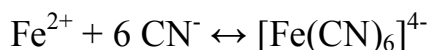
Образование комплексных соединений не может быть объяснено с точки зрения обычного учения о валентности. Их состав совершенно не согласуется с теми числами валентности, которые используются при составлении формул более простых «бинарных» соединений, то есть соединений, состоящих только из двух элементов.

В различных реакциях, протекающих в растворе, мы обнаруживаем участие неизменных группировок атомов, выступающих либо в виде ионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  и т.д.), либо в виде нейтральных молекул ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  и других). Эти неизменные группировки атомов способны к

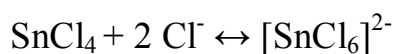
взаимодействию с ионами металлов или нейтральными молекулами с образованием более сложных частиц. Например, ион  $\text{Cu}^{2+}$  взаимодействует в растворе с молекулами  $\text{NH}_3$  по обратимой реакции с образованием сложного катиона:



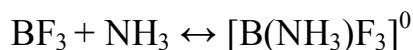
а ион  $\text{Fe}^{2+}$  легко присоединяет ионы  $\text{CN}^-$ , образуя сложный анион:



Молекула  $\text{SnCl}_4$  может присоединить два иона  $\text{Cl}^-$  и образовать сложный анион:

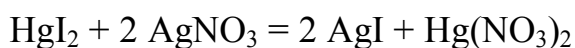


Две молекулы  $\text{BF}_3$  и  $\text{NH}_3$  могут взаимодействовать с образованием более сложной частицы:

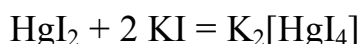


Можно привести множество других примеров подобного рода. Во всех случаях знак обратимости подчеркивает, что образование сложных частиц (ионов и молекул) не протекает до конца, в растворе всегда можно найти не только продукты реакции, но и исходные ионы и молекулы.

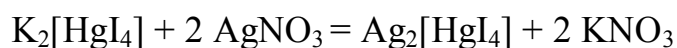
Образовавшиеся новые соединения приобретают новые свойства, отличные от свойств составляющих их простых соединений – например, совершенно иную окраску, растворимость и способность взаимодействовать с различными реагентами. Так, иодид ртути(II) взаимодействует в растворе с нитратом серебра с образованием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

Комплексные ионы образуют с ионами противоположного заряда комплексные соединения. Так, комплексный ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  образует с ионами  $\text{K}^+$  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  $\text{SO}_4^{2-}$  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.



## 1.2. Исторические сведения о развитии химии координационных соединений.

Считают, что первым координационным соединением, которое было синтезировано человеком, является берлинская лазурь. Она была получена Дисбахом в 1704 г. Дисбах был торговцем красками для берлинских художников и полученная им одна из первых синтетических красок, представлявшая собой «смесь» цианидов калия, железа(II) и железа(III) в соотношении 1:1:1 была названа берлинской лазурью. Дисбах купил необычный поташ (карбонат калия): раствор этого поташа при добавлении солей железа получался синим. При проверке поташа оказалось, что он был прокален с бычьей кровью. Краска оказалась подходящей для окрашивания тканей. В 1749 г. Макер из берлинской лазури получил желтую кровяную соль  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

В 1798 году Тассэр, пропуская аммиак через раствор хлорида, кобальта получил новое соединение состава  $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ . Факт получения индивидуального химического вещества из двух веществ с насыщенной валентностью оказался весьма примечательным и само соединение было подвергнуто изучению. Позднее были получены и другие аналогичные соединения аммиака с галогенидами металлов (табл. 1).

**Таблица 1.** Первоначальные сведения о комплексах

№	Комплекс	Цвет	Число осаждаемых ионов хлора	Молярная электропроводность	Современная формула
1	$CoCl_3 \cdot 6NH_3$	Желтый	3	404	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$
2	$CoCl_3 \cdot 5NH_3$	Пурпурный	2	229	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
3	$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	Фиолетовый	1	97	$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$
		Зеленый			
4	$IrCl_3 \cdot 3NH_3$	Белый	0	0	$[Ir(NH_3)_3Cl_3]$

Количество осаждаемых ионов хлора легко определялось по реакции комплексного соединения с избытком раствора азотнокислого серебра с последующим взвешиванием осадка. Первоначально свойства соединений, указанные в таблице 1, вызвали несколько основных вопросов, ответы на которые не могли быть даны с позиций существовавших в то время теорий:

1. Каким образом могут взаимодействовать два вещества с уже насыщенными валентностями?
2. Почему при неизменных исходных соединениях получаются конечные вещества различных составов?
3. Почему количество ионов хлора во всех соединениях одинаково, но способность к ионным реакциям обмена проявляет лишь их определенное количество? Почему комплексы обладают различной электропроводностью? (Разумеется, опыты по измерению электропроводности были проведены позже, по мере развития экспериментальных методов в химии).
4. Почему при полной идентичности состава и химических свойств возникает различие в физических свойствах (цвет) для некоторых из этих соединений?

Таким образом, история координационной химии очень давняя. Однако синтез этих соединений и многих других, полученных позже, был случайным и в то время непредсказуемым.

Требовалась разработка новых гипотез и создание теории, объясняющей строение и экспериментально полученные данные по свойствам новых соединений.

### 1.3. Координационная теория Вернера. Основные понятия координационной теории. Некоторые определения координационного соединения.

Состав многих химических соединений объясняется с позиций теории валентности, например:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$  и т.д. Такие соединения можно назвать *простыми* или *соединениями низшего порядка*. Однако образование других соединений, а их большинство, невозможно понять исходя из представлений о валентности. Они как бы составлены из двух или нескольких простых соединений. Они называются *соединениями высшего порядка* или *комплексными, координационными соединениями*. Примеры координационных соединений:  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ ,  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ ,  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ .

Приведенные эмпирические формулы характеризуют состав комплексных соединений, но ничего не говорят об их строении.

В 1893 г швейцарский химик Альфред Вернер предложил теорию строения координационных соединений. Эта теория, получившая название *координационной теории*, до сих пор является основной для комплексов определенного вида.



**ВЕРНЕР (Werner), Альфред**

12 декабря 1866 г. – 15 ноября 1919 г.

*В 1913 г. Вернеру была присуждена **Нобелевская премия** по химии «в знак признания его работ о природе связей атомов в молекулах, которые позволяли по-новому взглянуть на результаты ранее проведенных исследований и открывали новые возможности для научно-исследовательской работы, особенно в области неорганической химии».*

#### **Основные понятия координационной теории:**

1. Центром любого координационного соединения является *центральный атом* или *комплексообразователь*. Обычно в качестве центрального атома выступает положительный ион металла, чаще всего, переходного металла.

2. Частицы, непосредственно связанные с центральным атомом, называются *лигандами*. Лигандами обычно являются анионы или нейтральные молекулы.

3. Центральным атомом может образовываться с лигандами определенное число химических связей. Оно называется *координационным числом (к.ч.)*.

Наиболее часто встречающиеся значения координационных чисел, характерных для некоторых комплексообразователей:

к.ч.=6 Co(III), Cr(III), Fe(III), Fe(II), Rh(III), Ir(III), Pt(IV).

к.ч.=4 Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pt(II), Pd(II).

к.ч.=2 Ag(I), Cu(I), Au(I).

4. Число связей, которые данный лиганд может образовывать с центральным атомом, называется его *координационной емкостью* или *дентатностью*.

Существуют лиганды моодентатные ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и др), бидентатные ( $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), тридентатные ( $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ) и т.д.

5. Центральным атомом вместе со всеми лигандами образуют *внутреннюю координационную сферу*.

Следует иметь в виду, что при формировании внутренней сферы координационное число центрального атома насыщается, прежде всего, за счет нейтральных лигандов, а если их не хватает, оставшиеся вакансии заполняются анионами. При составлении координационных формул частицы, входящие в состав внутренней сферы, принято заключать в квадратные скобки.

6. Заряд внутренней сферы равен алгебраической сумме степени окисления центрального атома и зарядов всех лигандов.

7. В тех случаях, когда заряд внутренней сферы не равен нулю, в соединении имеется *внешняя координационная сфера*, заряд которой нейтрализует заряд внутренней сферы.

Рассмотрим комплексные соединения, эмпирические формулы которых были приведены выше:

- $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ; центральный атом – кобальт (+3). Координационное число равно 6. Внутренняя сфера  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ . Заряд внутренней сферы равен  $[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_6^0]^{3+}$ ; соединение имеет внешнюю координационную сферу, заряд которой нейтрализует заряд внутренней сферы. Итак, строение рассматриваемого соединения описывается следующей координационной формулой  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ;

- $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ ; центральный атом – ион  $\text{Ag}^+$ . Координационное число равно 2. Внутренняя сфера  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$ . Заряд внутренней сферы равен  $[\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2^0]^+$ ; соединение имеет внешнюю координационную сферу  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ;

- $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ . Центральный атом – ион  $\text{Fe}^{3+}$ . Координационное число равно 6. Комплекс не содержит нейтральных молекул (ведь в водном растворе KCN полностью распадается на ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{CN}^-$ ). Таким образом, все шесть лигандов в этом соединении – анионы  $\text{CN}^-$ . Внутренняя сфера  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Заряд внутренней сферы равен -3:  $[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6^-]^{3-}$  и соединение имеет координационную формулу -  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;

- $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ ; центральный атом – платина (+4). Координационное число равно 6. Все лиганды – ионы  $\text{Cl}^-$ . Внутренняя сфера  $[\text{PtCl}_6]$ . Заряд внутренней сферы равен -2:  $[\text{Pt}^{+4}\text{Cl}_6^-]^{2-}$ ; и соединение имеет координационную формулу -  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$

- $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ . Центральный атом – кобальт (+3). Координационное число равно 6, но в составе комплекса только три нейтральных молекулы. Внутренняя сфера  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ . Заряд внутренней сферы равен 0:  $[\text{Co}^{+3}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3^0]^0$ ; и соединение имеет координационную формулу -  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ .

- $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . Центральный атом – палладий (+2). Координационное число равно 4. В состав комплекса входят лишь две молекулы  $\text{NH}_3$ . Внутренняя

сфера  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ . Заряд внутренней сферы равен 0 и формула координационного соединения -  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ .

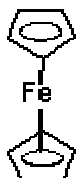
Несмотря на то, что история координационной химии насчитывает около двух веков, выработать исчерпывающее понятие координационного соединения, которое включало бы в себя все виды этих соединений, не удалось. Одной из основных причин этого является многообразие типов координационных соединений. Координационные соединения весьма разнообразны по своей структуре, устойчивости, природе и свойствам. Ниже приведены некоторые примеры координационных соединений:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  комплекс вернеровского типа.

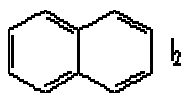
$[\text{Co}(\text{CO})_8]$  карбонил кобальта



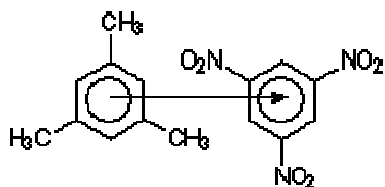
соединения включения, взаимодействие между объемным атомом инертного газа и органической структурой осуществляется за счет сил промежуточного характера (ван-дер-ваальсово взаимодействие, дисперсионные и электростатические силы и проч.); такое взаимодействие называют взаимодействием типа гость-хозяин. При этом молекула гостя внедряется в межкристаллическое пространство хозяина



Ферроцен или  $\text{z}^5$ -(дициклопентадиенил)железо. Относится к так называемым сэндвичевым соединениям или металлоценам



Комплекс с переносом заряда



Комплексы органических соединений, не содержащих металл

И это только несколько типов комплексных соединений. Видно, что они кардинальным образом отличаются друг от друга строением и типологией. В связи с этим оказалось чрезвычайно трудно дать точное определение комплексным соединениям.

Так, например Яцимирский и Бейлар, отказавшись дать исчерпывающую формулировку комплексного соединения, сконцентрировались на тех составных частях определения, которые должно включать определение координационного соединения.

Координационное соединение должно:

- иметь признак координации, при этом важно подчеркнуть те факторы, которые определяют пространственную структуру соединения;
- диссоциировать в водном растворе по гетеролитическому типу и давать ионы;
- характеризоваться «сложностью» состава. Координационное число центрального иона должно превышать его высшую степень окисления

Не касаясь анализа достоинств и недостатков многочисленных попыток дать определение комплексному соединению, остановимся на определении, приведенном в работе «Основные законы химии» (Березин Б. Д., Крестов Г. А. М.: Наука, 1999, 95 с.):

*«Комплексное соединение – это молекулярная частица, которая образуется из способных к независимому существованию лигандов и центральных атомов, исключая протон, вследствие образования донорно-акцепторных связей. Она обладает достаточной устойчивостью к сольволитической диссоциации в полярных растворителях».*

Это определение строго применимо к относительно простым «классическим» комплексным соединениям, таким как координационные соединения металлов с молекулярными лигандами, с анионами (ацидокомплексы), с их комбинацией во внутренней сфере (смешанные ацидомолекулярные комплексы), с внутримолекулярными ацидолигандами (внутрикомплексные соли). Для каждого из этих четырех основных групп

классических комплексов имеется внутренняя классификация по структурным типам, по типам химической связи и т.д.

#### 1.4. Классификация координационных соединений

Многочисленные комплексные соединения могут быть классифицированы по различным признакам.

##### I. По классам химических соединений:

- соли  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ ;
- кислоты  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ,  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ;
- основания  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$

##### II. В зависимости от заряда внутренней сферы:

- Соединения, в которых заряд внутренней сферы положителен, называют *катионными комплексами*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
- Если заряд внутренней сферы отрицателен, соединения называются *анионными комплексами*,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- В тех случаях, когда внутренняя сфера нейтральна, мы имеем дело с *нейтральными комплексами* или *комплексами-неэлектролитами*,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ .

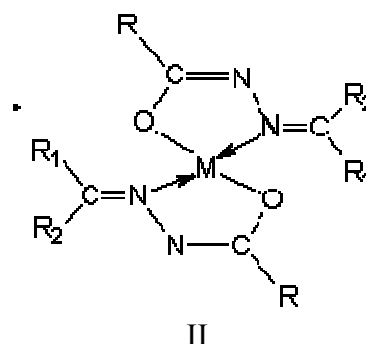
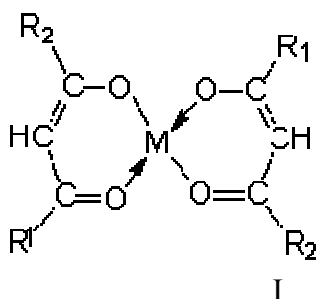
##### III. В зависимости от природы лигандов:

- комплексы типа двойных солей – ацидокомплексы, в которых все лиганды являются анионами (ацидолигандами):  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ ,  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;
- молекулярные соединения, в которых все лиганды являются нейтральными молекулами:  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ;
- смешанные ацидо - молекулярные соединения, в которых лигандами являются как нейтральные молекулы, так и анионы:  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2](\text{NO}_3)$ .

*Кроме того, по природе лигандов различают комплексы:*

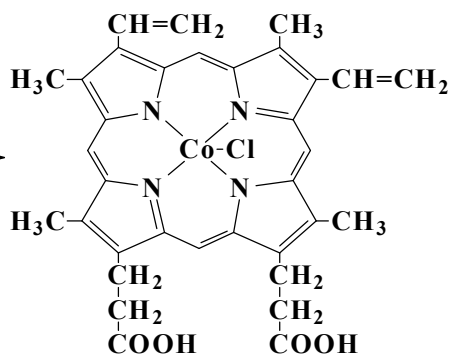


- a) с азотсодержащими лигандами: аммиаком – аммиакаты, органическими аминами – аминаты;
- b) с кислородсодержащими лигандами: с водой – аквакомплексы, гидроксид-ионами – гидроксокомплексы, спиртами – алкоголяты, эфирами – эфираты;
- c) с фосфорсодержащими лигандами: органическими фосфинами  $PR_3$ , органическими фосфитами  $P(OR)_3$ ;
- d) комплексы с ненасыщенными лигандами: оксидом углерода – карбонильные комплексы, этиленом и его производными, ацетиленом и его производными, ароматическими соединениями;
- e) гидридные комплексы, в которых лигандом является гидрид-ион  $H^-$ ;
- f) внутрикомплексные соединения или хелатные (от англ. *chelate* – клешня), которые образуются с полидентатными лигандами, содержащими как нейтральные, так и отрицательно заряженные электронодонорные группы, например:

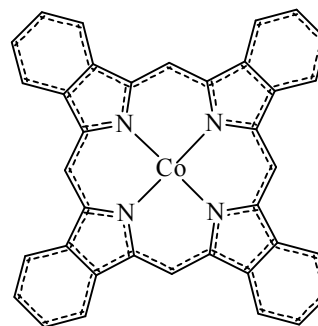


Такие соединения содержат атом металла, включенный в молекулу комплекса посредством двух типов связей – обычной химической связи и связи, образованной с помощью донорно-акцепторного механизма.

- g) Комплексы с макроциклическими лигандами, в качестве которых используют порфирины, фталоцианины, краун-эфиры и др.



Кобальтовый комплекс протопорфирина-IX



Кобальтовый комплекс фталоцианина

IV. В составе комплекса могут находиться один, два или несколько ионов металла. В зависимости от этого комплексы бывают *однойдерные, биядерные и многоядерные*.

*Биядерные комплексы* могут различаться по своему составу и строению:

а) каждый ион металла образует отдельную координационную сферу.

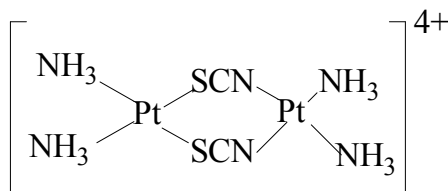
При этом возможны два случая:

- один ион входит в состав комплексного катиона, а другой – в состав комплексного аниона, например:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ ;
- оба иона находятся в составе комплексов – неэлектролитов  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4] \cdot [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$ . Такие комплексы называются *молекулярными*.

б) Оба иона металла находятся в составе одной координационной сферы.

Характер связей и в данном случае может быть различным:

- ионы металла связаны между собой с помощью мостиков, например:



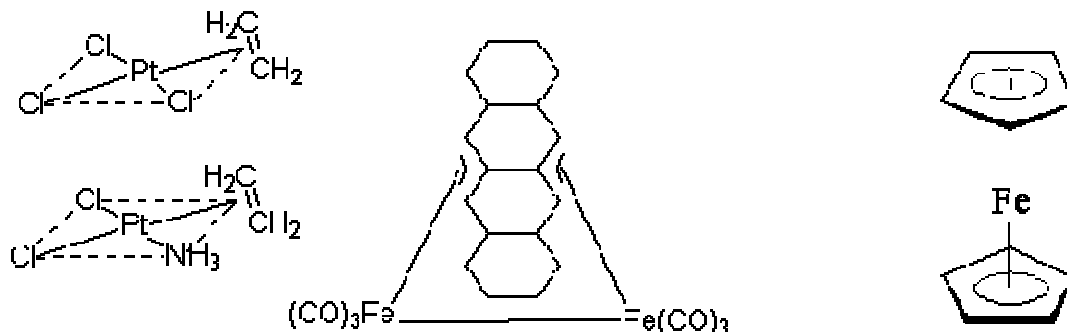
Такие комплексы называют *мостиковыми*.

- ионы связаны между собой непосредственно за счет связей металл-металл. Образование прочных координационных соединений со связью М – М наиболее характерно для переходных металлов VIБ , VIIIБ , VIIIБ групп в низких степенях окисления, например:  $(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{Fe}(\text{CO})_4$  Такой

вид связи имеет место в *кластерных* соединениях (от англ. cluster-скопление, гроздь).

## V. $\pi$ -Комплексы:

- $\pi$ -комплексы металлов



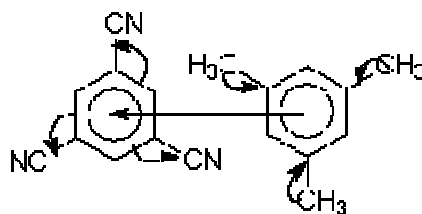
Комплексы с этиленом

Комплекс с тетраценом

ферроцен

Комплексы такого типа содержат многоцентровые орбитали. Координационная связь в таких случаях называют *ганто-связью*. Строение таких комплексов и их свойства трактуют с позиции теории МО.

- Органические  $p$ -комплексы



В таких комплексах происходит перекрывание ВЗМО донора и НВМО акцептора. Их называют также комплексами с переносом заряда. К ним относятся – комплексы ароматических соединений с галогенами, катионами серебра и ртути; 1,3,5-тринитробензолом, пикриновой кислотой, хлоранилом. Комплексы галогенов или тетрацианоэтилена с  $n$ -донорами (спиртами, простыми эфирами) или  $p$ -донорами (алкенами или алкинами), также следует рассматривать как комплексы с переносом заряда

## VI. В зависимости от геометрической конфигурации комплекса:

- линейные комплексы;
- тетраэдрические комплексы;

- c) плоскоквадратные комплексы;
- d) октаэдрические комплексы.

Геометрическая конфигурация комплекса зависит от электронной структуры центрального атома и типа гибридизации электронных орбиталей при образовании комплекса.

### 1.5. Номенклатура координационных соединений

Применяемая обычно номенклатура основана на рекомендациях Комитета по номенклатуре неорганических соединений Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC).

В формулах комплексов на первом месте слева стоит символ центрального атома, затем следуют формулы нейтральных и анионных лигандов, например,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ .

Поскольку формулы многих лигандов сложны, их обычно заменяют условными обозначениями, наиболее часто встречающиеся приведены в таблице 2.

Название внутренней сферы комплекса составляется в следующем порядке. Прежде всего, указывают ацидолиганды, при этом к их обычным названиям прибавляется суффикс "о" – Cl- - хлоро, CN- - циано, NSC- - тиоцианато, OH<sup>-</sup> - гидроксо, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - сульфато. Перед названием каждого вида ацидолигандов указывается их количество греческим числительным: 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта. После анионных лигандов называют молекулы и их количество. Для нейтральных лигандов, в основном, сохраняются их обычные названия. Исключения составляют: H<sub>2</sub>O – аква, NH<sub>3</sub> – аммин, CO – карбонил, NO – нитрозил.

Если название лиганда является сложным или содержит приставки "ди", "три" или "тетра", например, "диметилсульфоксид", "трифенилфосфин", то количество таких лигандов указывается так: 2 – бис, 3 – трис, 4 – тетракис.

**Таблица 2. Формулы и обозначения некоторых органических лигандов**

№	Формула лиганда	название	Условное обозначение
1	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	этилендиамин	en
2	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	пиридин	py
3	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	диметилсульфид	ДМС
4	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	диметилсульфоксид	ДМСО
5	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	тиомочевина	Thio
6	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	диметилформамид	ДМФА
7	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	трифенилфосфин	$\text{Ph}_3\text{P}$

После того, как все лиганды названы, называют центральный атом и в скобках римской цифрой его степень окисления.

Порядок составления полного названия координационного соединения имеет некоторые особенности в зависимости от того, является ли комплекс нейтральным, положительно или отрицательно заряженным.

- а) *Нейтральный комплекс* называется одним словом в именительном падеже, причем степень окисления центрального атома не указывается. Примеры:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$  – тригидроксотриаквахром,  $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$  – дихлоробис(трифенилфосфин)платина.
- б) Полное название *катионного комплекса* начинается с анионов внешней сферы – хлорид, сульфат, нитрат и т.д. Комплексный ион называется одним словом в родительном падеже. Примеры:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  – нитрат гексамминкобальта (III),  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$  – хлорид дибромтетрамминплатины(IV).
- в) В названии *анионного комплекса* вначале указывается комплексный анион с суффиксом – "ат", а затем в родительном падеже катионы внешней сферы. Название центрального атома, входящего в состав аниона, может быть как русским, так и латинским. Примеры:  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  – тетрахлоропалладат (II) натрия,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – гексацианоферрат (III) калия.

Для некоторых комплексных соединений используются традиционные названия, например:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  – зеленая соль Магнуса;

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – желтая кровяная соль;

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – красная кровяная соль

$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$  – соль Рейнеке;

$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  – соль Фишера;

$\text{H}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$  – кислота Коса.

### 1.6. Реакции синтеза координационных соединений

В настоящее время в синтезе координационных соединений используются химические реакции всех известных типов. Координационные соединения можно синтезировать в водных и неводных растворах, расплавах, а также в твердой и газовой фазах. Здесь лишь кратко охарактеризуем основные реакции, применяемые для получения координационных соединений.

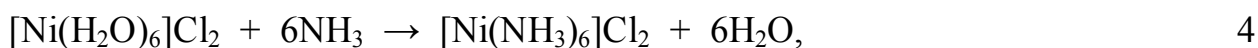
- **Непосредственное взаимодействие реагентов**, например, синтез карбониллов металлов из металлов и оксида углерода:



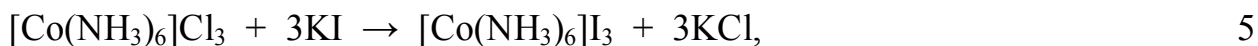
Другие характерные примеры: взаимодействие гидроксидов металлов с концентрированными растворами щелочей или взаимодействие галогенидов некоторых металлов:



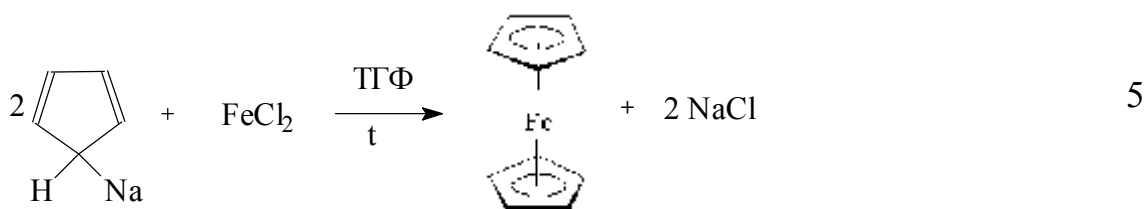
- **Обмен лигандов** – эти реакции наиболее распространены для синтеза комплексов со времен А. Вернера. Так, например, получение продуктов присоединения аммиака к разным соединениям сводится к действию его избытка на водные или неводные растворы солей металлов. Синтетические обменные реакции используются не только для обмена внутрисферных лигандов:



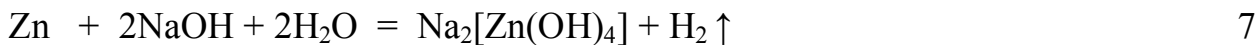
но и для обмена внешнесферных анионов:



• **Реакции двойного обмена** – реакции обмена лигандов при взаимодействии комплексов, образованных разными металлами и лигандами. При нагревании в течение нескольких часов раствора пентадиенилата натрия и хлорида железа в тетрагидрофуране реакция двойного обмена приводит к образованию бициклопентадиенильного комплекса железа (ферроцена):



• **Окислительно-восстановительные реакции.** Образование координационных соединений может сопровождаться реакциями окисления-восстановления.



Координационные соединения кобальта(III) получают из солей кобальта(II). Если окислять кобальт(II) кислородом воздуха, а лучше пероксидом водорода в присутствии аммиака, то можно получить соединения гексаамминкобальта(III):



Не менее успешно проходит окислительно-восстановительный синтез в расплавах солей. Например,  $\text{BiCl}_3$  в присутствии хлорида алюминия можно восстановить металлическим висмутом по уравнению:

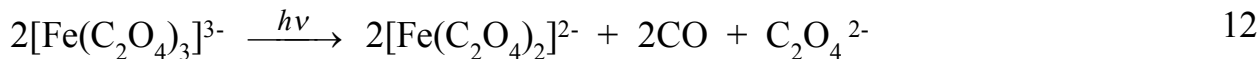


• **Фотохимические реакции.** Фотоактивация, т. е. активация, вызванная поглощением кванта света, может по-разному использоваться для получения новых координационных соединений:

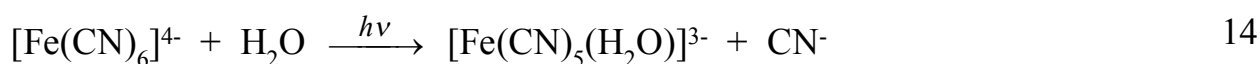
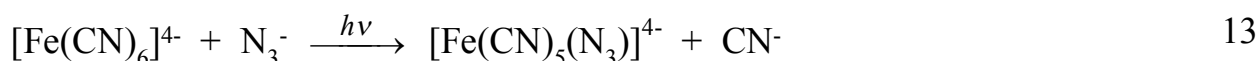
1. фотохимическое разложение (фотодиссоциация) соединений с частичным отщеплением лигандов:



2. Реакции окисления-восстановления:



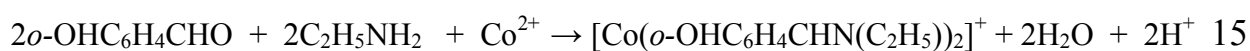
3. реакции обмена; в возбужденном состоянии комплексные соединения становятся более лабильными:



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

5. *цис-транс*-изомеризация, например, преобразование *цис*- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  при облучении светом ( $\lambda = 370$  нм) в *транс*-изомер.

- **Реакции темплатного синтеза;** или реакции на матрицах. Синтез лигандов осуществляется в процессе комплексообразования. Например, координационные соединения с основаниями Шиффа получают из ароматического *о*-гидроксиальдегида и алкиламина в присутствии металла-комплексообразователя:



Большое значение имеет *темплатный синтез* для получения координационных соединений металлов с макроциклическими лигандами – порфиринами (а) и фталоцианинами (б). В приведенных синтезах могут участвовать и другие реагенты-прекурсоры (предшественники) тетрапиррольных макроциклических хелатных лигандов.



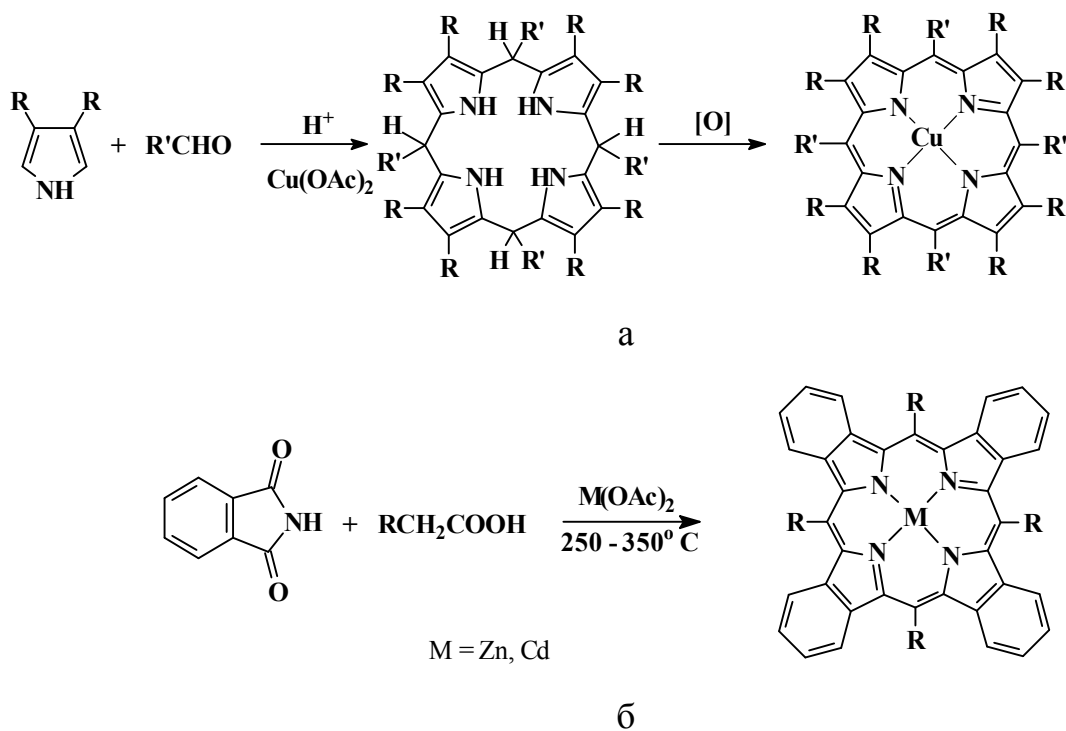


Рис. 1. Схема синтеза комплексных соединений порфиринов (а) и фталоцианинов (б)

### 1.7. Синтезы некоторых координационных соединений

- Дигидрат тетрагидроксобората натрия  $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В термостойком химическом стакане емкостью 250 мл приготовьте 20 г концентрированного раствора гидроксида натрия ( $w = 50\%$ ), используя твердый гидроксид натрия и воду. К полученному раствору при умеренном нагревании добавьте приготовленный в другом стакане раствор, содержащий 13,70 г борной кислоты и 17 мл воды. Охладите смесь. Наблюдайте выпадение кристаллического осадка. Продукт отделите от маточного раствора вакуумным фильтрованием и высушите на воздухе.

*Внимание! Гидроксид натрия - едкое вещество, не прикасаться руками!*

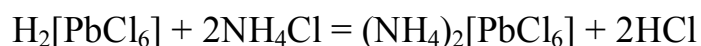
- Гексахлороплюмбат(II) аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$

Внесите в фарфоровую ступку 5,00 г хлорида свинца(II) и 10 мл концентрированной хлороводородной кислоты ( $w = 37\%$ ) и растирайте смесь до образования суспензии. Полученную суспензию перенесите в коническую колбу емкостью 300 мл. Содержимое ступки несколько раз обработайте концентрированной хлороводородной кислотой, до достижения полного

переноса суспензии в колбу. Исходный реагент хлорид свинца(II) должен оказаться во взвешенном состоянии в 70 мл концентрированной хлороводородной кислоты. В полученную суспензию пропускайте ток газообразного хлора, при этом содержимое колбы-реактора периодически взбалтывайте. Примерно через час после начала пропускания хлора смесь окрашивается в желтый цвет вследствие образования гексахлороплюмбата(IV) водорода по реакции:



Отделите примесь непрореагировавшего хлорида свинца(II) от раствора вакуумным фильтрованием. Фильтрат охладите льдом. Отдельно приготовьте и охладите льдом раствор, содержащий 2,00 г хлорида аммония и 10 мл воды. Добавьте к охлажденному раствору гексахлороплюмбата(IV) водорода охлажденный раствор хлорида аммония, чтобы провести реакцию:



Реакционную смесь выдержите в течение 4-6 часов при 0 °С (в ледяной бане), после чего осадок отделите от раствора вакуумным фильтрованием и высушите на воздухе.

*Внимание! Работу следует вести в вытяжном шкафу при включенной вентиляции! Концентрированная хлороводородная кислота - едкое вещество, газообразный хлороводород обладает сильным раздражающим и прижигающим действием, опасен для дыхательных путей!*

- *Дигидрат хлорида дихлоротетраакхрома(III)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$*   
Внесите в термостойкий химический стакан емкостью 250 мл 10,00 г оксида хрома(VI), добавьте 40 мл концентрированной хлороводородной кислоты (w = 35%), накройте стакан часовым стеклом и кипятите на водяной бане в течение 1-1,5 часов. Затем добавьте еще 40 мл концентрированной хлороводородной кислоты и снова упарьте содержимое стакана до появления на поверхности жидкости пленки кристаллов. Операцию упаривания с кислотой повторите еще дважды. В заключение горячий раствор пропустите

через фильтр со стеклянной пористой перегородкой и оставьте кристаллизоваться в колбе на 3-4 часа. Выделившиеся кристаллы продукта отделите от маточного раствора вакуумным фильтрованием, перенесите во взвешенный бюкс и высушите в эксикаторе над концентрированной серной кислотой до постоянной массы в течение 2-3 суток. Более длительное выдерживание над серной кислотой может привести к потере части кристаллизационной воды.

*Внимание! Упаривание смеси реагентов с концентрированной хлороводородной кислотой вести в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.*

- *Тетрагидроксоцинкат(II) натрия*  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$

Внесите в термостойкий химический стакан емкостью 250 мл 19,50 г гидроксида натрия и 14 мл дистиллированной воды. Полученный раствор доведите до кипения и осторожно добавьте к нему 5,60 г оксида цинка. Горячий раствор в случае необходимости профильтруйте через стеклянный фильтр и затем охладите до комнатной температуры. Образовавшиеся кристаллы продукта отделите от маточного раствора вакуумным фильтрованием, используя воронку с пористым дном, и промойте концентрированным ( $w = 50\%$ ) водным раствором гидроксида натрия. Готовый продукт высушите до постоянной массы в эксикаторе.

*Осторожно! Гидроксид натрия - едкое и опасное вещество, к нему нельзя прикасаться руками!*

- *Гексагидроксокупрат(II) стронция*  $\text{Sr}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$

Внесите в коническую колбу емкостью 500 мл 2,50 г бромиды меди(II) и растворите при комнатной температуре в 25 мл воды. Затем добавьте к этому раствору 100 мл концентрированного ( $w = 50\%$ ) водного раствора гидроксида натрия, заранее охлажденного до 5 °С. Полученный раствор, содержащий гексагидроксокупрат(II) натрия, нагрейте до кипения и осторожно, при тщательном перемешивании добавьте раствор, содержащий 7,00 г нитрата

стронция и 20 мл воды. При взаимодействии катионов стронция и гексагидрокоупрат-ионов в колбе выпадает осадок. Быстро отделите его от раствора путем вакуумного фильтрования через фильтр со стеклянной, пористой пластинкой, промойте на фильтре небольшим объемом охлажденного ацетона и высушите на воздухе в бюксе или на часовом стекле. Полученный продукт взвесьте.

*Осторожно! Гидроксид натрия - едкое и опасное вещество, к нему нельзя прикасаться руками!*

- *Моногидрат сульфата тетраамминмеди(II)*  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Внесите в химический стакан емкостью 100 мл 5,00 г пентагидрата сульфата меди(II) и растворите при умеренном нагревании в небольшом объеме (5-6 мл) воды. Раствор слегка охладите и постепенно, при тщательном перемешивании прилейте к нему концентрированный водный раствор аммиака до полного растворения выпадающего вначале голубого осадка сульфата гидроксомеди(II). К полученному темно-синему раствору сульфата тетраамминмеди(II) добавьте 5 мл этанола. Стакан со смесью охладите в бане со льдом. Отделите выпавшие кристаллы от раствора вакуумным фильтрованием и промойте их на фильтре смесью этанола с раствором аммиака (1:1 по объему). Высушите полученную соль при температуре 50-60 °С, охладите до комнатной температуры и взвесьте.

*Внимание! Работу вести в вытяжном шкафу при включенной вентиляции!*

- *Хлорид гексаамминникеля(II)*  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

Внесите в химический стакан емкостью 100 мл 5,00 г гексагидрата хлорида никеля(II) и растворите при комнатной температуре в небольшом объеме (5-6 мл) воды. Прилейте к раствору 25 мл концентрированного ( $w = 25\%$ ) водного раствора аммиака, а затем добавьте 6,50 г кристаллического хлорида аммония. Тщательно перемешайте смесь до полного растворения соли. Полученный раствор охладите в водяной бане. Выпавшие кристаллы отделите от раствора вакуумным фильтрованием и промойте их на фильтре

небольшим объемом концентрированного водного раствора аммиака. После охлаждения до комнатной температуры взвесьте продукт.

*Внимание! Работу вести в вытяжном шкафу при включенной вентиляции!*

- Дигидрат трииодоплюмбата(II) калия  $K[PbI_3] \cdot 2H_2O$

Внесите в термостойкий химический стакан емкостью 100 мл 4,00 г нитрата свинца(II) и растворите при умеренном нагревании в 15 мл воды. В другом стакане также при умеренном нагревании растворите 15,00 г иодида калия в 15 мл воды. Затем, не охлаждая растворов, при тщательном перемешивании прилейте к раствору нитрата свинца(II) раствор иодида калия. Наблюдайте выделение желтого осадка иодида свинца(II), который по мере охлаждения смеси реагирует с избытком иодида калия, находящимся в растворе, с образованием светло-желтого дигидрата трииодоплюмбата(II) калия. После охлаждения на водяной бане полученный продукт отделите от жидкой фазы вакуумным фильтрованием (без промывки!) и высушите на воздухе, взвесьте.

#### 1.6.9. Тригидрат триоксалатохромата(III) калия $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

Внесите в термостойкий химический стакан емкостью 250 мл 9,00 г дигидрата щавелевой кислоты и 4,00 г оксалата калия. Растворите эти вещества при нагревании и перемешивании в 140 мл воды. В другом химическом стакане емкостью 100 мл приготовьте при умеренном нагревании раствор, содержащий 4,00 г дихромата калия и 42 мл воды. К раствору щавелевой кислоты и оксалата калия медленно, при интенсивном перемешивании по каплям прибавьте раствор дихромата калия. Полученную смесь влейте в фарфоровую чашку и выпаривайте воду при умеренном нагревании до появления на поверхности жидкости кристаллов. После этого охладите смесь в бане со льдом. Выпавшие при охлаждении кристаллы отделите от раствора вакуумным фильтрованием и высушите на воздухе.

#### 1.6.10. Тетрагидрат гекса(тиоцианато)хромата(III) калия $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$

Внесите в термостойкий химический стакан емкостью 100 мл 5,00 г додекагидрата сульфата хрома(III)-калия и 6,00 г тиоцианата калия,

растворите эти вещества в небольшом (5-6 мл) объеме воды при умеренном нагревании. Затем перенесите полученный раствор в фарфоровую чашку и упарьте его при умеренном нагревании до появления кристаллов, после чего добавьте в чашку 25 мл этанола. Поскольку получаемый комплекс хорошо растворим в этаноле, а сульфат калия (второй продукт реакции) практически нерастворим, будет наблюдаться образование двухфазной смеси. Вакуумным фильтрованием отделите жидкую фазу, содержащую комплекс, от осадка сульфата калия. Осадок отбросьте, а фильтрат снова упарьте в фарфоровой чашке при умеренном нагревании и затем охладите в бане со льдом. Выпавшие кристаллы отделите вакуумным фильтрованием от маточного раствора и высушите на воздухе.

- *Моногидрат диiodoиодата(I) калия*  $K[I(I)_2] \cdot H_2O$

Внесите в термостойкий химический стакан емкостью 100 мл 16,60 г иодида калия, растворите эту соль при нагревании в 10 мл воды. Затем добавьте к горячему раствору иодида калия 25,40 г тщательно растертого в ступке кристаллического иода и перемешайте до полного его растворения. Охладите смесь до 0 °С в бане со льдом. Выделившиеся кристаллы отделите от раствора вакуумным фильтрованием (без промывки) и высушите в эксикаторе над оксидом фосфора(V). Взвесьте полученный продукт.

- *Тетрахлороцинкат(II) аммония*  $(NH_4)_2[ZnCl_4]$

Внесите в химический термостойкий стакан емкостью 250 мл 70,00 г хлорида цинка, 30,00 г хлорида аммония и 30 мл воды. Растворите кристаллы в воде при перемешивании и умеренном нагревании. Охладите реакционную смесь. Выпавшие кристаллы отделите от маточного раствора вакуумным фильтрованием на воронке с пористой стеклянной пластинкой.

- *Тетраиодомеркурат(II) меди(I)*  $Cu_2[HgI_4]$

Внесите в химический стакан емкостью 250 мл 6,60 г иодида калия, 50 мл воды и 9,00 г иодида ртути(II). Перемешайте смесь до образования растворимого продукта - тетраиодомеркурата(II) калия. Полученный раствор

перенесите в колбу-реактор (рис.65), в ту же колбу внесите заранее приготовленный в другом стакане раствор, содержащий 16,00 г пентагидрата сульфата меди(II) и 30 мл воды. Собрав установку, пропускайте в колбу-реактор ток газообразного диоксида серы из колбы Вюрца; регулируйте скорость подачи газа с помощью крана капельной воронки с концентрированной серной кислотой. Наблюдайте выделение выделение светло-красного осадка продукта, образующегося по реакции:



Пропускание диоксида серы ведите до прекращения выделения осадка. Затем осадок отделите от раствора вакуумным фильтрованием, промойте на фильтре водой и высушите при 50 °С.

*Внимание! Работу ведите в вытяжном шкафу при включенной вентиляции! Отходы соединений ртути (включая смывы с посуды) следует собирать в специальную тару для переработки.*

- Гексагидрат бис(сульфато)купрата(II)аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Внесите в термостойкий химический стакан емкостью 250 мл 25,00 г пентагидрата сульфата меди(II) и 26,40 г сульфата аммония, добавьте 45 мл воды и растворите кристаллы в воде при перемешивании и умеренном нагревании. Затем охладите раствор. Выделившиеся кристаллы отделите от раствора вакуумным фильтрованием и высушите в сушильном шкафу при 50°С.

- Дигидрат диоксалатокупрата(II) калия  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Внесите в термостойкий химический стакан емкостью 100 мл 5,00 г пентагидрата сульфата меди(II) и 10 мл воды; растворите кристаллы в воде; нагрейте раствор до 90 °С. Внесите в другой химический стакан емкостью 100 мл 7,30 г моногидрата оксалата калия и 20 мл воды; растворите кристаллы в воде и нагрейте раствор до 90 °С. Не охлаждая растворов, прилейте при интенсивном перемешивании раствор сульфата меди(II) к раствору оксалата калия. Смесь охладите в водяной бане до 10 °С, внося в

воду лед. Наблюдайте кристаллизацию продукта. Отделите кристаллы от раствора вакуумным фильтрованием и высушите при 50 °С.

- *Хлорид хлоропентаамминкобальта(III)*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

Внесите в коническую колбу емкостью 100 мл 5,00 г гексагидрата нитрата кобальта(II), 7,00 г хлорида аммония и 7 мл воды. Растворите кристаллы реагентов в воде при слабом нагревании. Добавьте к реакционной смеси 25 мл концентрированного ( $w = 25\%$ ) водного раствора аммиака, а затем по каплям при непрерывном перемешивании 7 мл концентрированного ( $w = 30\%$ ) водного раствора пероксида водорода. Окисление кобальта(II) до кобальта(III) под действием пероксида водорода с образованием  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  считайте законченным, когда раствор приобретет пурпурно-красный цвет, а разложение избытка пероксида водорода с выделением газообразного кислорода прекратится. После этого проведите нейтрализацию избытка аммиака, добавляя по каплям 35 мл концентрированной ( $w = 35\%$ ) хлороводородной кислоты. Раствор нагрейте до кипения, а затем охладите льдом. Выпавшие кристаллы отделите от раствора вакуумным фильтрованием. Очистку комплексной соли проведите путем перекристаллизации. Для этого кристаллы продукта на фильтре растворите в горячем разбавленном ( $w = 2\%$ ) водном растворе аммиака. К полученному раствору добавьте по каплям концентрированную ( $w = 35\%$ ) хлороводородную кислоту до сильнокислотной реакции среды ( $\text{pH} < 3$ , контроль по универсальной индикаторной бумаге) и нагревайте при температуре кипения в течение 15 минут. Затем охладите раствор в колбе проточной водой. Выделившиеся кристаллы продукта отделите от маточного раствора вакуумным фильтрованием, дважды промойте на фильтре водой, охлажденной льдом, и этанолом, а затем высушите на воздухе.

*Внимание! Работу вести в вытяжном шкафу при включенной вентиляции!*

- *Моногидрат оксосульфатотетраакваванадия(IV)*





В колбе емкостью 300 мл приготовьте 100 мл разбавленного раствора серной кислоты ( $w = 2\%$ ) и внесите в этот раствор 5,00 г оксида ванадия(V). Перемешайте реакционную смесь и через полученную суспензию пропускайте газообразный диоксид серы (см. рис.64) до получения в колбе-реакторе прозрачного раствора синего цвета. Этот раствор перенесите в фарфоровую чашку и упаривайте на водяной бане до начала кристаллизации; затем охладите до 0 °С льдом. Выпавшие кристаллы отделите от раствора вакуумным фильтрованием и высушите в эксикаторе над хлоридом кальция.

## 2. Природа химической связи в координационных соединениях

Ко времени возникновения координационной теории (1893г) не существовало определенных представлений о природе сил химического взаимодействия. Лишь 20 лет спустя были намечены контуры учения о строении атома и химической связи. В 1916 г почти одновременно были предложены два подхода к объяснению химического взаимодействия. Один из них трактовал химическое взаимодействие как процесс образования и последующего электростатического взаимодействия ионов. Автором такого подхода был Вальтер Коссель. Другой подход, сформулированный Джильбертом Льюисом, сводился к тому, что атомы соединяются между собой с помощью обобществленных электронных пар. Первый подход превратился в дальнейшем в учение об *ионной (гетерополярной) связи*, а второй – в учение о *ковалентной (гомеополярной) связи*.

### 2.1. Электростатические представления

Суть электронной теории строения атомов и молекул, предложенной Косселем, состояла в следующем:

1. Атомы благородных газов обладают особенно устойчивой, состоящей из двух или восьми электронов оболочкой.

2. Атомы других элементов обладают меньшим числом электронов, поэтому их электронные оболочки менее устойчивы.
3. Образование молекул происходит вследствие передачи определенного числа электронов от атома одного элемента (металла) к атому другого элемента (неметалла). В результате такой передачи каждый атом должен приобретать устойчивую внешнюю оболочку, идентичную оболочке благородного газа.

При этом атом металла становится положительным ионом, а атом неметалла – отрицательным ионом.

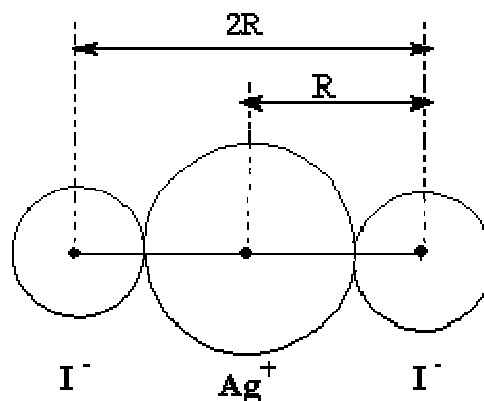
В соответствии с законом Кулона ионы притягиваются друг к другу за счет электростатического взаимодействия. Такая химическая связь называется *ионной*.

Поскольку ионы создают электрическое поле, они обязательно должны притягивать ионы противоположного знака и отталкивать одноименные ионы. Коссель показал, что при взаимодействии противоположно заряженных ионов наиболее устойчивое состояние, т.е. обладающее минимумом потенциальной энергии системы вовсе не соответствует случаю, когда к  $n$ -зарядному положительному иону присоединяются  $n$  одновалентных отрицательных ионов, как можно было ожидать с точки зрения классического учения о валентности. Тем самым было дано энергетическое обоснование явлению комплексообразования.

Этот вывод может быть проиллюстрирован на примере образования комплексного иона  $[\text{AgI}_2]^-$  (рис. 2).

Сила притяжения между отрицательным и положительным ионами, согласно закону Кулона равна:

$$F_{\text{прит}} = \frac{e^2}{R^2};$$



**Рис. 2.** Схема электростатического взаимодействия составных частей иона  $[\text{AgI}_2]^-$ .

Сила взаимного отталкивания ионов  $\Gamma$  равна:

$$F_{\text{отт}} = \frac{e^2}{(2R)^2} = \frac{e^2}{4R^2}; \quad S_p = \frac{F_{\text{отт}}}{F_{\text{прит}}} = \frac{e^2}{4R^2} : \frac{e^2}{R^2} = 0.25$$

Таким образом, отношение суммы сил притяжения к сумме сил отталкивания лигандов составляет лишь 0.25 силы притяжения, поэтому образование комплекса  $[\text{AgI}_2]^-$  является энергетически выгодным.

Дальнейшие расчеты, проведенные Косселем, а затем Магнусом, вскрыли физическую сущность координационных чисел. Однако результаты расчетов оказались недостаточными. В частности, они не объясняли специфики различных ионов, обладающих одинаковыми зарядами и радиусами. Оставалось также непонятным, почему металлы побочных подгрупп являются более типичными комплексообразователями по сравнению с металлами главных подгрупп. Это явилось следствием сделанного допущения, что лиганды можно рассматривать как несжимаемые шарики. Для более полного понимания явления комплексообразования необходимо было принимать во внимание особенности электронных оболочек отдельных ионов, а также изменения, претерпеваемые ионами и диполями при их взаимодействии.

В связи с этим были выдвинуты *поляризационные представления*, согласно которым, рассматривая взаимодействие между частицами А и В, необходимо учитывать не только заряды А и В, но также:

- а) взаимодействие иона А с дипольным моментом, индуцированным в ионе В под действием поля иона А,
- б) взаимодействие заряда иона В с дипольным моментом, индуцированным в ионе А под действием поля иона В,
- в) взаимодействие обоих дипольных моментов,
- г) энергию возбуждения индуцированных диполей,
- д) взаимное отталкивание электронных оболочек сближаемых частиц.

Очевидно, что расчеты, учитывающие все перечисленные факторы, очень сложны и могут быть выполнены лишь при определенных допущениях. Тем не менее поляризационные представления позволили объяснить некоторые свойства комплексных соединений:

1. Стала качественно понятной разница в способности к комплексообразованию ионов, различающихся структурой электронных оболочек.
2. Стало понятным, почему одни катионы больше склонны к комплексообразованию с водой, а другие - с аммиаком.
3. Стало понятным, почему лиганды по прочности связей, образуемых с Hg(II), Pt(II), Pt(IV), Au(III) располагаются в ряд  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ , а с металлами, не обладающими значительной поляризуемостью, этот ряд обращается:  $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ .
4. Они способствовали выяснению механизма взаимного влияния лигандов.

В целом, электростатический подход с учетом поляризационных представлений позволил объяснить некоторые факты, однако многое оставалось неясным, например, магнитные свойства, геометрическая конфигурация, цветность координационных соединений и т.д.

## 2.2. Метод валентных связей

Представления о координационной (донорно-акцепторной) связи легли в основу теории валентных связей, успешно развитой Лаймусом Полингом и

способствовавшей прогрессу в исследованиях комплексных соединений. В настоящее время эта теория имеет в основном историческое значение. Однако достоинством теории Полинга в ее упрощенном варианте является большая наглядность.

Согласно методу валентных связей (МВС):

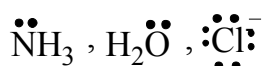
1. В образовании связи участвуют только электроны внешней электронной оболочки атома (валентные электроны).
2. Химическая связь образуется двумя валентными электронами различных атомов с антипараллельными спинами. При этом происходит перекрывание электронных орбиталей и между атомами появляется область с повышенной электронной плотностью, обуславливающая связь между ядрами атомов.
3. Химическая связь осуществляется в том направлении, в котором обеспечивается наибольшее перекрывание атомных орбиталей.
4. Из нескольких связей данного атома наиболее прочной будет связь, которая получилась в результате наибольшего перекрывания атомных орбиталей.
5. При образовании молекул электронная структура (кроме внешней электронной оболочки) и химическая индивидуальность каждого атома, в основном, сохраняются.

Образование ковалентной связи может осуществляться за счет участия в ней двух электронов с антипараллельными спинами – *по одному от каждого атома (обменный механизм)* и за счет *неподеленной пары* (т.е. не участвующей в образовании других связей) одного из атомов и *вакантной орбитали* другого атома (*донорно-акцепторный механизм*).

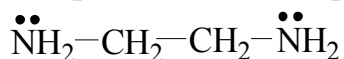
Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи играет решающую роль при образовании комплексных соединений. Так, по определению Б. В. Некрасова, *комплексными называются соединения,*

которые образуются из составных частей без возникновения новых электронных пар.

Центральный атом является акцептором электронных пар, имея незанятые орбитали. Лиганды обладают неподеленными электронными парами и являются донорами. Количество связей, которые может образовать лиганд – его **дентатность** определяется числом донорных атомов, т.е. атомов, имеющих неподеленные электронные пары. Так, монодентатные лиганды имеют один донорный атом:



бидентатные лиганды – два донорных атома, например, этилендиамин



тридентатные лиганды – три донорных атома, например, диэтилентриамин



Амбидентатные лиганды, такие как тиоцианат-ион содержат два донорных атома  $\text{:S-C-N:}^-$ , но являются, как правило монодентатными лигандами. При этом они могут соединяться с двумя разными атомами металла, становясь мостиками между ними.

Важное значение в теории валентных связей имеет концепция *гибридизации атомных орбиталей*, предложенная Л. Полингом и Д. Слейтером. *Гибридные орбитали*, возникающие в результате взаимодействия различных атомных орбиталей имеют одинаковую форму. Они вытянуты в сторону соседних атомов, поэтому достигается более полное перекрывание электронных орбиталей.

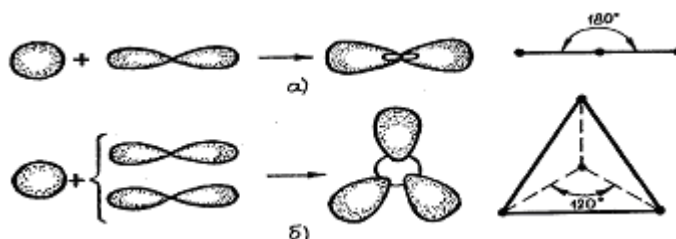
Процесс гибридизации связан с затратой определенного количества энергии. Эту затрату компенсирует избыток энергии, которая выделяется при образовании более прочной химической связи за счет более полного перекрывания гибридных орбиталей. Таким образом, *гибридизация приводит к уменьшению энергии образующейся молекулы – к ее большей*

*устойчивости*. Основные принципы, определяющие процесс гибридизации, следующие:

1. Участвующие в гибридизации атомные орбитали должны иметь близкие значения энергии.
2. Число гибридных орбиталей должно быть равным числу исходных атомных орбиталей.
3. Гибридные атомные орбитали представляют собой линейные комбинации исходных (полученные путем сложения и вычитания) орбиталей.
4. Гибридные орбитали располагаются в пространстве так, чтобы обеспечить между ними минимальное отталкивание, т.е. как можно дальше друг от друга.

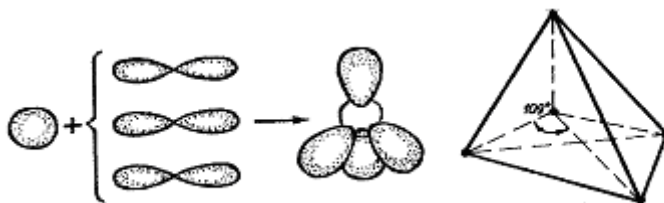
В зависимости от вида и числа орбиталей, вступающих в гибридизацию, различают несколько основных типов гибридизации. Каждому типу гибридизации соответствует определенная структура гибридных орбиталей и определенная геометрическая конфигурация молекул.

Если гибридные орбитали образуются в результате взаимодействия  $s$  и одной  $p$ -орбитали, то говорят о  $sp$ -гибридизации. Две гибридные  $sp$ -орбитали располагаются в поле ядра так, чтобы взаимодействие между ними было минимальным, т.е. под углом  $180^\circ$ . В случае  $sp$ -гибридизации молекулы имеют линейную форму. При взаимодействии одной  $s$ - и двух  $p$ -орбиталей имеет место  $sp^2$ -гибридизация. Образующиеся три гибридные  $sp^2$ -орбитали располагаются в одной плоскости, угол между ними равен  $120^\circ$ . В случае  $sp^2$ -гибридизации молекулы имеют форму правильного треугольника (рис. 3.).



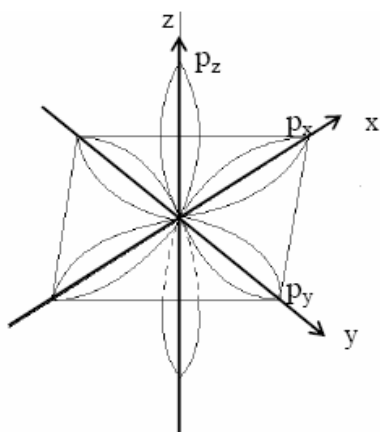
**Рис. 3.**  $sp$ - и  $sp^2$ -гибридизация атомных орбиталей.

$sp^3$ -гибридизация возникает при взаимодействии одной  $s$ - и трех  $p$ -орбиталей. В случае  $sp^3$ -гибридизации молекула имеет форму тетраэдра (рис.4.)



**Рис.4.**  $sp^3$ -гибридизация атомных орбиталей

Если в гибридизации участвуют одна  $d$ -, одна  $s$ - и две  $p$ - орбитали, то они образуют четыре  $dsp^2$ -орбитали. Такие орбитали направлены к вершинам квадрата. Таким образом, в случае  $dsp^2$ - гибридизации молекулы или ионы имеют конфигурацию плоского квадрата (рис. 5).



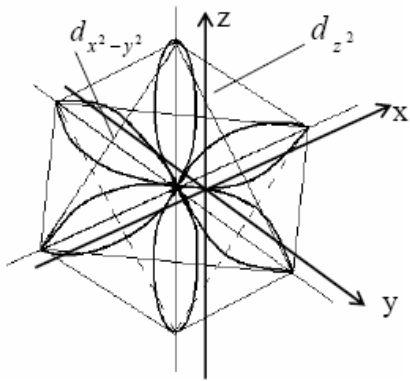
**Рис. 5.** Расположение  $p$ -орбиталей металла в квадратном комплексе

$dsp^2$ -орбитали.

Из пяти  $d$ -орбиталей ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) орбиталь  $d_{x^2-y^2}$  — по симметрии аналогична гибридной и поэтому она включается в гибридизацию.

Если в гибридизации участвуют две  $d$ -, одна  $s$ - и три  $p$ -орбитали, то образующиеся, таким образом, в случае  $d^2sp^3$ -гибридизации молекулы или ионы имеют конфигурацию октаэдра (рис.6) Из рисунка видно, что из пяти  $d$ -орбиталей центрального атома в гибридизации участвуют орбитали  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ .





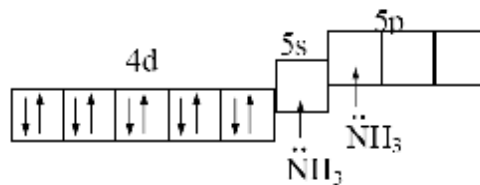
**Рис. 6.** Расположение *d*-орбиталей металла в октаэдрическом комплексе

Рассмотрим с позиций метода валентных связей образование некоторых координационных соединений.

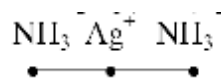
### 1. Ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Электронная формула центрального иона  $\text{Ag}^+$ :  $4d^{10}$

Электронно-структурная формула:



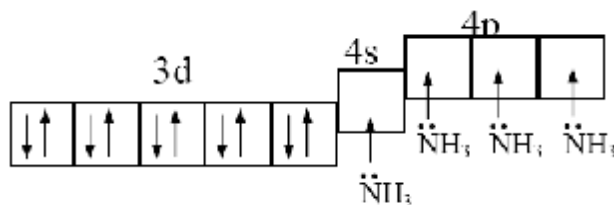
В пределах валентной оболочки иона  $\text{Ag}^+$  имеются вакантные  $5s$ - и  $5p$ -орбитали, они являются акцепторами неподеленных электронных пар молекул аммиака. Эти орбитали образуют две гибридные  $sp$ -орбитали. *Комплекс  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  является линейным.*



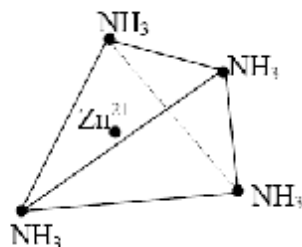
### 2. Ион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Электронная формула иона  $\text{Zn}^{2+}$ :  $3d^{10}$

Электронно-структурная формула:



В данном случае акцепторами электронных пар являются орбиталь  $4s$  и все три  $4p$ -орбитали. Образуются четыре  $sp^3$ -гибридные орбитали. Комплекс имеет форму тетраэдра.

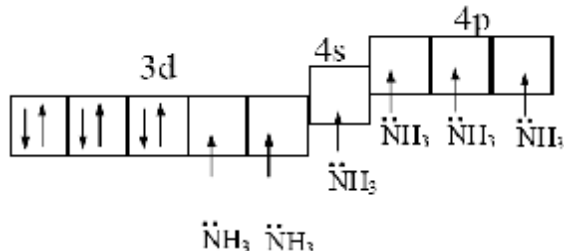


#### 4. Ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Электронное строение иона  $\text{Co}^{3+}$ :  $3d^6$

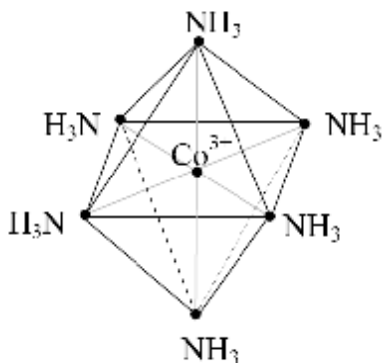


Для образования с лигандами более прочных связей энергетически выгодным оказывается спаривание электронов на  $3d$ -орбиталях:



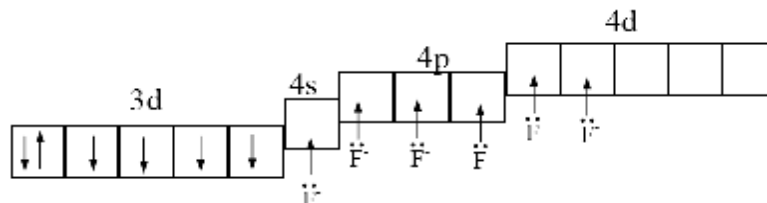
В этом случае две  $3d$ -орбитали, орбиталь  $4s$ - и три орбитали  $4p$ - образуют шесть гибридных орбиталей  $d^2sp^3$ , направленных к вершинам октаэдра.

Комплексный катион имеет октаэдрическую конфигурацию:



## 5. Комплексный анион $[\text{CoF}_6]^{3-}$

В отличие от предыдущего комплекса, в данном случае лигандами являются шесть ионов  $\text{F}^-$ . Это приводит к изменению вида гибридизации – здесь не происходит спаривания электронов:



В гибридизации при образовании этого комплекса участвуют  $4d$ - орбитали, т.е.  $d$ -орбитали внешнего уровня. Тип гибридизации –  $sp^3d^2$ . Комплексы, образованные гибридными орбиталями с участием внешних  $d$ -орбиталей, называются *внешнеорбитальными*. Комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , в образовании которого участвуют орбитали внутреннего электронного уровня –  $3d$ , называется *внутриорбитальным*.

Очевидно, что характер гибридизации зависит от природы лигандов. Вместе с тем, комплекс  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  так же как  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  имеет *октаэдрическую конфигурацию*.

Таким образом, метод валентных связей позволяет предсказать не только геометрическую конфигурацию комплекса, но и число неспаренных электронов и, следовательно, магнитные свойства. Однако эти предсказания можно сделать, лишь приняв гипотезу о *внешне- и внутриорбитальной* гибридизации орбиталей, которая недостаточно обоснована или предположив ионный характер комплексов, что часто противоречит экспериментальным данным.

Некоторые лиганды содержат помимо неподеленных электронных пар вакантные орбитали. К ним относятся соединения фосфора и серы, в атомах которых есть пустые  $3d$ -орбитали, а также многочисленные ненасыщенные органические соединения ( $\text{CO}$ , этилен и его производные и др). Такие лиганды образуют с центральным атомом помимо обычной донорно-акцепторной связи вторую связь за счет смещения электронной плотности с

заполненной гибридной орбитали металла на вакантную орбиталь лиганда. Такая связь называется *p-дативной связью*.

### ***Ограничения метода валентных связей.***

МВС объясняет геометрическое строение известных комплексов, но:

1) не имеет предсказательной силы; 2) не описывает магнитные свойства комплексов; 3) не объясняет окраску комплексов; 4) не объясняет различную устойчивость комплексов. 5) не учитывает p-связывание; 6) не имеет энергетических характеристик.

### **2.3. Теория кристаллического поля**

В тридцатых годах XX века в координационной химии возникло новое направление, которое явилось развитием на новом уровне электростатических представлений. Это направление получило название *теории кристаллического поля* (ТКП). Теории кристаллического поля в отличие от МВС не оперирует понятием гибридизации орбиталей и образованием донорно-акцепторных связей.

Основные идеи этой теории, сформулированные Бете и Ван-Флеком, состоят в том, что электронные уровни центрального атома могут претерпевать изменения под влиянием окружающих его лигандов. Основные принципы теории кристаллического поля состоят в следующем:

1. Рассматривается чисто электростатическое взаимодействие центрального атома с лигандами.
2. Принимаются во внимание только *d*-орбитали (или *f*) центрального атома.
3. Лиганды рассматриваются как отрицательно заряженные точки, их электронная структура не принимается во внимание.
4. Рассматривается электростатическое влияние поля лигандов на *d*-орбитали центрального атома.

Если в МВС предполагалось, что комплексообразование происходит, когда орбитали лиганда и центрального иона металла направлены друг к другу и перекрываются, образуя  $\sigma$ -связи, то в ТКП принято обратное, считается, что в комплексном соединении орбитали центрального иона отталкиваются от точечных зарядов лиганда и поэтому стремятся расположиться в пространстве так, чтобы их взаимодействие было минимальным. Таким образом, в основу ТКП положен принцип учета электростатического отталкивания электронов лигандов и центрального иона. Ковалентные взаимодействия не учитываются.

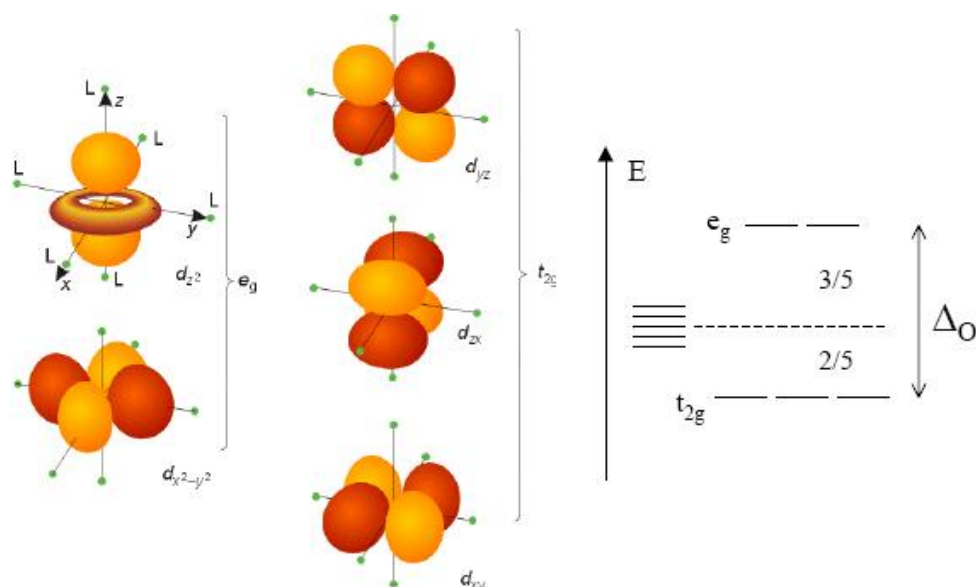
В изолированном газообразном ионе или в сферически симметричном поле все пять  $d$ -орбиталей имеют одну и ту же энергию, иными словами, уровень  $d$ -орбиталей *пятикратно вырожден*. Однако в комплексных соединениях наличие лигандов приводит к понижению симметрии, а это вызывает *расщепление энергетических уровней*. Характер расщепления зависит от того, как расположены лиганды.

### ***I. Расщепление в октаэдрическом поле лигандов***

При подходящем выборе системы координат все шесть лигандов в октаэдрическом комплексе будут располагаться на осях и будут сильнее отталкивать электроны, находящиеся на орбиталях  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ . Пребывание электронов на этих орбиталях станет невыгодным, или другими словами, энергия этих орбиталей увеличивается. В то же время орбитали, расположенные между осями, подвергаются более слабому воздействию лигандов и оказываются более доступными для электронов, т.е. их энергия уменьшается. Таким образом, в октаэдрическом поле пять эквивалентных орбиталей расщепляются на две группы (рис. 7).

Разница энергий верхнего и нижнего состояний обозначается  $D$  (в октаэдрическом комплексе  $D_o$ ) или  $10Dq$  и называется *параметром расщепления*. Энергия исходного уровня не лежит точно посередине между

расщепленными уровнями. Если принять за нуль средневзвешенную энергию  $d$ -орбиталей, то для  $t_{2g}$  энергии равны  $-2/5D_o$ , а для  $e_g$   $+3/5D_o$ . Тогда  $(-2/5D_o) \cdot 3 + (3/5D_o) \cdot 2 = 0$ . Такой выбор нуля обусловлен чисто арифметическими удобствами и допустим, т.к. все выводы теории кристаллического поля основываются на разности энергий  $t_{2g}$  и  $e_g$ , а не их абсолютными значениями.



**Рис.7.** Расщепление  $d$ -орбиталей в октаэдрическом поле

[<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/shevelkov2.pdf>]

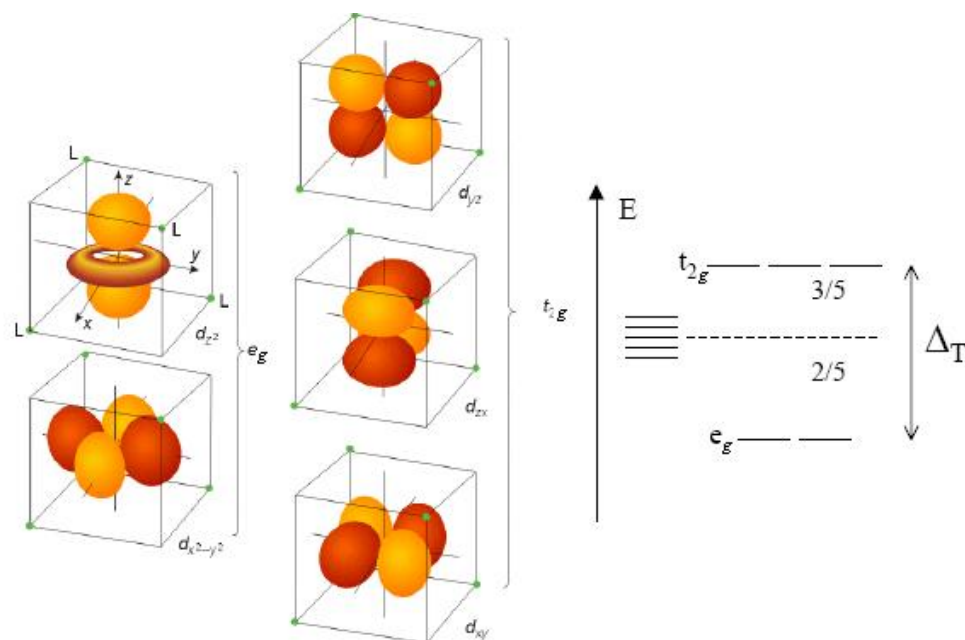
Таким образом, дважды вырожденные  $e_g$  орбитали повышают свою энергию на величину  $3/5D_o$  ( $6Dq$ ), а трижды вырожденные  $t_{2g}$  понижают на  $2/5D_o$  ( $4Dq$ ).

## ***II. Расщепление в тетраэдрическом поле лигандов***

В случае тетраэдрической конфигурации комплекса лиганды располагаются не на координатных осях и потому сильнее дестабилизируют орбитали, находящиеся между осями, т.е.  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ . Расщепление уровней атомных орбиталей показано на рис. 8.

Таким образом, получается стабилизированное двукратно вырожденное состояние и более высокоэнергетическое трехкратно вырожденное состояние. Поле, создаваемое шестью октаэдрически

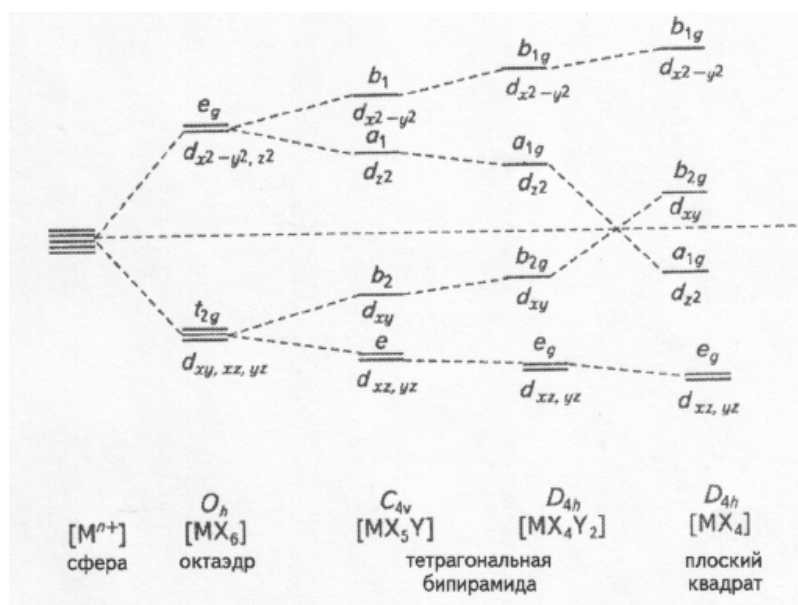
расположенными лигандами сильнее поля четырех лигандов в тетраэдре, поэтому параметр расщепления в октаэдрическом поле больше параметра расщепления  $\Delta$  в тетраэдрических комплексах:  $\Delta_T = 4/9\Delta_o$



**Рис.8.** Расщепление  $d$ -орбиталей в тетраэдрическом поле  
[\[http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/shevelkov2.pdf\]](http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/shevelkov2.pdf)

### ***III. Расщепление при квадратной координации***

При квадратной координации лиганды  $L$  расположены на осях  $x$  и  $y$ . Поэтому сильнее всего дестабилизирована орбиталь  $d_{x^2-y^2}$ . Несколько слабее отталкивается орбиталь, расположенная между осями  $x$  и  $y$ . Более низкой энергией обладают дважды вырожденные уровни  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$



**Рис. 9.** Расщепление  $d$ - орбиталей металла при различной координации лигандов

*Параметр расщепления  $D$  является количественной характеристикой.*

Величина  $D$  зависит от следующих факторов:

1. *От валентности центрального атома.* Для гидратированных двухвалентных ионов элементов первой декады  $D \cong 10000 \text{ см}^{-1}$ . Для трехвалентных ионов  $D \cong 20000 \text{ см}^{-1}$ . ( $1\text{eV} = 23\text{ккал/моль}$  или  $8068 \text{ см}^{-1}$ ).
2. *От положения элементов в периодической системе.* При переходе от элементов первой декады к элементам II и III декад  $D$  увеличивается на 20 - 30% (при тех же лигандах).
3. *От природы лигандов.* По величине расщепления в октаэдрических комплексах лиганды располагаются в так называемый *спектрохимический ряд (ряд Цукида)*:

$\Gamma < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{I}^- < \text{ONO}^- < \text{RCOO}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{Py}^- \sim \text{NH}_3 < \text{en} < \text{NO}_2^- \ll \text{CN}^- \approx \text{CO}$  (*спектрохимический ряд – только для 3d металлов*)  
 $d$ -Электроны стремятся занять положения, при которых энергия минимальна.

Переход электронов на соответствующие уровни сопровождается выделением энергии, называемой **энергией стабилизации кристаллическим полем** (ЭСКП). ЭСКП тем выше, чем больше электронов находится на уровне  $t_{2g}$  по сравнению с  $e_g$ . В таблице 3. дано распределение



электронов по уровням в октаэдрическом поле для разных центральных атомов. Там же приводятся значения ЭСКП.

**Таблица 3. Распределение *d*-электронов в октаэдрических комплексах**

Элект. конфигурация	Центральные атомы	Слабое поле			Сильное поле		
		$t_{2g}$	$e_g$	ЭСКП, ед. $\Delta$	$t_{2g}$	$e_g$	ЭСКП, ед. $\Delta$
$d^0$	Sc <sup>3+</sup> , Ca <sup>2+</sup>			0			0
$d^1$	Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup>	↓		0.4	↓		0.4
$d^2$	Ti <sup>2+</sup> , V <sup>3+</sup>	↓ ↓		0.8	↓ ↓		0.8
$d^3$	V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	↓ ↓ ↓		1.2	↓ ↓ ↓		1.2
$d^4$	Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup>	↓ ↓ ↓	↓	0.6	↓↑ ↓ ↓		1.6
$d^5$	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	↓ ↓ ↓	↓ ↓	0	↓↑ ↓↑ ↓		2.0
$d^6$	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Ir <sup>3+</sup>	↓↑ ↓ ↓	↓ ↓	0.4	↓↑ ↓↑ ↓↑		2.4
$d^7$	Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>3+</sup>	↓↑ ↓↑ ↓	↓ ↓	0.8	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓	1.8
$d^8$	Ni <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup>	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓ ↓	1.2	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓ ↓	1.2
$d^9$	Cu <sup>2+</sup> , Ag <sup>2+</sup>	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓↑ ↓	0.6	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓↑ ↓	0.6
$d^{10}$	Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup>	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑	0	↓↑ ↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑	0

Заполнение орбиталей электронами происходит в порядке увеличения их энергии и в соответствии с правилом Хунда. Если количество *d*-электронов меньше или равно числу орбиталей, электроны располагаются в соответствии с правилом Хунда по одному. Если число *d*-электронов начинает превышать число стабилизированных  $t_{2g}$  уровней, то возникают два варианта: четвертый электрон либо поступает на уровень с большей энергией  $e_g$ , либо остается на уровне  $t_{2g}$ , спариваясь с одним из уже имеющихся там электронов.

Для перевода электрона на орбиталь, где уже имеется один электрон нужно затратить некоторую энергию  $P$ . При этом возможны 2 случая:

1. ЭСКП <  $P$ , т.е. затрата энергии на спаривание электронов больше энергии стабилизации. Спаривание электронов не происходит, электроны занимают те же орбитали, что и в свободном атоме. Такое состояние называют **высокоспиновым**.

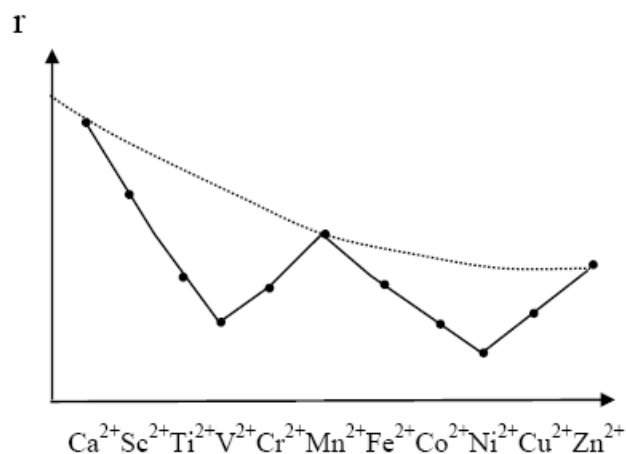
2. ЭСКП > P. Выигрыш энергии за счет стабилизации кристаллическим полем больше энергии, требуемой для спаривания электронов. Образующиеся комплексы являются *низкоспиновыми*.

Из таблицы видно, что высокоспиновое и низкоспиновое состояния октаэдрических комплексов возможны при конфигурациях  $d^4 - d^7$ . Первый случай имеет место в случае *слабого поля лигандов*, когда преобладающим является взаимное отталкивание электронов – четвертый  $d$ -электрон поступает на уровень  $e_g$  – получается высокоспиновый комплекс. В случае *сильного поля лигандов*, преодолеть которое трудно, электрон спаривается с одним из электронов на уровне  $t_{2g}$ . В качестве примеров можно взять комплексы  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  и  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ , которые мы рассматривали по методу валентных связей. Для иона  $\text{Co}^{3+}$  энергия необходимая для спаривания электронов  $P = 250,8$  кДж/моль.

В соответствии с положением в спектрохимическом ряду для  $\text{F}^-$   $D = 155,1$  кДж/моль, а для  $\text{NH}_3$   $D = 275,0$  кДж/моль. Таким образом, подтверждается вывод, сделанный на основании МВС: комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  - диамагнитен, а  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  - парамагнитен. Действие поля лигандов оказывает влияние на самые разные свойства комплексов. Связано это с тем, что в поле лигандов  $d$ - электроны стремятся избегать определенные области пространства и предпочитают одни орбитали другим. Несферическое распределение  $d$ -электронов, в свою очередь, влияет на координационное окружение центрального иона.

### ***Изменение ионных радиусов двухзарядных ионов металлов***

На рис. 10 показана зависимость ионных радиусов двухзарядных ионов первого ряда переходных элементов от атомного номера.



**Рис. 10.** Относительные значения ионных радиусов

Через точки, соответствующие ионам  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  с конфигурациями  $t_{2g}^0 e_g^0$ ,  $t_{2g}^3 e_g^2$  и  $t_{2g}^6 e_g^0$ , можно провести плавную кривую. Во всех трех случаях распределение  $d$ -электронов является сферическим, т.к.  $d$ -орбитали здесь либо пустые, либо полностью заняты. Вследствие недостаточного экранирования  $d$ -электронов от ядра с ростом атомного номера ионный радиус уменьшается. Значения радиусов всех остальных элементов лежат ниже плавной кривой, такое отклонение объясняется несимметричным распределением  $d$ -электронов в указанных ионах. Ион  $\text{Ti}^{2+}$  имеет конфигурацию  $t_{2g}^2$ . Это значит, что отрицательный заряд двух  $d$ -электронов сконцентрирован в области, удаленной от линий связи металл-лиганд. Следовательно, два  $d$ -электрона лишь в малой степени заслоняют отрицательно заряженные лиганды от положительно заряженного иона металла – лигандам удастся приблизиться к центральному иону в большей степени, чем в случае симметричного распределения  $d$ -электронов. У иона  $\text{V}^{2+}$  этот эффект выражен в еще большей степени. т.к. три  $t_{2g}$ -электрона экранируют ион металла еще слабее. Далее следуют ионы  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , у которых появляются дополнительные электроны на орбитали  $e_g$ . На этих орбиталях электронная плотность повышена между центральным ионом и лигандами. Поэтому  $e_g$ -электроны сильнее экранируют ион металла и ионный

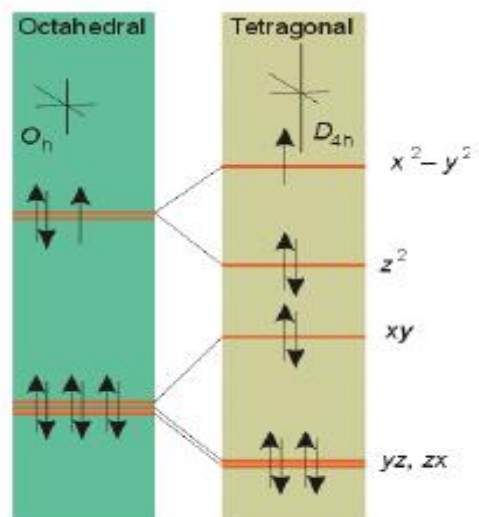
радиус возрастает. Аналогичная картина наблюдается во второй половине этого ряда.

### Эффект Яна-Теллера

ЭСКП может стать причиной искажения геометрии координационных соединений. В 1937 г. Ян и Теллер доказали, что «вырожденное электронное состояние всякой молекулярной нелинейной системы является неустойчивым, поэтому система подвергается искажению, понижающему её симметрию и снимающему вырождение».

Если число электронов на  $d$ -орбиталях равно кратности вырождения (или удвоенной кратности), то облако симметрично и не вызывает искажений комплекса. В случае октаэдрических комплексов такое положение имеет место в комплексах с конфигурацией центрального иона  $d^0$ ,  $d^3$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  и  $d^{10}$ . В других случаях неравномерное распределение  $d$ -электронов приводит к тому, что некоторые лиганды испытывают большее, чем другие, отталкивание.

Рассмотрим в качестве примера ион  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ) рис. 11. Распределение электронов по пяти  $d$ -орбиталям в октаэдрическом комплексе приводит к структуре  $t_{2g}^6 e_g^3$ . Поскольку на  $e_g$ -орбиталях находятся три электрона, возможны два способа их расположения: 2е на орбитали  $d_{x^2-y^2}$  и один – на орбитали  $d_{z^2}$  или 1е на  $d_{x^2-y^2}$  и 2е на орбитали  $d_{z^2}$ . Очевидно, что в октаэдрическом поле эти два способа распределения равноценны, поэтому и возникает вырожденное состояние. По теореме Яна-Теллера ввиду энергетической выгоды снятия вырождения система искажается. Например, два расстояния в  $\text{Cu}^{2+}$  - лиганд в октаэдре могут стать короче или длиннее, чем четыре других. Так возникает тетрагональная бипирамида, в которой аксиальные лиганды будут удалены от центрального иона, соответственно на большее или меньшее расстояние, чем лиганды находящиеся в экваториальной плоскости.



**Рис. 11.** Расщепление *d*-орбиталей иона Cu<sup>2+</sup> (*d*<sup>9</sup>)  
[\[http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/shevelkov2.pdf\]](http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/shevelkov2.pdf)

Таким образом, асимметрия заполнения *d*-орбиталей порождает асимметрию комплексов. Сильное искажение бывает в тех случаях, когда *e<sub>g</sub>* орбитали заполнены неодинаково. Это имеет место для высокоспиновых комплексов с конфигурациями *d*<sup>4</sup> и *d*<sup>9</sup>, и для низкоспиновых, имеющих конфигурацию *d*<sup>7</sup> или *d*<sup>9</sup>.

### **Окраска комплексных соединений. Спектры поглощения**

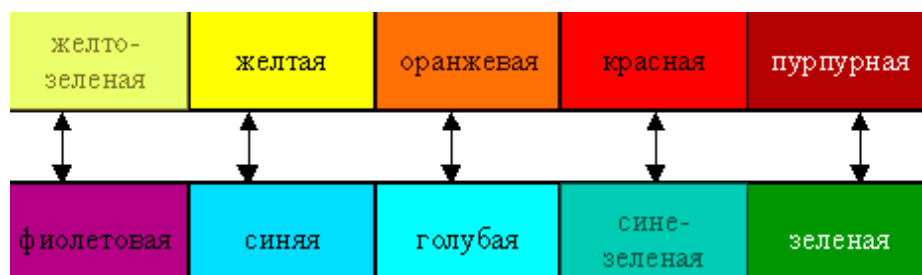
Многие комплексные соединения в кристаллическом состоянии и в водном растворе отличаются яркой окраской. Одно из основных достижений ТКП – объяснение происхождения электронных спектров поглощения (ЭСП) комплексных соединений.

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.

ЭСП в видимой и ультрафиолетовой областях обычно обусловлены переходами  $d$ -электронов. Простейший комплекс  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  содержит только один  $d$ -электрон. В спектре этого комплекса в видимой области имеется одна полоса с максимумом при 500 нм или  $20300 \text{ см}^{-1}$  (рис. 12). Этот максимум относится к переходу электрона с  $t_{2g}$  орбитали на орбиталь  $e_g$ .

Энергия поглощаемого кванта света  $\Delta E = hc/\lambda$  должна быть точно равной параметру расщепления  $\Delta$ . Таким образом, зная длину волны поглощаемого света, соответствующую окраске комплекса, можно рассчитать частоту колебаний и, следовательно, параметр расщепления  $\Delta$ . При этом следует учитывать, что окраска комплекса определяется длиной волны *пропускаемого света* (т.е. дополнительного к поглощаемому).



Так для комплекса  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  спектр соответствует поглощению зеленого света, а окраска комплекса – фиолетовая,  $\Delta_0 = 57 \text{ ккал/моль}$ .

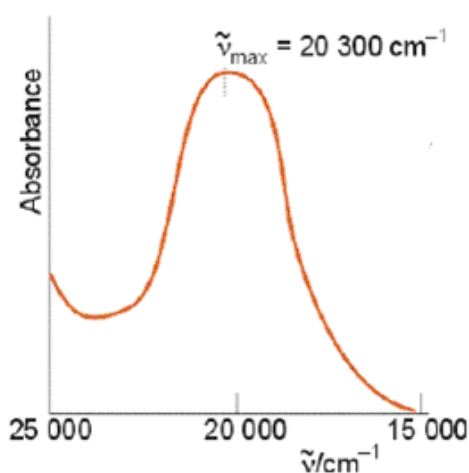


Рис. 12. Спектр поглощения акваиона титана(III)

Приведенный выше ряд лигандов называется спектрохимическим, потому что сила поля лигандов влияет на цвет координационного соединения. При замене в комплексе одного лиганда другим, расположенным в спектрохимическом ряду правее (т.е. обладающим большей силой поля) значение  $\Delta$  возрастет и комплекс поглощает свет с меньшей длиной волны. Так, например, комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$  -красного цвета, а его изомер  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$  - желтый. В ряду комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  при переходе от  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  к  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  и  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  цвет меняется от зеленого к голубому, а затем к сине-фиолетовому. Если переходы  $d$ -электронов невозможны, комплексы бесцветны. Это имеет место в тех случаях, когда на  $d$ -орбиталях электроны отсутствуют ( $\text{Ca}^{2+}$ ) либо они полностью заполнены ( $\text{Zn}^{2+}$ ).

### Окислительно-восстановительные свойства

Исходя из теории кристаллического поля можно объяснить способность координационных соединений к восстановлению или окислению. Так, известно, что в водных растворах ион  $\text{Co}^{3+}$  является сильнейшим окислителем, т.е. ион  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  стремится присоединить электрон и превратиться в гидратированный ион кобальта (II)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . В то же время комплексы  $\text{Co}(\text{II})$ , содержащие во внутренней сфере аммиак или амины, обладают сильно выраженными восстановительными свойствами, т.е. стремятся к превращению в комплексы трехвалентного кобальта. Это связано с тем, что в сильном поле аммиака или аминов ион  $\text{Co}^{2+}$  находится в низкоспиновом состоянии и содержит один электрон на  $e_g$ -орбитали. Переход кобальта (II) в  $\text{Co}^{3+}$  энергетически выгоден, т.к. в результате отрыва электрона с  $e_g$ -орбитали образуется комплекс, в котором все шесть  $d$ -электронов находятся на  $t_{2g}$ -орбиталях. В то же время в аква-ионе  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  центральный ион находится в высокоспиновом состоянии, содержит неспаренные  $d$ -электроны на  $t_{2g}$ -орбиталях и охотно принимает электрон.

## Особенности ТКП

Метод ТКП прост и объясняет и предсказывает:

1. Геометрическое и электронное строение комплексов
2. Магнитные свойства комплексов
3. Окраску комплексов
4. Стабилизацию определенных валентных состояний

Метод ТКП не объясняет и не предсказывает:

1. Положение металлов и лигандов в спектроскопических рядах
2. Образование кратных связей М-М и М-L

ТКП не рассматривает особенности строения лигандов

### 2.4. Теория поля лигандов

Теория поля лигандов (ТПЛ), разработана Ван Флеком и развита Оргелом, Иергенсенем и Бальхаузенем. Она использует представления теорий МО (метода молекулярных орбиталей) и ТКП.

**ММО для комплексов:**

1. Универсален (описывает все свойства комплексов)
2. Сложен (требует знание квантовой механики и теории групп), для расчетов необходимо введение определенных ограничений.
3. Учитывает ковалентное взаимодействие

**1-е приближение ММО для комплексов:**

1. Принимается во внимание только  $\sigma$ -связь М-L
2. Все связи считаются двух электронными
3. Учитываются только валентные орбитали

Точность расчета при этом уступает точности эксперимента, поэтому существенно большее внимание в настоящее время уделяется расчетам по полуэмпирическому методу ТПЛ, который отличается от чисто теоретического МО использованием экспериментальных данных для некоторых расчетных параметров.

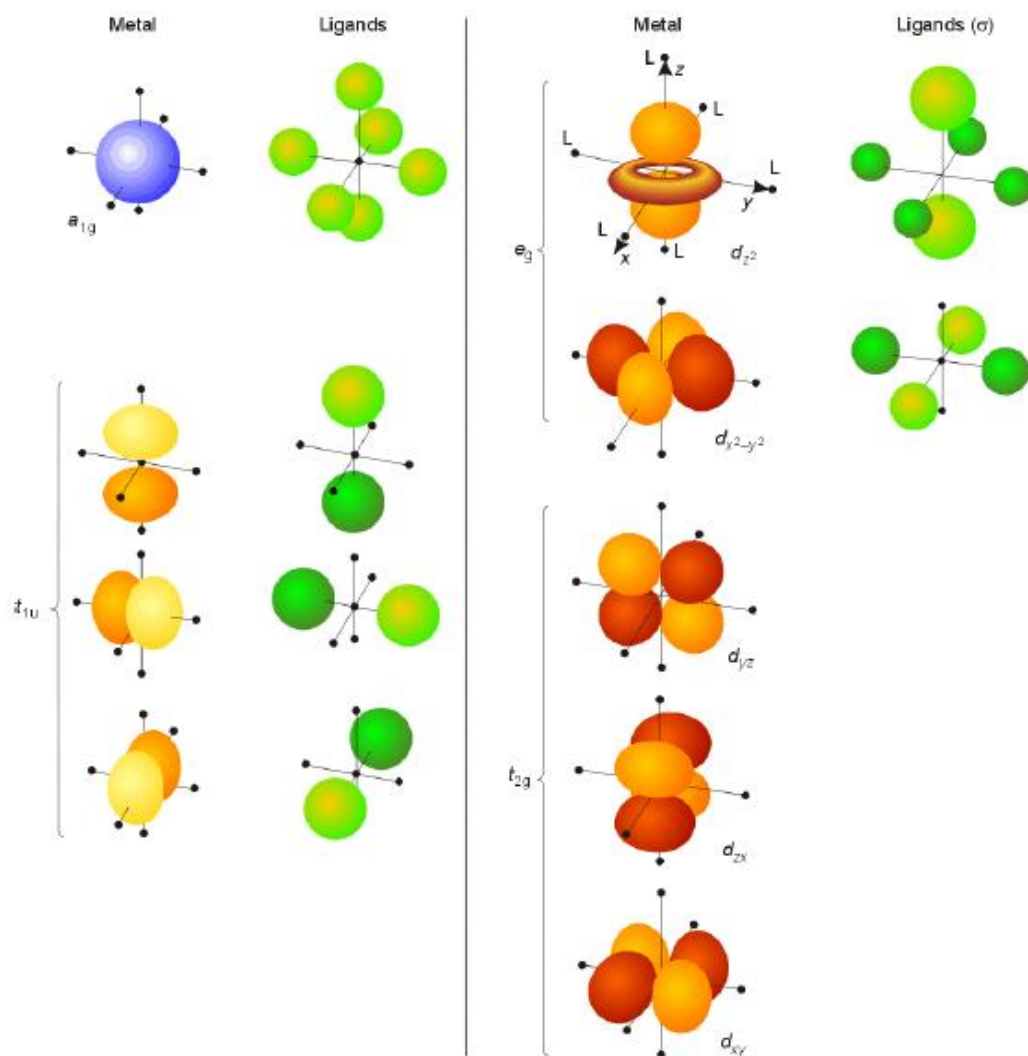


### ***Основные положения теории поля лигандов:***

1. В отличие от ТКП принимается, что образование комплексных соединений, сопровождающееся снятием вырождения с  $d$ -орбиталей центрального иона, происходит не только за счет электростатических сил, но главным образом за счет перекрывания орбиталей центрального иона и лиганда – ковалентного взаимодействия.
2. Взаимодействие двух атомных орбиталей (АО) – центрального иона и лиганда – приводят к образованию двух молекулярных орбиталей (МО). Одна из них (*связывающая*) лежит ниже АО, меньшей по энергии. Другая МО (*разрыхляющая*) лежит выше по энергии, чем вторая из взаимодействующих АО.
3. Согласно ТПЛ взаимодействовать могут только АО, одинаковые по симметрии. Если АО центрального иона не имеют подходящих по симметрии партнеров среди орбиталей лиганда, то эти АО остаются *несвязывающими* – они не изменяют своих энергетических характеристик и не вовлекаются в связь.
4. В ТПЛ соблюдаются принцип Паули и правило Хунда.

Рассмотрим порядок построения энергетических диаграмм октаэдрических комплексов ионов переходных металлов, расположенных в 4 периоде периодической системы.

Валентными орбиталями этих ионов являются:  $4s$ ,  $4p_x$ ,  $4p_y$ ,  $4p_z$ ,  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{z^2}$ ,  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  и  $3d_{yz}$  – всего 9 орбиталей (рис 13).



**Рис. 13.** Орбитальное взаимодействие иона металла в октаэдрическом комплексе с шестью одинаковыми лигандами [<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/shevelkov2.pdf>]

Если выбрать систему координат, как при рассмотрении расщепления энергетических уровней в октаэдрическом поле лигандов, все шесть лигандов будут находиться на трех координатных осях. Тогда, исходя из симметрии орбиталей, в образовании МО могут участвовать орбитали:  $4s$ ,  $4p_x$ ,  $4p_y$ ,  $4p_z$ ,  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{z^2}$ . Остальные орбитали:  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  и  $3d_{yz}$ , которые не могут участвовать в образовании МО, являются *несвязывающими*.

Молекулярные орбитали комплексного иона  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  представлены на рис.14. Справа показано расположение шести орбиталей лигандов, на которых находятся 12 электронов.

Слева показаны девять валентных орбиталей иона  $\text{Ti}^{3+}$ , на которых находится один  $d$ -электрон. В результате взаимодействия шести орбиталей

лигандов с шестью  $d^2sp^3$ -гибридными орбиталями иона  $Ti^{3+}$  образуются двенадцать молекулярных орбиталей: шесть связывающих и шесть разрыхляющих, на которых должны разместиться 13 электронов.

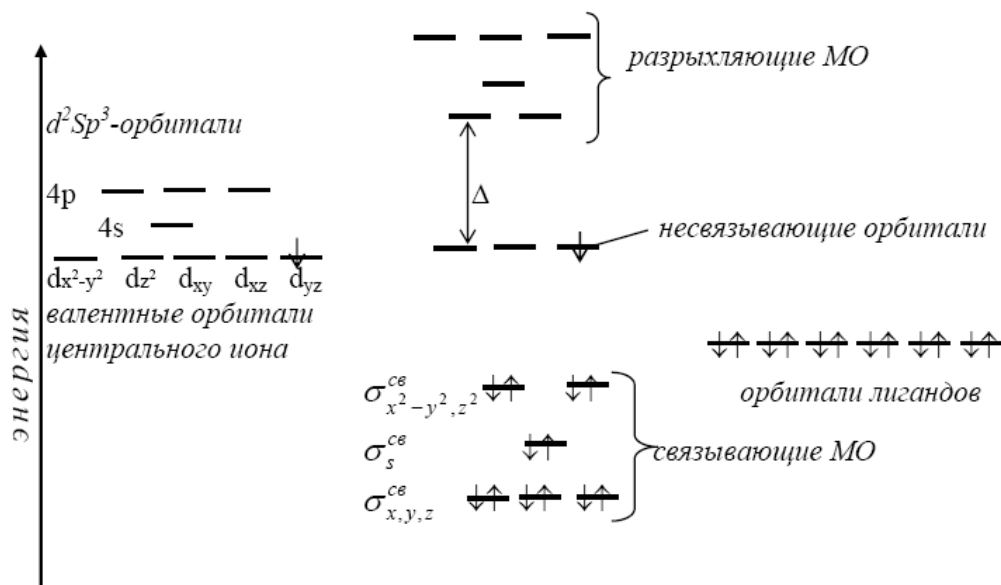
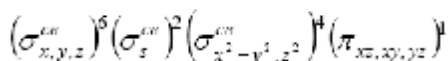


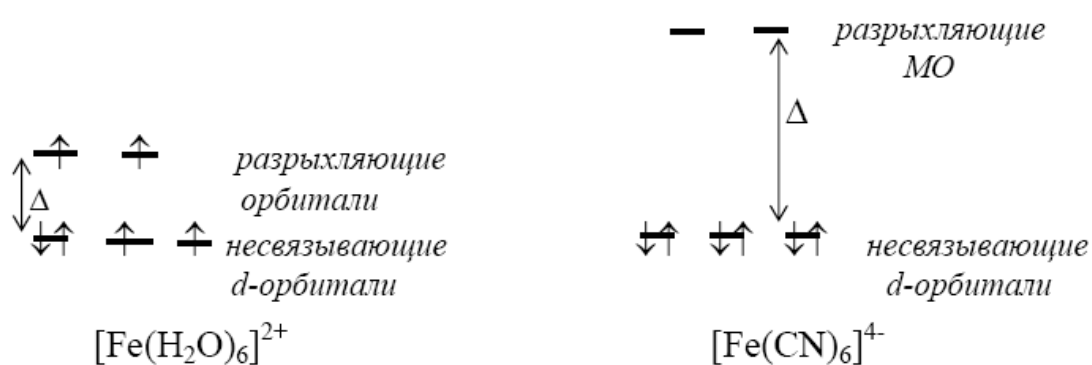
Рис.14. Образование МО иона  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ .

При образовании МО электроны теряют свою индивидуальность и энергия принадлежат молекуле в целом, но для простоты можно считать, что все 12 электронов, принадлежавшие ранее лигандам, переходят на связывающие МО, которые заполняются полностью. Единственный оставшийся электрон переходит на одну из несвязывающих орбиталей. Все разрыхляющие орбитали остаются пустыми. Электронная конфигурация иона  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ :



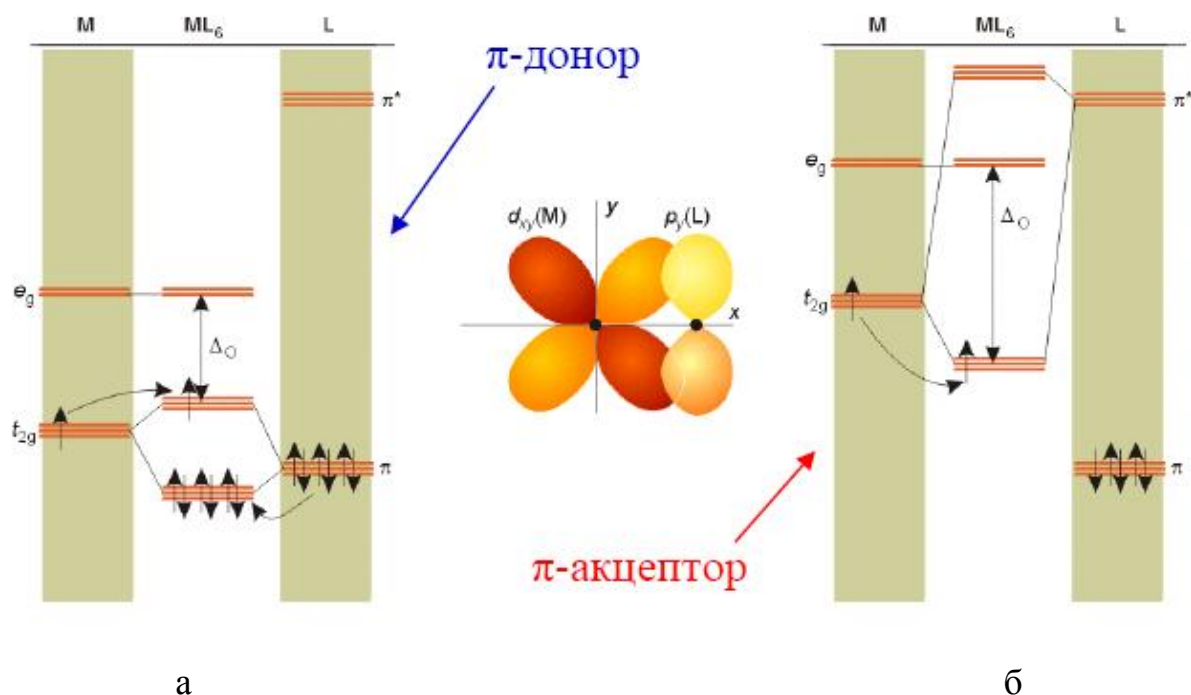
В комплексах  $[ML_6]^{2+}$ , где центральными ионами являются  $Ti^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ , содержатся соответственно 2, 3 и 4  $d$ -электрона. Все эти электроны будут находиться на несвязывающих  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ - орбиталях. При переходе к комплексам  $Fe^{2+}$ , содержащего шесть  $d$ - электронов, возникают два способа размещения этих электронов на молекулярных орбиталях. Рассмотрим в качестве примеров комплексы  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  и  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  (рис. 15).

Если энергетический интервал  $\Delta$  между несвязывающими и разрыхляющими орбиталями невелик, электроны распределяются по ним подобно тому, как это было в свободном катионе, т.е. стремятся занять все пять орбиталей. В этом случае энергия, необходимая для образования новых электронных пар, превышает  $\Delta$  и образующийся комплекс оказывается *высокоспиновым (спин-свободным)*. Если же энергетический интервал  $\Delta$  превышает энергию спаривания электронов, они оказываются спаренными на нижнем подуровне – образуется *низкоспиновый (спин-спаренный)* комплекс.



**Рис. 15.** Высокоспиновые и низкоспиновые октаэдрические комплексы с  $d^6$ -конфигурацией.

ТПЛ позволяет рассматривать строение комплексов с  $\pi$ -связями. Если в плоскости  $xy$  на донорном атоме лиганда есть  $p$ -орбиталь, то она может взаимодействовать с  $d_{xy}$ -орбиталью катиона металла с образованием  $\pi$ -связи (рис. 16).



**Рис. 16.** Влияние  $\pi$ -лиганда на положение МО в комплексном соединении [<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/shevelkov2.pdf>]

При наличии на  $p$ -орбитали лиганда неподеленной пары электронов и вакантной или неполностью занятой электронами  $d_{xy}$ -орбитали центрального иона возникает донорно-акцепторная  $\pi$ -связь.

Так как обычно лиганды имеют большую электроотрицательность, чем центральный атом, возникающая при таком взаимодействии более низко расположенная МО похожа на АО лиганда (связывающая  $t_{2g}$ -орбиталь), а более высоко расположенная молекулярная орбиталь – на АО катиона металла (разрыхляющая  $t_{2g}$ -орбиталь). Возникновение такого рода  $\pi$ -связи («донорная» или «прямая»  $\pi$ -связь, рис. 16 а) приводит к повышению энергии  $t_{2g}$ -орбиталей металла и уменьшению величины  $D_0$ . Орбитали  $t_{2g}$  центрального иона перестают быть несвязывающими, как в комплексах только с  $\sigma$ -связями. Такого рода  $\pi$ -взаимодействие реализуется, если лигандами являются ионы галогенов,  $H_2O$ , спирты, сульфид-ионы и ряд других.

В том случае, если свободные орбитали, участвующие в образовании  $\pi$ -связи принадлежат лиганду, а донорные электроны -  $t_{2g}$ -орбитали катиона

металла,  $\pi$ -связь называется «обратной» («дательной» связью, рис. 16 б). Связывающая МО образуется из АО иона металла, а разрыхляющая МО ближе по характеристикам к АО лиганда. Дательная связь увеличивает  $D_0$ , так как орбитали  $t_{2g}$  центрального иона вовлекаются в образование связи и энергетический уровень их понижается по сравнению с АО, или комплексами в которых имеются только  $\sigma$ -связи. Возникновение дательной связи приводит к росту положительного заряда на центральном ионе, что увеличивает вклад в электростатических сил в комплексообразование, а также упрочняет ковалентную составляющую координационной связи: орбитали  $t_{2g}$  и  $e_g$  еще более удаляются друг от друга. Лиганды CO, CN<sup>-</sup> способны участвовать в образовании дательных связей за счет свободных разрыхляющих  $p$ -орбиталей на углероде, а галогенид-анионы (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) – за счет свободных и довольно низко расположенных  $d$ -орбиталей.

В качестве примера лигандов, способных вступать в образовании  $\pi$ -дательных связей, может служить окись углерода (рис. 17).

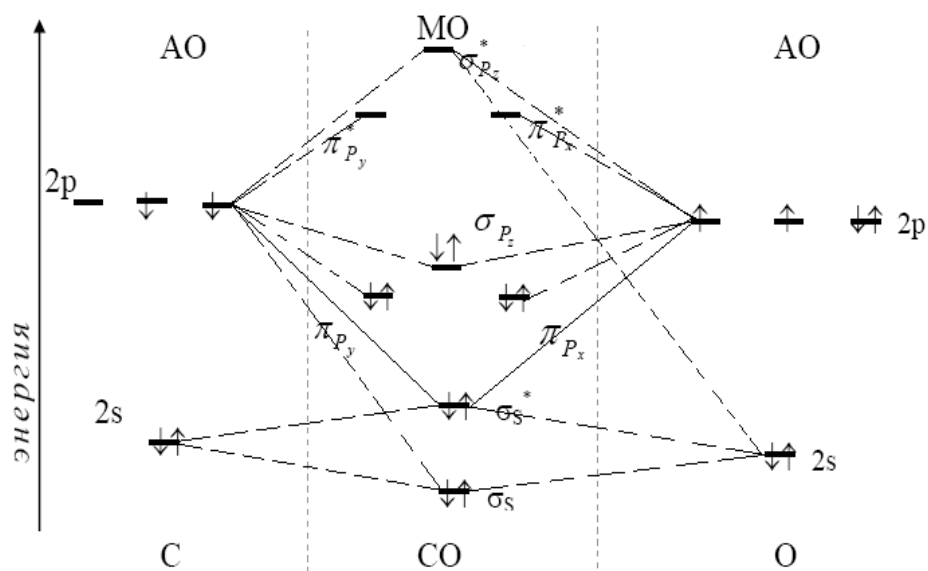
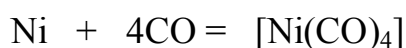


Рис. 17. Энергетическая диаграмма МО молекулы окиси углерода.

Более электроотрицательный кислород молекулы CO в большей мере склонен к присоединению электронов, чем углерод (орбитали ниже

расположены у кислорода). Поэтому возникает асимметрия электронного облака, связывающего атомы С и О. Некоторая полярность связи объясняет большую реакционную способность СО по сравнению с изоэлектронной молекулой N<sub>2</sub>.

Вакантные разрыхляющие  $\pi_y^*$ - и  $\pi_x^*$ - орбитали предоставляются молекулами окиси углерода для заполнения электронами центрального атома (иона). Возникающая  $\pi$ -дативная связь упрочняет координацию лигандов в комплексном соединении. Именно поэтому взаимодействуют с образованием комплексов стабильные в обычных условиях реагенты, например металлический никель (железо):



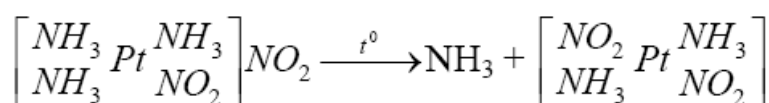
### 3. Взаимное влияние координированных лигандов

Координационная теория Вернера, являющаяся теоретической основой химии комплексных соединений, не рассматривала возможности взаимного влияния лигандов во внутренней сфере. Л.А. Чугаев впервые установил, что в нитрокомплексах платины (II) повышенной реакционной способностью обладают лиганды, находящиеся в транс-положении к нитрогруппе.



Лев Александрович Чугаев  
*Время и место научной деятельности –  
 начало XX в., Россия*

Так при нагревании комплекса  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]\text{NO}_2$  отщепляется молекула аммиака, которая координирована в транс-положении к нитрогруппе:



В дальнейшем систематические исследования нитрокомплексов платины (II) проводились И.И. Черняевым. Результатом этих исследований явилось открытие *закономерности трансвлияния*.

В 1926 году Черняев сформулировал закономерность трансвлияния:

*Анионы, находящиеся во внутренней сфере комплекса, оказывают лабилизирующее действие на лиганды, находящиеся по отношению к ним в транс-положении.*

Закономерность трансвлияния позволила объяснить некоторые правила координационной химии, установленные экспериментально задолго до открытия транс-влияния.

В результате систематических исследований реакций замещения в комплексах платины в 50х г.г. удалось построить следующий ряд трансвлияния лигандов:

$CN^- > C_2H_4 > CO, NO_2^- > Thio > R_2S, R_3P, I^- > Br^- > Cl^- > NH_3, RNH_2 > OH^- > H_2O$

Закономерность трансвлияния была открыта в результате изучения реакций с участием комплексов платины (II) и стала руководящим принципом при выборе путей синтеза новых комплексных соединений. Дальнейшими исследованиями было установлено, что трансвлияние лигандов проявляется также в комплексах платины (IV), палладия (II), кобальта (III), хрома (III), родия (III), иридия (III) и некоторых других металлов. Правда, ряды лигандов по их трансвлиянию для разных металлов несколько различаются. Как уже было отмечено, закономерность трансвлияния вначале была обнаружена на основании *препаративных данных*, т.е. путем химического исследования реакций замещения. Далее различными учеными были предприняты попытки количественно охарактеризовать трансвлияние с помощью различных физико-химических методов. Прежде всего, следует отметить результаты *кинетических исследований*.



## 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, различающихся 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.

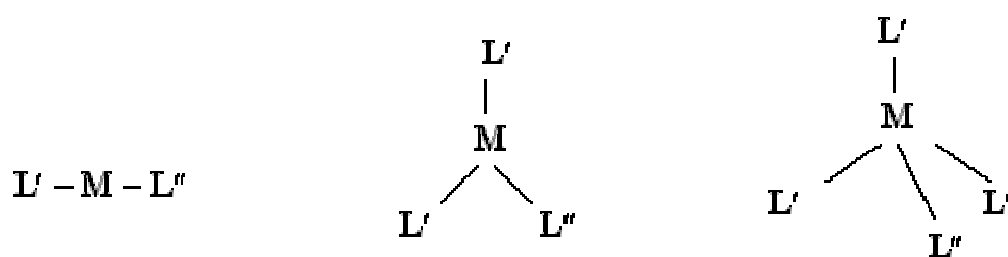
Кроме того, лиганды сложного строения (например, аминокислоты) могут сами по себе образовывать изомеры, координация которых ведет к образованию комплексов одинакового состава с разными свойствами.

### 4.2. Геометрическая изомерия

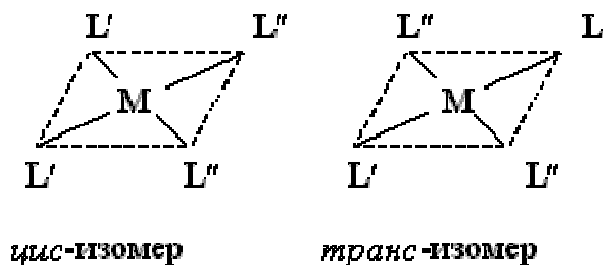
Геометрическая изомерия вызвана неодинаковым размещением лигандов во внутренней сфере относительно друг друга. Необходимым

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.

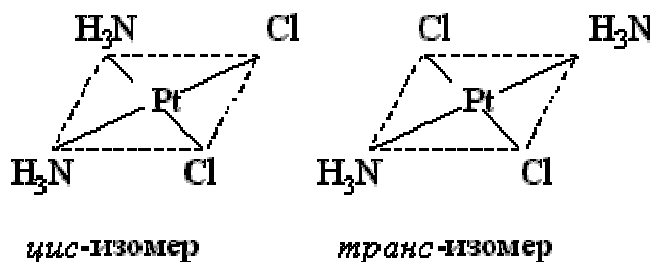
Комплексные соединения с тетраэдрическим, треугольным и линейным строением геометрических изомеров не имеют, поскольку места расположения лигандов двух разных видов вокруг центрального атома равноценны.



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



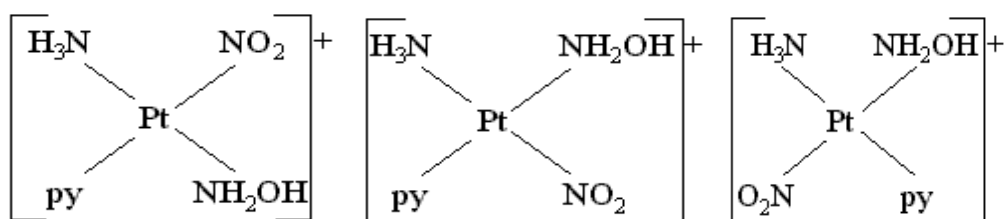
Примером комплексного соединения, имеющего цис- и транс-изомеры, может служить дихлордиамминплатина(II):



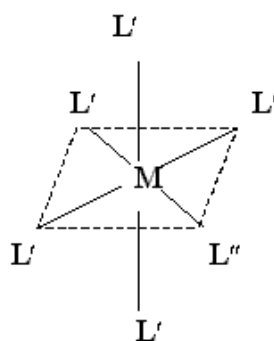
Отметим, что комплексное соединение состава  $[ML'3L'']$  со структурой плоского квадрата не может иметь изомеров: положение лиганда  $L''$  равновероятно в любом углу квадрата. Когда же появляется два разных лиганда, то уже возможно существование двух изомеров (цис- и транс-), отличающихся по свойствам. 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)

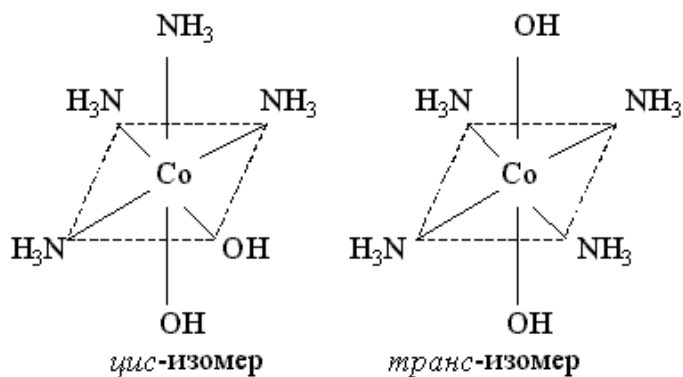
$[Pt(py)(NH_3)(NH_2OH)(NO_2)]Cl$  получены все три изомера:



Октаэдрические комплексы могут иметь множество изомеров. Если в комплексном соединении такого рода все шесть лигандов одинаковы ( $[M6L]$ ) или отличается от всех остальных только один ( $[ML'5L'']$ ), то возможность различного расположения лигандов по отношению друг к другу отсутствует. Например, у октаэдрических соединений  $[ML'5L'']$  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)  $[Co(NH_3)_4(OH)_2]^+$  имеет два изомера:



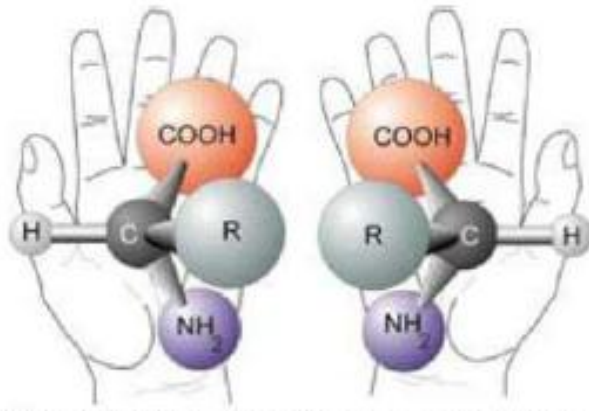
При попытке найти какое-нибудь еще взаимное расположение лигандов  $H_3N$  и  $OH^-$ , которое отличалось бы от указанных выше, мы всегда приходим к строению одного из уже приведенных.

При увеличении в комплексе числа лигандов, имеющих разный химический состав, число геометрических изомеров быстро растет. У соединений типа  $[ML_2L'_2L''_2]$  будет четыре изомера, а у соединений типа  $[ML^1L^2L^3L^4L^5L^6]$ , 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.

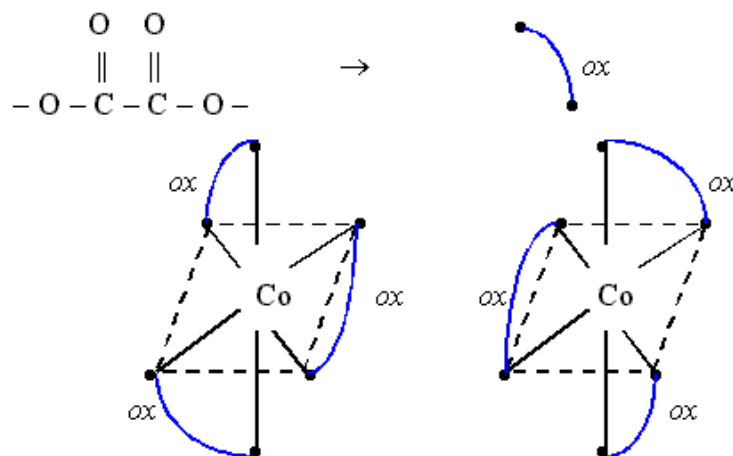
### 4.3. Оптическая изомерия

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 (рис. 18).



**Рис.18.** Оптические изомеры – хиральные, лево- и правовращающие молекулы, являющиеся зеркальным отражением друг друга

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.



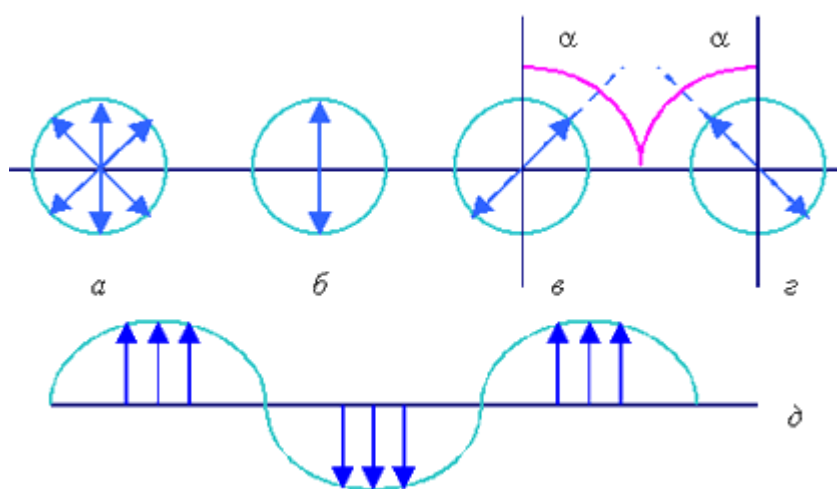
Поскольку полное изображение бидентатного оксалатного лиганда неудобно, его часто обозначают в виде дуги, соединяющей вершины октаэдра.

Как видно из схемы, расположение лигандов в оптических изомерах комплексного аниона  $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$  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.16 (а, б, в, г) точкой обозначен луч света, а стрелками показано, в каких направлениях происходят электромагнитные колебания; а - угол вращения плоскости поляризации.



**Рис.19.** Плоскополяризованный луч света.

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.

Что касается координационных соединений с координационным числом четыре, то здесь возможности появления оптической изомерии весьма ограничены. В случае тетраэдрических комплексов оптическая изомерии теоретически возможна только в тех случаях, когда все четыре лиганда, связанные с центральным атомом, различны.

Для плоскоквдратных комплексов не может быть оптических изомеров даже при четырех различных лигандах.

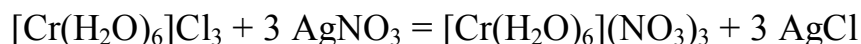
В то же время комплексы с координационным числом 4 могут обладать оптической активностью в тех случаях, когда они содержат оптически активные лиганды.

#### 4.4. Сольватная (гидратная) изомерия

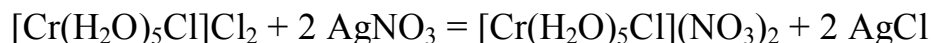
Сольватная (гидратная) изомерия заключается в различном распределении молекул растворителя между внутренней и внешней сферами комплексного соединения, в различном характере химической связи молекул воды с комплексообразователем.

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

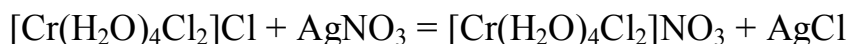
Первый изомер,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  – хлорид гексааквахрома(III) – представляет собой кристаллы серо-сиреневого цвета, которые при растворении в воде образуют фиолетовый раствор. Таковую окраску раствору придают катионы  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Из раствора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



При высушивании два последних изомера теряют внешнесферную воду.

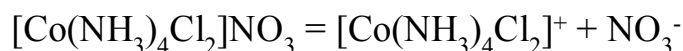
Можно добиться постепенного взаимного перехода изомеров, изменяя рН либо температуру раствора. При этом введение избытка кислоты и

охлаждение способствуют образованию первого изомера, а нагревание – переходу ко второму и третьему изомеру.

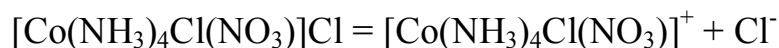
#### 4.5. Ионная изомерия

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:

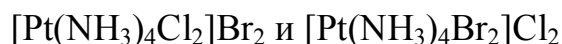


При добавлении к такому раствору  $\text{AgNO}_3$  осадка хлорида серебра не образуется. Ионный изомер упомянутого выше комплекса, хлорид нитратохлоротетраамминкобальта(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_3)]\text{Cl}$ , при растворении в воде диссоциирует иначе:



Из этого раствора при добавлении  $\text{AgNO}_3$  выделяется осадок  $\text{AgCl}$ .

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



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

### 5. Комплексные соединения в растворах

Комплексные соединения катионного и анионного типа чаще всего растворимы в воде; в их водных растворах устанавливаются химические равновесия, иногда довольно сложные. Комплексы - неэлектролиты, как правило, малорастворимы в воде; растворившаяся часть комплексов ведет себя как слабый электролит.



В неводных растворах комплексных соединений могут также 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.

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

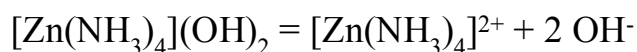
Растворимые комплексные соединения, не имеющие внешней сферы, ведут себя в растворах как слабые электролиты.

### **5.1. Диссоциация ионов внешней сферы**

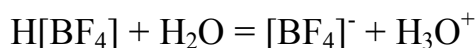
Комплексные соединения, имеющие ионную внешнюю сферу, в растворе подвергаются диссоциации на комплексный ион и ионы внешней сферы. Они ведут себя в разбавленных растворах как сильные электролиты: диссоциация протекает моментально и практически нацело. Примеры такого рода:



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):

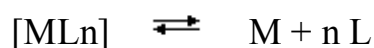


Комплексные соединения с внешнесферными катионами водорода (типа гексафторосиликата водорода или тетрафторобората водорода) в водном растворе нацело подвергаются протолизу. Они являются сильными кислотами:



## 5.2. Обратимая диссоциация комплексов

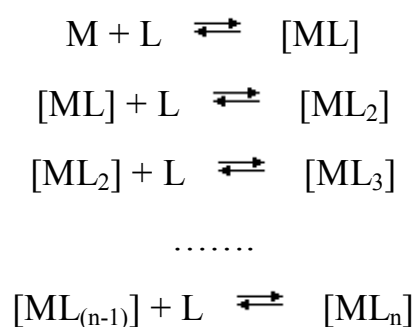
Однако на диссоциации внешнесферных ионов процесс не заканчивается. Комплексные ионы, в свою очередь, подвергаются обратимой электролитической диссоциации, уже как слабые электролиты, по схеме:



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.

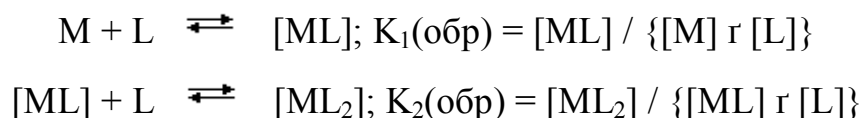
Аналогичным образом происходит и обратный процесс – образование комплекса. Сначала во внутренней сфере появляется один лиганд, затем второй, третий и так далее:



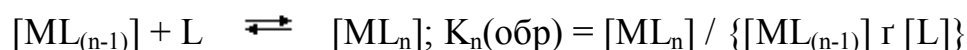
Процесс комплексообразования завершается, когда число присоединившихся моодентатных лигандов L станет равным координационному числу комплексообразователя M. При этом устанавливается динамическое равновесие, поскольку наряду с образованием комплексов идет и их диссоциация.

### 5.3. Ступенчатая и полная константы образования

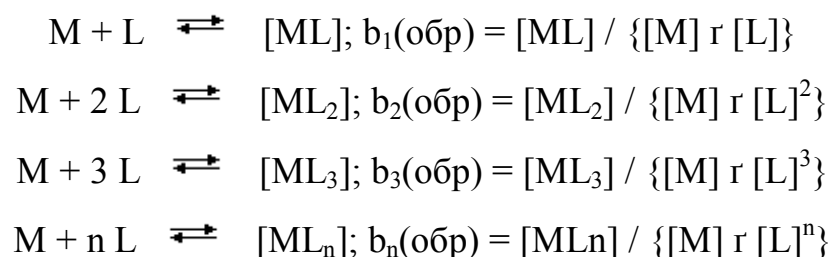
Состояние равновесия реакций комплексообразования можно охарактеризовать ступенчатой константой образования  $K_i(\text{обр})$  комплекса, а именно:



Для  $n$ -ой степени комплексообразования ступенчатая константа образования  $K_n$  равна:

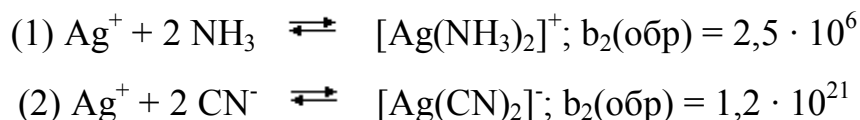


Существует и другой способ описания равновесия при комплексообразовании – с помощью полных (или суммарных) констант образования данного комплекса  $b_i(\text{обр})$ :



### 5.4. Константы образования и прочность комплексов

Полная константа образования комплекса  $b_n(\text{обр})$  характеризует устойчивость комплексного соединения: чем больше значение  $b_n(\text{обр})$ , 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  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , поскольку, судя по большему значению константы образования, равновесие в реакции (2) сильнее смещено вправо, чем в (1).

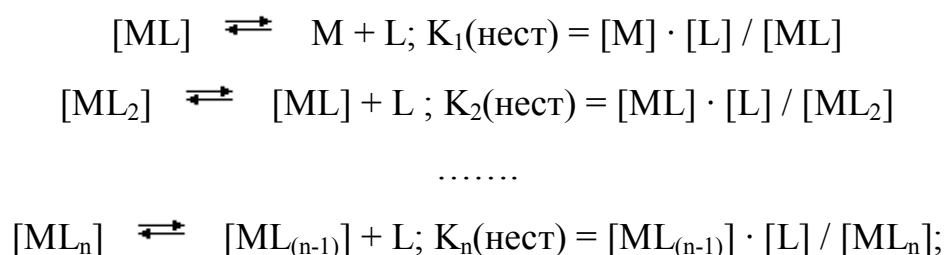
Индекс  $n$  у константы образования комплекса равен координационному числу центрального атома в том комплексном соединении, которое оценивается.

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

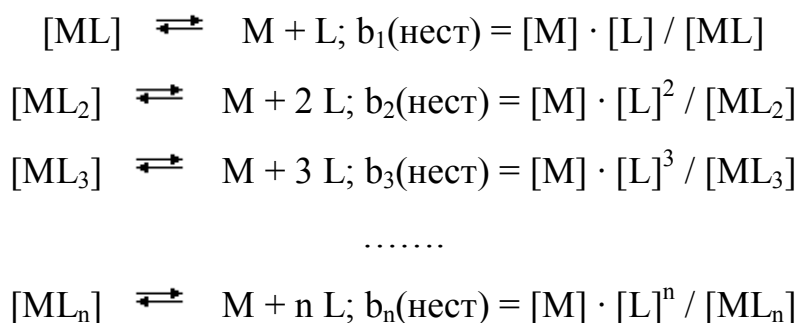
$$b_n(\text{обр}) = K_1(\text{обр}) \cdot K_2(\text{обр}) \cdot K_3(\text{обр}) \cdot \dots \cdot K_n(\text{обр})$$

### 5.5. Константы нестойкости координационных соединений

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:

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

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

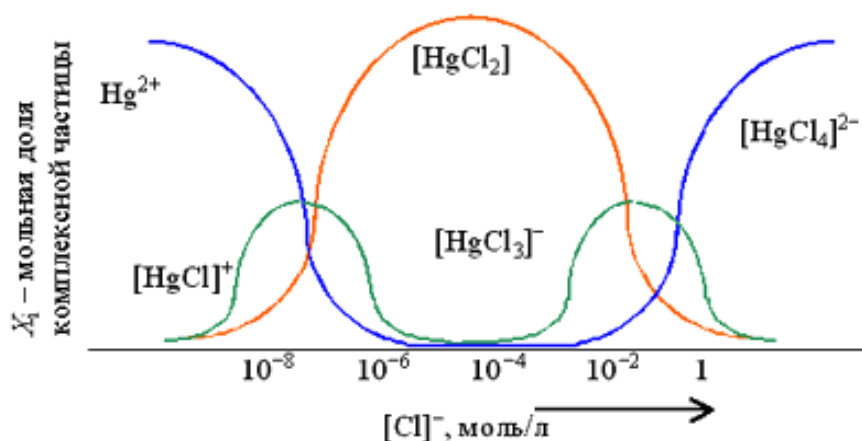
Ступенчатое комплексообразование можно проиллюстрировать примером взаимодействия иона  $\text{Hg}^{2+}$  (как комплексообразователя) с ионами  $\text{Cl}^-$  (как лигандом):





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. 20 видно, что уже при концентрации хлорид-ионов, равной  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л, в растворе полностью исчезают катионы  $\text{Hg}^{2+}$  и образуются преимущественно нейтральные частицы  $[\text{HgCl}_2]$ .



**Рис. 20.** Распределение хлоридных комплексов ртути (II) в зависимости от молярной концентрации хлорид-ионов

При концентрации хлорид-ионов около 0,1 моль/л в растворе присутствуют комплексы  $[\text{HgCl}_2]$ ,  $[\text{HgCl}_3]^-$  и  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ .

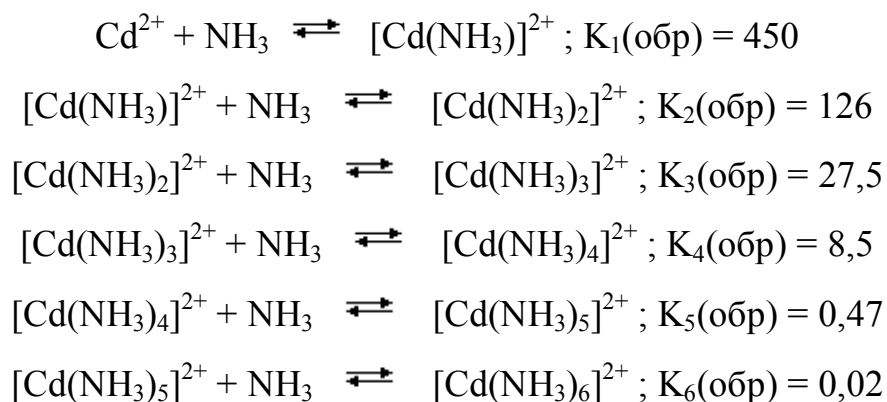
При концентрации ионов  $\text{Cl}^-$  свыше 1 моль/л в растворе присутствуют только тетрахлоромеркурат(II)-ионы  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ , которые довольно легко диссоциируют, отщепляя хлоридный лиганд, но обладают достаточно высокой полной константой образования:

$$b_4(\text{обр}) = K_1(\text{обр}) \cdot K_2(\text{обр}) \cdot K_3(\text{обр}) \cdot K_4(\text{обр}) =$$

$$= (1,85 \cdot 10^5) \cdot (3,2 \cdot 10^7) \cdot 14 \cdot 10 = 8,3 \cdot 10^{14}$$

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  $\text{Cd}^{2+}$ , с молекулами аммиака, выполняющими функции лиганда, протекает поэтапно, с постепенным уменьшением значения ступенчатой константы образования:



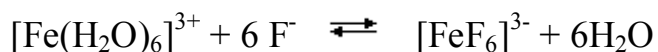
Однако бывают и исключения, например, уже указанные выше хлоридные комплексы ртути(II).

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.

### 5.6. Примеры образования и разрушения комплексных соединений

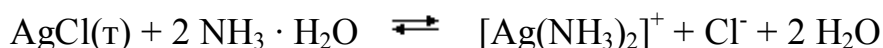
Рассмотрим некоторые примеры образования и разрушения комплексных соединений в растворе.

При растворении фторида калия в желтом растворе  $\text{FeCl}_3$  наблюдается обесцвечивание последнего вследствие образования очень прочного гексафтороферратного аниона:

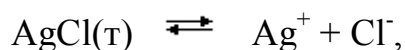


В этой реакции комплексообразования происходит замещение в комплексных аква-катионах слабо связанных с комплексообразователем молекул воды на фторид-ионы с образованием очень устойчивого комплексного аниона.

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



В этом случае концентрация ионов  $\text{Ag}^+$ , присутствующих в насыщенном растворе AgCl за счет фазового равновесия

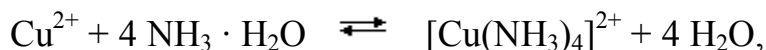
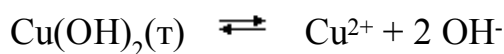


будет уменьшаться из-за их связывания в виде довольно прочных комплексных катионов диаминсеребра(I) с  $b_2(\text{обр})$ , равной  $1,6 \cdot 10^7$ . В результате произведение концентраций  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  становится ниже значения произведения растворимости AgCl, и осадок растворяется.

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

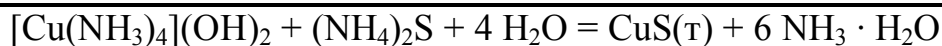
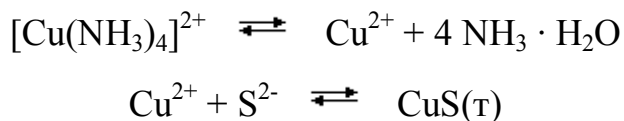


так как ион меди(II) образует очень прочный комплексный катион состава  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , с константой образования  $b_2(\text{обр})$ , равной  $7,9 \cdot 10^{12}$ . Процесс образования комплекса отвечает следующим реакциям:



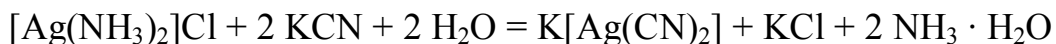
В растворе, содержащем комплексные катионы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , концентрация катионов  $\text{Cu}^{2+}$  весьма мала и недостаточна для достижения значения произведения растворимости гидроксида меди(II) ( $\text{ПР} = 5,6 \cdot 10^{-20}$ ). Но при добавлении к раствору  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$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

выпадает черный осадок CuS ( $IP = 1,4 \cdot 10^{-36}$ ), 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  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  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  $[Ag(CN)_2]^-$  прочнее, чем  $[Ag(NH_3)_2]^+$ .

Из приведенных примеров видно, что возможность образования комплексного соединения в значительной мере зависит от значения полной константы образования  $b_n$ . 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.

**Таблица 4.** Константы образования некоторых комплексных ионов (25 °С)

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

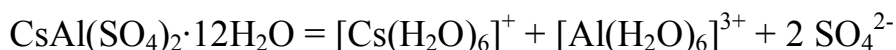
Результаты многочисленных исследований показали, что устойчивость комплексных соединений в ряду комплексообразователей марганец(II) – железо(II) – кобальт(II) – никель(II) – медь(II) увеличивается, независимо от природы лиганда и координационного числа. Это так называемый “естественный порядок устойчивости”.

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 – алюмоцеизиевых квасцов состава  $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  происходит полная диссоциация:



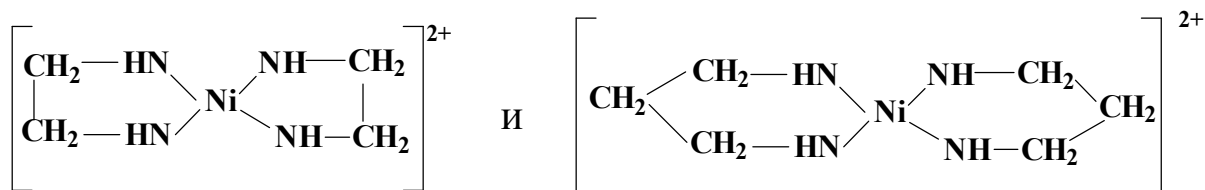
И в растворе, и в кристаллическом состоянии (в узлах кристаллической решетки) у этого соединения обнаруживаются аквакомплексы  $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  и  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Поэтому координационную формулу этого соединения следует записывать как  $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ , 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  $b_4(\text{обр})$  которого равна  $1,6 \cdot 10^5$ . Следовательно, формулу кристаллизующегося в этом случае соединения надо записывать как  $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$  – тетрахлорокупрат(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.

### 5.7. Хелатный эффект

Л.А. Чугаев в 1906 г впервые сформулировал *правило циклов*, согласно которому *хелатные соединения*, т.е. содержащие бидентатные или полидентатные лиганды являются более прочными по сравнению с комплексами, не содержащими циклов. На основании экспериментальных данных он сделал вывод, что наиболее прочными являются пяти- и шестичленные циклы. Примерами таких прочных комплексов могут служить соединения никеля (II) с этилендиамином и пропилендиамином



Первое соединение содержит пяти-, а второе – шестичленные циклы.

Правило циклов было сформулировано на основе *качественных* данных о ходе химических реакций.

*Количественные данные*, характеризующие прочность хелатных соединений, были получены в 40 - 50х годах XX в. Известно, что термодинамическая устойчивость комплексов характеризуется величинами констант устойчивости (или констант нестойкости). Шварценбах назвал *разность между логарифмами констант устойчивости хелатного комплекса и комплекса, не содержащего циклов, хелатным эффектом*.

Для приведенного выше комплекса  $[\text{Ni(en)}_2]^{2+}$  логарифм общей константы устойчивости равен 14,2, а для второго комплекса, содержащего пропилендиамин, - 13,7. В то же время аммиачный комплекс с тем же координационным числом  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

характеризуется величиной, равной 8,3. Таким образом, хелатные комплексы никеля являются на много порядков более прочными по сравнению с аммиакатом.

Вместе с тем сравнение двух первых чисел показывает, что пятичленные циклы несколько прочнее шестичленных. Циклы, содержащие четыре, а тем более три звена, являются напряженными и потому – менее устойчивыми.

## **6. 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.

### 6.1. Элементы главных подгрупп

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.

p-Элементы могут быть, в зависимости от положения в Периодической системе, и типичными комплексообразователями или 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 IIIA-обладают достаточно высокой комплексообразующей способностью. Минимальная способность к комплексообразованию наблюдается у элементов VIIIA-группы.

## 6.2. Элементы побочных подгрупп

*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, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, 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.

*f*-Элементы Периодической системы, подобно бору и алюминию, образуют различные комплексные соединения, которые, однако, более устойчивы, чем производные В и Al. Особенно характерными для *f*-элементов являются комплексы с кислородсодержащими лигандами. Но, в отличие от *d*-элементов, лантаноиды (4*f*-элементы) образуют сравнительно небольшое число комплексов. Это объясняется неспособностью внутренних *f*-орбиталей к гибридизации, которая могла бы привести к появлению прочных ковалентных связей, а также более значительными размерами ионов 4*f*-элементов по сравнению с ионами *d*-элементов. Увеличение размеров

ионов приводит к ослаблению электростатического притяжения комплексообразователя и лигандов. В комплексах с участием 4f-элементов связи металл-лиганд носят почти исключительно ионный характер.

Актиноиды (5f-элементы) более склонны к образованию комплексов, чем лантаноиды (4f-элементы). Это различие вызвано участием 5f-орбиталей в гибридизации с образованием ковалентных связей с лигандами. Энергия 5f-, 6d-, 7s- и 7p-орбиталей сравнимы между собой и, следовательно, переход электронов с одной атомной орбитали на другую не требует существенной затраты энергии. Поэтому часто для 5f-элементов невозможно точно указать, какие именно орбитали участвуют в образовании связей в комплексах, а также определить характер данной связи как ионной или ковалентной.

## **7. Методы исследования строения координационных соединений**

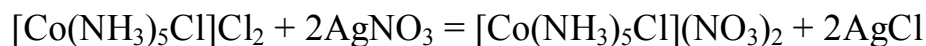
Первым этапом исследования химического соединения является его элементный анализ. Качественный и количественный анализ комплекса позволяет установить его состав, т.е. выяснить, какие элементы и в каких количественных соотношениях входят в его состав. Вместе с тем результаты анализа ничего не говорят о строении комплекса, т.е. о том, какие частицы входят в состав внутренней сферы, а какие – находятся во внешней сфере.

Для выяснения строения комплексов широко применяются разнообразные химические и физико-химические методы. Познакомимся с наиболее распространенными химическими и кондуктометрическими методами.

Будем исходить из того, что центральный атом связан со всеми лигандами достаточно прочно. Это имеет место во многих комплексах платины, палладия, кобальта, хрома, железа и других металлов. В таких случаях в растворах присутствуют только комплексный ион и ионы, находившиеся во внешней сфере.

## 7.1. Химический метод

Рассмотрим в качестве примера комплексное соединение кобальта, анализ которого позволил установить его эмпирическую формулу  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ . Известные качественные реакции показали, что в растворе нет свободных ионов кобальта и молекул аммиака. Это свидетельствует о том, что эти частицы входят в состав внутренней сферы. Вместе с тем добавление к раствору комплекса соли серебра приводит к мгновенному выпадению белого осадка  $\text{AgCl}$ . Следовательно, ионы  $\text{Cl}^-$  находились во внешней сфере. Теперь проведем количественный опыт. Растворим в воде навеску комплекса и добавим к раствору избыток нитрата серебра. Выпавший осадок хлорида серебра отфильтруем, высушим и взвесим. Расчет покажет, что 1 моль комплекса дает 2 моль  $\text{AgCl}$ . Значит из трех хлорид ионов, содержащихся в комплексе, только два находятся во внешней сфере. Координационная формула комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , а его взаимодействие с нитратом серебра описывается уравнением:



## 7.2. Кондуктометрический метод

*Кондуктометрией* называются методы исследования, основанные на измерении электрической проводимости растворов с помощью прибора, называемого *кондуктометром*.

Проводимость растворов электролита зависит от концентрации и подвижности ионов. В соответствии с законом независимости движения ионов предельная молярная проводимость электролита  $\lambda_0$  равна сумме предельных подвижностей катионов  $\lambda_{0,+}$  и анионов  $\lambda_{0,-}$ :  $\lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-}$ .

В табл. 5 приведены экспериментально найденные предельные подвижности некоторых катионов и анионов. Из таблицы видно, что все одновалентные ионы-катионы и анионы за исключением  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , обладают предельной подвижностью 40-80  $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Отсюда следует, что растворы всех

солей, диссоциирующих на два иона, имеют предельную молярную проводимость, равную 80- 150  $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ .

**Таблица 5.** Предельные подвижности катионов  $\lambda_{0,+}$  и анионов  $\lambda_{0,-}$  при 25°C

Катион	$\lambda_{0,+}$ $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	Катион	$\lambda_{0,+}$ $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	Анион	$\lambda_{0,-}$ $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	Анион	$\lambda_{0,-}$ $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$
$\text{Li}^+$	38.6	$\text{Ca}^{2+}$	119.0	$\text{F}^-$	55.4	$\text{CO}_3^{2-}$	138.6
$\text{Na}^+$	50.1	$\text{Mg}^{2+}$	106.0	$\text{Cl}^-$	76.3	$\text{SO}_3^{2-}$	144.0
$\text{K}^+$	73.5	$\text{Sr}^{2+}$	119.0	$\text{Br}^-$	78.1	$\text{SO}_4^{2-}$	160.0
$\text{Rb}^+$	77.8	$\text{Ba}^{2+}$	127.0	$\text{I}^-$	76.1	$\text{CrO}_4^{2-}$	166.0
$\text{Ag}^+$	61.9	$\text{Al}^{3+}$	189.0	$\text{NO}_3^-$	71.4	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	297.3
$\text{Cs}^+$	77.3	$\text{Fe}^{3+}$	204.0	$\text{SCN}^-$	66.0	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	444.0
$\text{H}^+$	349.8	$\text{La}^{3+}$	208.8	$\text{OH}^-$	197.6		

Из приведенных данных также следует, что соли, распадающиеся на 3 иона, характеризуются величиной предельной молярной проводимости 200 – 270  $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ .

В качестве иллюстрации рассмотрим ряд комплексных соединений платины (IV), который начинается с анионного комплекса  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  и в результате постепенного замещения хлоридных лигандов молекулами аммиака заканчивается катионным комплексом  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ . Такие ряды комплексов называются *переходными рядами Вернера-Миолати*. По мере замещения анионов нейтральными молекулами изменяется заряд комплекса, а значит число ионов, на которые он диссоциирует и величина молярной проводимости. В табл.6 . приведены соединения, образующие переходный ряд Вернера-Миолати, и найденные опытным путем значения предельной молярной проводимости.

Таким образом, определив экспериментально предельную молярную проводимость комплекса, можно установить количество ионов, находящихся во внешней сфере. Так, если приготовить разбавленный ( $5\cdot 10^{-4}$  -  $1\cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>) раствор комплекса  $\text{CoCl}_3\cdot 5\text{NH}_3$ , который исследовали химическими методами, и определить его молярную проводимость, она окажется равной



243  $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ , что будет подтверждением правильности установленной координационной формулы  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .

**Таблица 6.** Предельная молярная проводимость комплексов

Соединение	Заряд комплекса	Число ионов	$\lambda_{0, \infty}$ , $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	-2	3	256.0
$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$	-1	2	108.0
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	0	0	1.5
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$	+1	2	97.0
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	+2	3	229.0
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$	+3	4	404.0
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$	+4	5	523.0

Кроме кондуктометрического метода существует ряд других физико-химических методов определения строения и различных свойств координационных соединений: потенциометрия, спектрофотометрия, измерение растворимости, полярография и др.

## 8. Практическое применение координационных соединений.

**1. Аналитические реагенты.** Большинство аналитических методик опирается на реакцию комплексообразования. При этом либо сами аналитические реагенты являются комплексами (реактив Несслера, гексацианноферраты и гексацианоферриты калия и проч.), либо анализируемый объект в начале переводится в комплекс, а затем происходит его количественное определение, связанное с применением различных химических и физических методов.

Применение комплексообразования в аналитической химии основано на кардинальном изменении свойств анализируемого объекта, среди которых:

- Растворимость (экстракция и выделение, гравиметрия).
- Окислительно-восстановительные свойства. (ОВ-титрование).
- Величина заряда иона, то есть электрические свойства (кулонометрия, полярография).

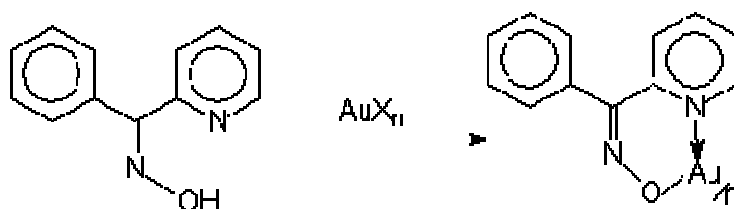
d) Изменение окраски (фотометрия, спектрометрия).

**2. Металлургическая промышленность.** Комплексообразование применяют для разделения и очистки металлов, в особенности ценных. Известно, например, что золото извлекают через цианидный комплекс.

Применение координационной экстракции дает следующие преимущества технологических процессов:

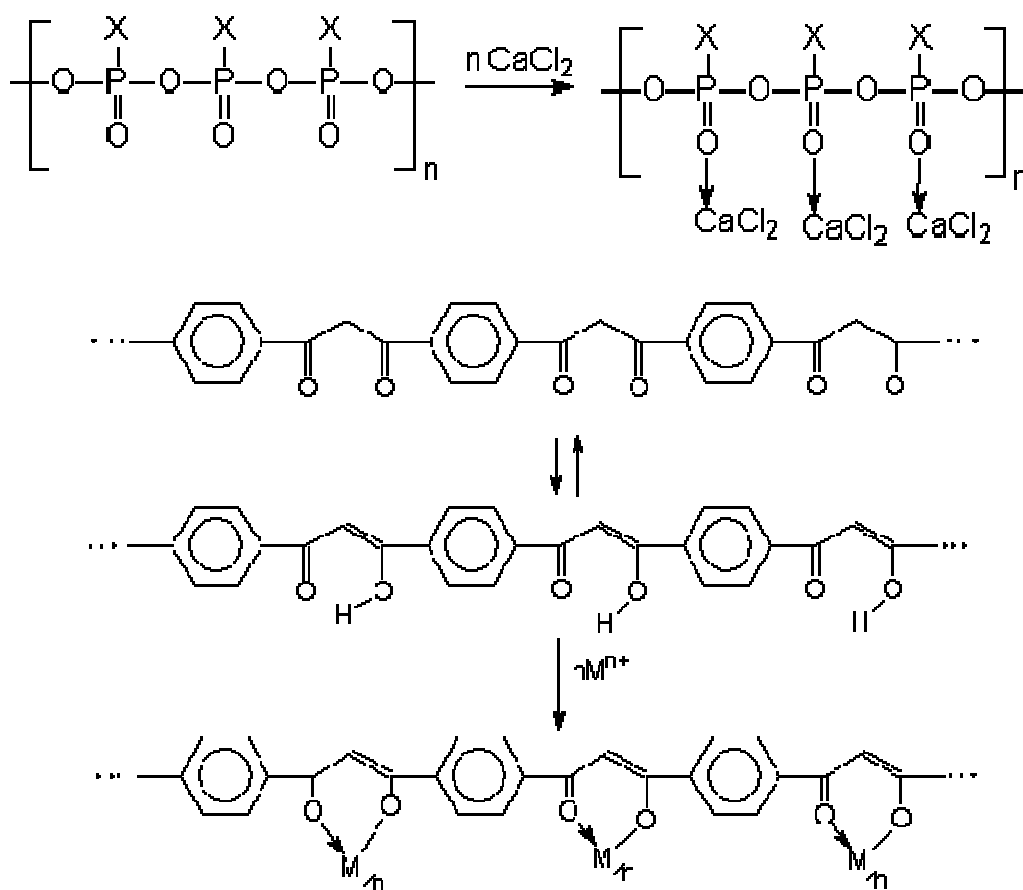
- Непрерывность экстракции
- Простота аппаратного оформления
- Компактность аппаратуры
- Бесшумность (так как работа производится с жидкостями)
- Возможность разделения трудноразделяемых металлов, например, Zr/Hf, Ta/Nb, лантаноиды и актиноиды.
- Высокая чистота получаемых продуктов.
- Возможность работы с радиоактивными металлами – ураном, торием, плутонием.

При этом используются такие лиганды, как бутилфосфат,  $(C_4H_9O)_3PO$ ,  $(C_8H_{15})PO$ , дипиридил,  $(C_4H_9O)_3N \rightarrow O$ . Следует отметить, что экстрагент подбирается в основном практическим подбором, так как теория в данной области еще не разработана.



**3. Ионообменные смолы.** При очистке воды используют полимерные лиганды, образующие хелаты с заданным ионом.

В таких ионообменных смолах участвуют не только электростатические силы, но и донорно-акцепторное связывание, что приводит к повышению значений констант обмена и селективности ионитов. Некоторые из таких ионитов включают полифосфаты и полиаминокислоты, являющиеся основой животных и растительных белков.



**4. Электролитическое осаждение металлов.** В случае прямого электролитического осаждения металлов из их простых солей (например, никелирование, хромирование) покрытие получается рыхлым и лишенным каких-то потребительских качеств. В случае использования источника металла координационных соединений удастся существенно повысить прочность и плотность осадков, что, в свою очередь, повышает их защитные свойства. Однако, в настоящее время состав электролитических ванн подбирается в основном эмпирическим путем.

Новым направлением в этой области является осаждение металлов из неводных сред и получение сплавов электролизом.

**5. Катализаторы органического синтеза.** Комплексные соединения имеют огромное значение в каталитических процессах и

технологиях: органический синтез, полимеризация, поликонденсация, алкилирование, ацилирование и прочие.

*А) Катализаторы полимеризации.* Циглер и Натта установили, что с помощью комплексных соединений тетрахлорида титана с алкилгалогенидами ( $TiCl_4 \cdot AlCl_n(Alk)_m$   $m=2,3$ ;  $n+m=3$ ) можно получать полиэтилен с высоким молекулярным весом. При этом применение катализаторов Циглера – Натта дает следующие преимущества:

- Универсальность (катализируются процессы полимеризации практически всех непредельных углеводородов).
- Стереоспецифичность.
- Возможность проведение реакции при низких температурах и давлении, что удешевляет продукт.

*Б) Катализаторы гидрирования (присоединение  $H_2$ ) и карбонилирования (присоединение  $CO$ ) непредельных соединений.* При этом в качестве катализаторов применяются карбонильные комплексы  $[Co_2(CO)_8]$  и  $[HCo(CO)_4]$ .

*В) Ацилирование и алкилирование.* В реакции Фриделя – Крафтса в качестве катализатора используют комплекс алюминия. Как известно, реагентом служит смесь ацилирующего агента (ацетилхлорид, уксусный ангидрид) и безводного хлорида алюминия в хлороформе или хлористом метиле:

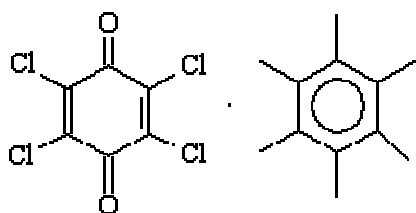
Комплексные соединения и сами реакции комплексообразования играют большую роль в других реакциях органического синтеза:

- Карбонилирования непредельных соединений;
- Гидратация непредельных соединений;
- Каталитическое окисление углеводородов в присутствии солей  $Co^{+2}$ .

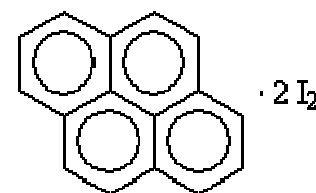
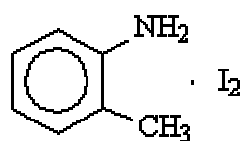
- Дегидрирование в присутствии солей  $Pt^{+2}$

**6. Рабочие материалы в лазерной технике.** Координационные соединения (точнее, их концентрированные растворы) могут применяться как рабочие материалы в лазерной технике. Например, в качестве таковых нашли широкое использование в-дикетонаты лантаноидов (Eu, Lu, Er). Появление этой области применения комплексов редко-земельных элементов способствовало всплеску интереса к ним. Изучаются их оптические, электрические и другие свойства как в растворе, так и в поликристаллическом состоянии. Они также используются в ядерной технике для термоэлектрического преобразования энергии.

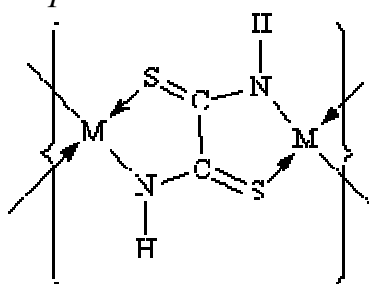
**7. Соединения со специальными свойствами.** Многие комплексы обладают специальными свойствами и могут служить в качестве полупроводников:



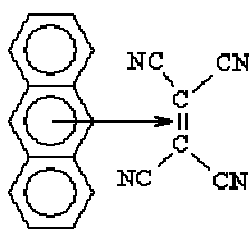
гексаметиленбензол-хлоранил



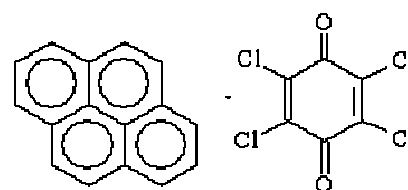
Комплексы с молекулярным иодом



Дитиоамидаты металлов

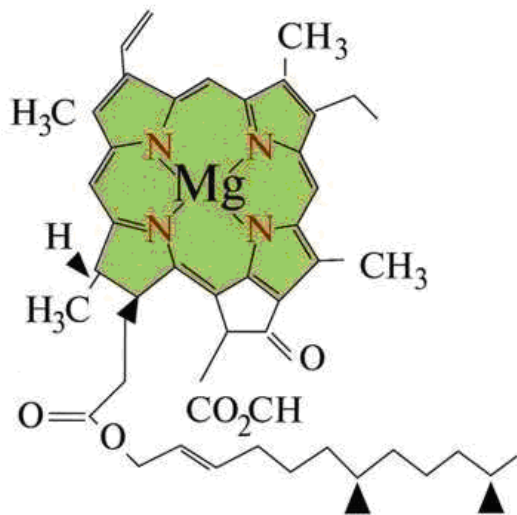


Органические  $\pi$ -комплексы

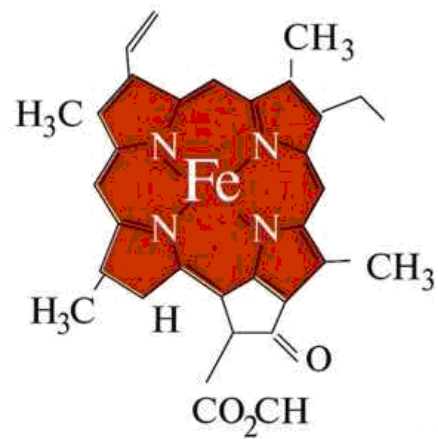


Такие комплексы при температуре 1 - 3 К переходят в сверхпроводящее состояние.

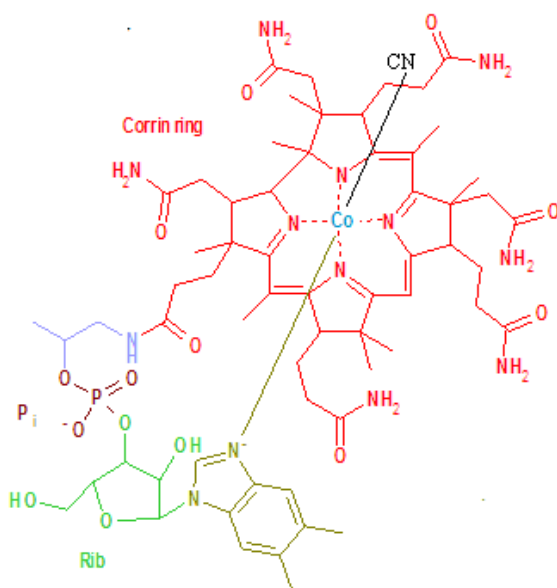
**8. Природные соединения.** Координационные соединения распространены в природе. Например:



Хлорофилл

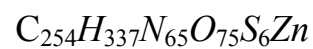


гемоглобин



Витамин В12 (цианокобаламин)

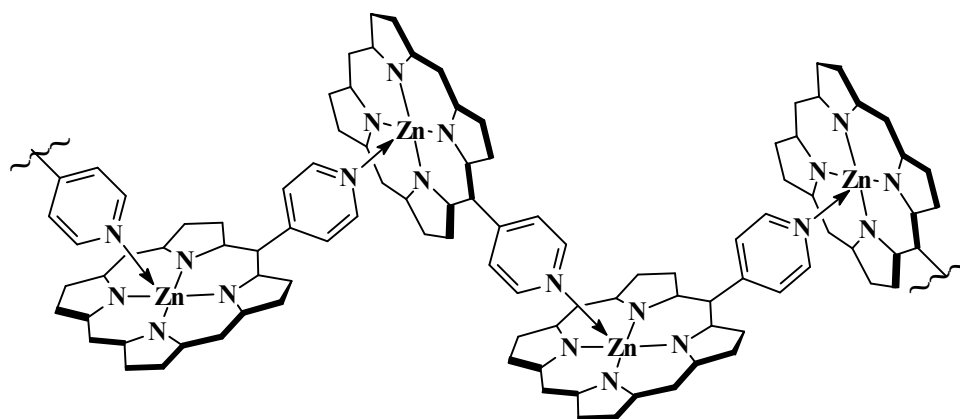
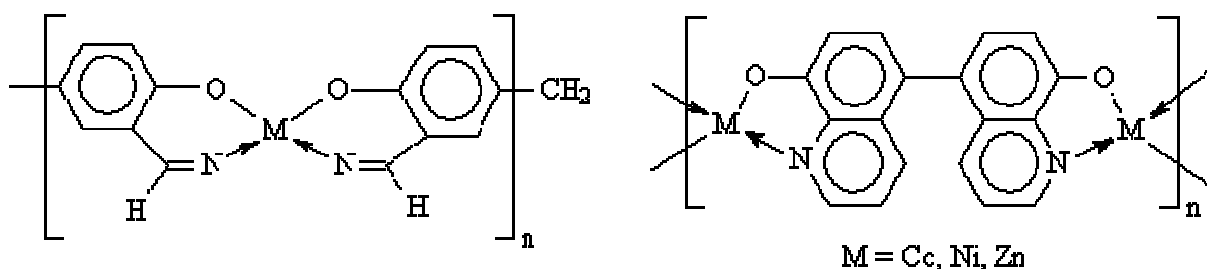
▪Инсулин – комплекс цинка



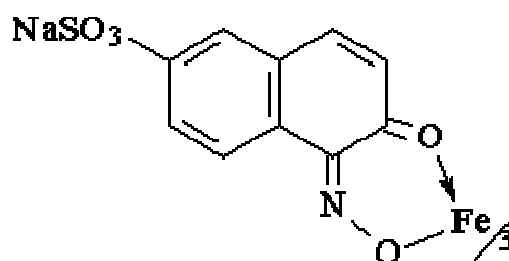
**9. Лекарственные препараты.** Комплексные соединения используются в качестве лекарственных препаратов, стимуляторов роста, пищевых добавок, в том числе к кормам.

Например комплексы платины (например  $[A_2PtX_2]$ , где  $A = NH_3$ ,  $X = Cl$ ) обладают антираковой активностью.

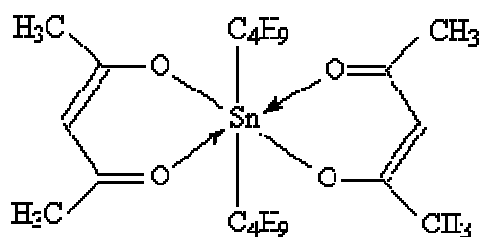
**10. Материалы с особыми свойствами** (электрическими, магнитными, оптическими). В особенности интересны металлополимеры, например:



**11. Красители.** Пример: нафтоловый зеленый

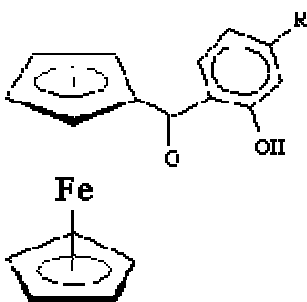


**12. Стабилизаторы полимеров:** например, ацетиацетонат дитретбутил-олова.



**13. Термо- и светостабилизаторы** – компоненты, без которых невозможно развитие космической техники. Они защищают

поверхность космических кораблей от излучения. Пример – комплекс железа. Производное ферроцена:





## 9. Решение типовых заданий по теме «Координационные соединения»

**Пример 1.** Назвать соединения, содержащие комплексные катионы или анионы:

- а)  $K_4[Fe(CN)_6]$ ; б)  $K_3[Fe(CN)_6]$ ; в)  $Na_2[Zn(OH)_4]$ ; г)  $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ ;  
д)  $[Ag(NH_3)_2]OH$ ; ж)  $[Cr(NH_3)_6]$   $[Co^{III}(CN)_6]$ ; з)  $H_3[Fe(PO_4)_2]$ .

*Решение:*

- а) гексацианоферрат (II) калия;  
б) гексацианоферрат (III) калия;  
в) тетрагидроксицинкат натрия;  
г) хлорид гексаамминникеля (II);  
д) гидроксид диамминсеребра (I);  
ж) гексацианокобальтат (III) гексаамминхрома (III);  
з) диортофосфатоферрат (III) водорода.

**Пример 2.** Назвать соединения, не являющиеся электролитами:

- а)  $[CoCl_3(NH_3)_3]$ ; б)  $[Ni(CO)_4]$ ; в)  $[PtCl_2(NH_3)_2]$ .

*Решение:*

- а) триамминтрихлорокобальт(II); б) тетракарбонилникель;  
в) диаминдихлороплатина(II).

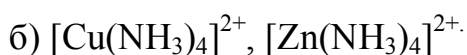
**Пример 3.** Вывести выражение общих констант нестойкости комплексных ионов. Сравнить устойчивость комплексов (при ответе используйте справочные данные).

- а)  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ ; б)  $[CdI_4]^{2-}$ ; в)  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ ; г)  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ .

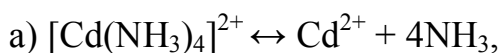
*Решение.*

**Внимание.** Сравнить устойчивость комплексных ионов можно только для ионов, построенных однотипно. Можно сопоставлять устойчивость:

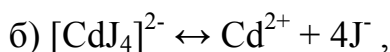
- а)  $[Ag(NH_3)_2]^+$ ,  $[Ag(CN)_2]^-$ ,  $[AgCl_2]^-$ ,  $[AgBr_2]^-$ ;



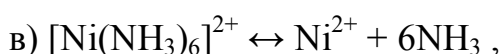
Но нельзя сравнивать устойчивость этих двух групп ионов между собой.



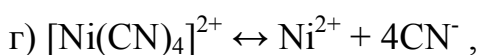
$$K_{\text{нест}1-4}([\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}, K_{\text{нест}1-4}([\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 7,56 \cdot 10^{-13};$$



$$K_{\text{нест}1-4}([\text{CdJ}_4]^{2-}) = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{J}^-]^4}{[[\text{CdJ}_4]^{2-}]}, K_{\text{нест}1-4}([\text{CdJ}_4]^{2-}) = 8,00 \cdot 10^{-7};$$



$$K_{\text{нест}1-6}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}]}, K_{\text{нест}1-6}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 1,86 \cdot 10^{-9};$$

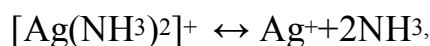


$$K_{\text{нест}1-4}([\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}) = \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}^-]^4}{[[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}]}, K_{\text{нест}1-4}([\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}) = 1,8 \cdot 10^{-14};$$

Для решения вопроса об устойчивости комплексных ионов сравнивают значение  $K_{\text{нест}}$  а, б и г, устойчивость уменьшается в ряду:  $\text{г} > \text{а} > \text{б}$ , сопоставлять устойчивость иона *в* с ионами *а*, *б* и *г* по этим данным *невозможно*.

**Пример 4.** Вычислить концентрацию ионов серебра в 0,1 М растворе  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  содержащем в 1 л раствора 0,1 моль  $\text{NH}_3$ .

*Решение:*



$$K_{\text{нест}1-2}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = \frac{[\text{Ag}^{++}][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]},$$

$$C_{(\text{Ag}^{++})} = K_{\text{нест}1-2}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \cdot \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$C_{(\text{Ag}^{++})} = 9,3 \cdot 10^{-8} \cdot (0,1)^2 / 0,1 = 9,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Ионизация комплексного иона  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  в растворе аммиака подавляется.

Поэтому, как и в случае ионизации слабых электролитов, принимаем

$C[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  и  $C(\text{NH}_3)$  равной их исходным концентрациям в

растворе. Значение  $K_{\text{нест } 1-2} ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)$  выбираем из таблицы (справочные данные).

*Ответ:*  $9,3 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

**Пример 5.** Возможно ли в стандартном состоянии:

- а) замещение лигандов в динитроаргенат-ионе на цианид-ионы
- б) центрального атома в тетрацианокобальтат(II)-ионе на катион кадмия.

*Решение:*

ответить на поставленный вопрос можно, сравнив значения констант нестойкости данных комплексных ионов: замещение возможно, если вновь образующийся комплексный ион более прочный, т. е. значение константы нестойкости образующегося иона меньше.

а) динитроаргенат-ион:  $K_{\text{нест } 1-2} ([\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-) = 1,48 \cdot 10^{-3}$

дицианоаргенат-ион:  $K_{\text{нест } 1-2} ([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 1,41 \cdot 10^{-20}$ .

Замещение возможно, т. к.  $K_{\text{нест } 1-2} ([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) < K_{\text{нест } 1-2} ([\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-)$ .

б) тетрацианокобальтат-ион:  $K_{\text{нест } 1-4} ([\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}) = 8,13 \cdot 10^{-20}$

тетрацианокадмиат-ион:  $K_{\text{нест } 1-4} ([\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}) = 7,76 \cdot 10^{-18}$

Замещение невозможно, т. к.  $K_{\text{нест } 1-4} ([\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}) > K_{\text{нест } 1-4} ([\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-})$ .

**Пример 6.** В каком растворе (при равной молярной концентрации), больше ионов  $\text{Ag}^+$ .

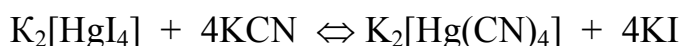
Константы нестойкости комплексных ионов:  $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$ ;  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ;  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  соответственно равны  $1,3 \cdot 10^{-3}$ ;  $6,8 \cdot 10^{-8}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-1}$

*Решение:*

чем меньше значение константы нестойкости, тем меньше в растворе концентрация лигандов и комплексообразователя.

Больше ионов  $\text{Ag}^+$  в растворе, содержащем ионы  $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$ .

**Пример 7.** В каком направлении будет протекать процесс и почему?



$$K_{\text{нест}} = 1,38 \cdot 10^{-30} \quad K_{\text{нест}} = 6,03 \cdot 10^{-10}$$

*Решение:*

реакция всегда протекает в сторону образования более прочного соединения, у которого значение константы нестойкости меньше. В данном случае процесс протекает влево ( $\leftarrow$ ).

**Пример 8.** Равновесие реакции:



смещено вправо. Какая из констант нестойкости больше :

а)  $K_{\text{нест.}} [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$                       б)  $K_{\text{нест.}} [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

*Решение:*

чем меньше значение константы нестойкости, тем комплексное соединение более прочное, а реакция всегда протекает в сторону образования более прочного соединения. В данном случае больше  $K_{\text{нест.}} [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

**Пример 9.** При  $25^\circ\text{C}$   $K_{\text{нест. 1-4}} ([\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}) = 7,76 \cdot 10^{-18}$ . Вычислите изменение энергии Гиббса процесса:  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{CN}^-$ .

*Решение:*

величина изменение энергии Гиббса связана с величиной константы нестойкости соотношением:  $\Delta G^\circ = -2,3RT \cdot \lg K_{\text{нест}}$

$$\Delta G^\circ = -2,3 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot \lg 7,66 \cdot 10^{-18} = 97,7 \text{ кДж/моль.}$$

**Пример 10.** Какое из указанных веществ лучше выбрать для разрушения комплексного иона  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  ( $K_{\text{нест.}} = 1,0 \cdot 10^{-21}$ )

а)  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ( $K_S = 6,15 \cdot 10^{-12}$ )      б)  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ( $K_S = 1,8 \cdot 10^{-18}$ )      в)  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $K_S = 5,7 \cdot 10^{-51}$ )

*Решение:*

комплексный ион разрушается, если образуется малорастворимое вещество, наиболее полно удаляющее ионы из раствора, т. е. имеющее наименьшее значение  $K_S$ . В данном случае это ответ: в)  $Ag_2S$ .

**Пример 11.** Определите, чему равен заряд комплексного иона и степень окисления комплексообразователя в следующих соединениях: а)  $Mg[CuI_4]$ , б)  $[Pd(NH_3)_4]SO_4$ , в)  $[Al(H_2O)_5Cl]Br_2$ .

*Решение:*

а) В соединении  $Mg[CuI_4]$  во внешней сфере находится двухзарядный катион  $Mg^{2+}$ . Суммарный заряд ионов внешней сферы и комплексного иона должен быть равен нулю. Поэтому комплексный ион имеет заряд  $-2$ :  $[CuI_4]^{2-}$ . Комплексообразователем в рассматриваемом соединении является ион меди, а лигандами – иодид-ионы  $I^-$  с зарядом  $-1$ . Сумма степени окисления  $x$  комплексообразователя и суммарного заряда всех лигандов должна равняться заряду комплексного иона:

$$x + 4 \cdot (-1) = -2,$$

откуда  $x=2$ , т.е. степень окисления комплексообразователя равна  $+2$  (ион  $Cu^{2+}$ ).

Ответ:  $-2, +2$ .

## Контрольные вопросы

### *к первой главе:*

1. Какие химические соединения называются координационными?
2. Перечислите основные положения координационной теории Вернера.
3. Как можно классифицировать комплексные соединения в зависимости от заряда внутренней сферы?
4. Как можно классифицировать комплексные соединения по классам химических соединений?
5. Как классифицируются координационные соединения в зависимости от природы лигандов?
6. Что называется координационным числом, координационной емкостью?
7. Какие соединения называются хелатными?
8. Напишите координационные формулы следующих соединений:
  - а) Нитрат дихлоротетраамминплатины(IV);
  - б) дибромодиаамминпалладий;
  - в) тетракис(тиоцианато)кобальтат (II) натрия;
  - г) дихлоробис(диметилсульфоксид)палладий;
  - д) сульфат хлоропентаминаквохрома (III);
  - е) тетрахлоаурат (III) натрия.
9. Назовите следующие координационные соединения:  $K_2[Hg(SCN)_4]$ ;  $[Cr(H_2O)_4Cl_2]NO_3$ ;  $Na_2[PtCl_3NO_2]$ ;  $[Pt(en)_2ClBr](NO_3)_2$ ;  $[Pd(Ph_3P)_2Br_2]$ .
10. Напишите координационные формулы всех возможных соединений платины (II), в которых лигандами являются бромид- ионы и молекулы аммиака.
11. Элементный анализ показал, что комплексное соединение имеет состав  $Pt(NH_3)_4Cl_2(NO_3)_2$ . Как можно установить, какие кислотные остатки находятся во внутренней сфере?

12. Укажите внутреннюю и внешнюю сферы, комплексообразователь (центральный атом) и лиганды в следующих соединениях:  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ;  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ ;  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Назовите их по номенклатуре ИЮПАК.
13. Приведите примеры моно-, би- и полидентатных лигандов.
14. Составьте формулы и приведите названия комплексных ионов хрома (III), если координационное число его равно 6, а в качестве лигандов выступают  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{F}^-$ .
15. Какие из ниже приведенных частиц обладают свойствами типичных лигандов, а какие - комплексообразователей: а)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ;  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ; б)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HI}$ ; в)  $\text{K}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ; г)  $\text{F}$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{HF}$ ; д)  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ?
16. Какое место в периодической системе занимают элементы со свойствами типичных комплексообразователей? Как объяснить склонность атомов этих элементов к комплексообразованию?
17. По результатам элементного анализа вещество имеет состав  $\text{Co}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 5\text{NH}_3$ . Если в водный раствор этого вещества внести избыток хлорида бария, образуется белый осадок, а при введении нитрата серебра осадок не выпадает. Напишите координационную формулу и назовите это вещество.

***ко второй главе:***

18. Перечислите основные положения метода валентных связей.
19. В чем состоит сущность донорно-акцепторного механизма образования координационной связи?
20. Какие комплексные соединения называются высоко- и низкоспиновыми? Приведите примеры.
21. Что такое спектрохимический ряд лигандов?

22. Какие Вы знаете случаи гибридизации атомных орбиталей при образовании координационных соединений? Какие геометрические конфигурации комплексов им соответствуют?
23. В чем состоит сущность  $\pi$ -дативной связи? Как влияет ее образование на эффективный заряд центрального иона?
24. Перечислите основные положения теории кристаллического поля.
25. Изобразите схематически расщепление  $d$ -орбиталей металла в октаэдрическом, тетраэдрическом и квадратном полях лигандов.
26. Что называется параметром расщепления? Как его можно определить экспериментально? От чего зависит величина  $D$ ?
27. Почему  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  диамагнитен, а  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  - парамагнитен? Объясните это с позиций метода ВС и теории кристаллического поля.
28. В чем заключается эффект Яна-Теллера? Для каких комплексов он характерен?
29. Как с позиций теории кристаллического поля объясняется цветность соединений? Почему комплексы  $\text{Cu}^+$  бесцветны, а  $\text{Cu}^{2+}$  - окрашены?
30. Перечислите основные положения теории поля лигандов.
31. Какие молекулярные орбитали называются связывающими, разрыхляющими, несвязывающими?
32. Изобразите схематически образование молекулярных орбиталей ионов:  $[\text{VCl}_6]^{4+}$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

***к четвёртой главе***

33. Определите тип изомерии в наборах комплексных соединений:
- а)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  и  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- б)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$
- в)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$
- г) транс- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{Cl})_2]\text{Cl}$  и цис- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{Cl})_2]\text{Cl}$
- д)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4](\text{OH})_2$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$



е)  $[\text{Co}(\text{py})_2(\text{Cl})_2]\text{Cl}$  и  $[\text{Co}(\text{py})\text{Cl}_3]\cdot\text{py}$

ж) цис- $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{NO}_2)_4]$  и транс- $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{NO}_2)_4]$

з)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_3)]\text{Cl}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2]\text{NO}_3$

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

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

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

37. 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  $\text{AgNO}_3$ . По результатам этого опыта составьте координационную формулу исходного соединения.

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

39. 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)  $[\text{Ph}(\text{py})_3\text{Cl}_3]$

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

*вопросы к пятой главе*

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

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

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

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

- а)  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ;  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$ ;  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- б)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ ;  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$
- в)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ;  $[\text{Ag}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{Br}]$ ;  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$
- г)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ;  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ ;  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$

Для сильных электролитов составьте уравнения электролитической диссоциации.

43. 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.

44. 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.

45. Составьте уравнения ступенчатых реакций образования следующих комплексов из катионов центральных атомов и лигандов и запишите для них выражения общих констант устойчивости  $\ln$ :

а) катион тетраамминмеди(II) и катион бис(этилендиамин)меди(II)

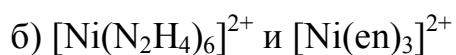
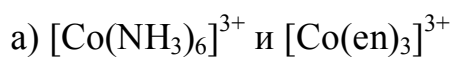
б) гексацианоферрат(III)-ион и гексацианоферрат(II)-ион

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.

46. Пользуясь справочными данными, определите устойчивость следующих комплексов:



Объясните причину различия в устойчивости комплексов в каждом наборе.

47. В воду вводят следующие комплексы:

а) катион тетраамминмеди(II)

б) тетрабромоплюмбат(II)-ион

в) гексагидроксохромат(III)-ион

г) катион гексаамминкобальта(II)

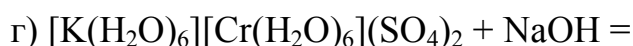
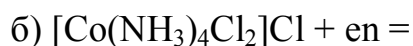
д) тетраиодоцинкат(II)-ион

е) гексакис(тиоцианато)феррат(III)-ион

Протекают реакции акватации (замещение лиганда молекулами воды).

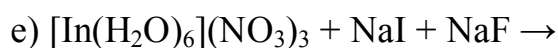
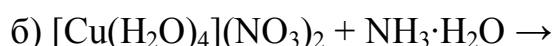
Укажите наиболее вероятные по составу продукты реакции. Ваш выбор обоснуйте справочными данными.

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



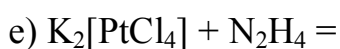
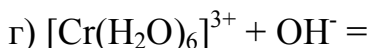
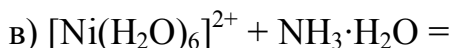
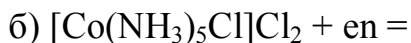
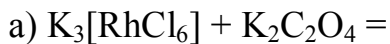
В каких условиях реакции замещения лигандов проходят полнее?

49. Проводятся следующие реакции замещения лигандов в водном растворе:

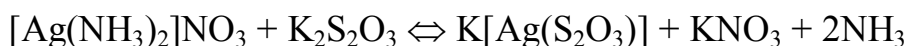


Укажите, образование каких продуктов наиболее вероятно. При ответе используйте справочные данные.

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



51. В каком направлении будут протекать процессы и почему?



$$K_H = 5,89 \cdot 10^{-9}$$

$$K_H = 1,0 \cdot 10^{-18}$$

52. В каком направлении будет протекать процесс и почему?



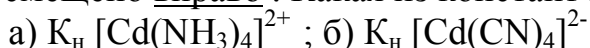
$$K_H = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

$$K_H = 1,0 \cdot 10^{-18}$$

53. Равновесие реакции



смещено вправо. Какая из констант нестойкости меньше:



54. Гидроксид меди (II) растворяется, а сульфид меди (II) не растворяется в концентрированном растворе аммиака. Объяснить наблюдаемое явление.

55. Константы нестойкости комплексных ионов  $[Co(CN)_4]^{2-}$ ,  $[Hg(CN)_4]^{2-}$ ,  $[Cd(CN)_4]^{2-}$  соответственно равны  $8 \cdot 10^{-20}$ ;  $4 \cdot 10^{-41}$ ;  $1,4 \cdot 10^{-17}$ . В каком растворе, содержащем эти ионы (при равной молярной концентрации), ионов  $CN^-$  больше? Напишите выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов и формулы соединений, содержащих эти ионы

### Список использованной литературы

1. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. - М.-Л.-Химия, 1966.-681 с.
2. Крестов Г. А., Березин Б. Д. Основные понятия современной химии. Л.: Химия, 1986. – 102 с.
3. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. - М.: Высш. шк., 1985.- 455 с.
4. Кукушкин В. Ю., Кукушкин Ю.Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. – Л.: «Наука», 1990 г. – 260 с.
5. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. - Л.: Химия, 1987.- 288 с.
6. Спицин В. И. Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. - Изд-во МГУ, 1991.- 480с.
7. Березин Б. Д., Ломова Т. Н. Реакции диссоциации комплексных соединений. – М.: Наука, 2007. – 278 с.
8. Скопенко В. В., Цивадзе Ф. Ю., Савранский Л. И., Гарновский А. Д. Координационная химия. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. - 487 с.
9. Морозов А. Н. Теория строения координационных соединений. Курс лекций. (<http://www.physchem.chimfac.rsu.ru>)
10. Кузнецов Н. Т., Стёпин Б. Д., Аликберова Л. Ю., Рукк Н.С. Комплексные соединения. Методическое пособие. М., МИТХТ, 2002 г. ([http://alhimik.ru/compl\\_soed/titul.htm](http://alhimik.ru/compl_soed/titul.htm))
11. Гельфман М. И., Юстратов В. П. Неорганическая химия. Комплексные соединения: Учебное пособие. – Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. – Кемерово, 2004. – 112 с.
12. Шевельков А. В. Комплексные соединения. Программа лекций и рекомендации к семинарам в курсе неорганической химии 2007 (<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/shevelkov2.pdf>)

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Общие константы нестойкости комплексных ионов

Лиганд-аммиак, NH <sub>3</sub>		
Ag <sup>+</sup> K <sub>1,2</sub> =5,89·10 <sup>-8</sup>	Co <sup>2+</sup> K <sub>1,6</sub> =4,07·10 <sup>-5</sup>	Hg <sup>2+</sup> K <sub>1,4</sub> =5,01·10 <sup>-20</sup>
Cd <sup>2+</sup> K <sub>1,4</sub> =2,75·10 <sup>-7</sup>	Co <sup>3+</sup> K <sub>1,6</sub> =6,17·10 <sup>-36</sup>	Ni <sup>2+</sup> K <sub>1,4</sub> =3,39·10 <sup>-8</sup>
Co <sup>2+</sup> K <sub>1,4</sub> =8,51·10 <sup>-6</sup>	Cu <sup>2+</sup> K <sub>1,4</sub> =1,07·10 <sup>-12</sup>	Zn <sup>2+</sup> K <sub>1,4</sub> =8,32·10 <sup>-10</sup>
Лиганд-иодид-ион, I <sup>-</sup>		
Bi <sup>3+</sup> K <sub>1,6</sub> =7,94·10 <sup>-20</sup>	Hg <sup>2+</sup> K <sub>1,4</sub> =1,48·10 <sup>-30</sup>	Pb <sup>2+</sup> K <sub>1,4</sub> =1,20·10 <sup>-4</sup>
Лиганд-цианид-ион, CN <sup>-</sup>		
Ag <sup>+</sup> K <sub>1,2</sub> =1,41·10 <sup>-20</sup>	Co <sup>3+</sup> K <sub>1,6</sub> =1,0·10 <sup>-64</sup>	Fe <sup>3+</sup> K <sub>1,6</sub> =1,26·10 <sup>-44</sup>
Au <sup>+</sup> K <sub>1,2</sub> =5,01·10 <sup>-30</sup>	Cu <sup>+</sup> K <sub>1,4</sub> =2,0·10 <sup>-30</sup>	Ni <sup>2+</sup> K <sub>1,4</sub> =1,0·10 <sup>-31</sup>
Cd <sup>2+</sup> K <sub>1,4</sub> =7,76·10 <sup>-18</sup>	Fe <sup>2+</sup> K <sub>1,4</sub> =1,26·10 <sup>-37</sup>	Zn <sup>2+</sup> K <sub>1,4</sub> =2,40·10 <sup>-20</sup>
Co <sup>2+</sup> K <sub>1,6</sub> =8,13·10 <sup>-20</sup>		
Лиганд-фторид-ион, F <sup>-</sup>		
Al <sup>3+</sup> K <sub>1,6</sub> =2,14·10 <sup>-21</sup>	Fe <sup>3+</sup> K <sub>1,6</sub> =7,94·10 <sup>-17</sup>	
Лиганд-тиоцианат-ион, SCN <sup>-</sup>		
Ag <sup>+</sup> K <sub>1,2</sub> =5,89·10 <sup>-9</sup>	Co <sup>2+</sup> K <sub>1,3</sub> =1,58·10 <sup>-2</sup>	Fe <sup>3+</sup> K <sub>1,6</sub> =5,89·10 <sup>-4</sup>
Bi <sup>3+</sup> K <sub>1,6</sub> =5,89·10 <sup>-5</sup>	Cu <sup>2+</sup> K <sub>1,4</sub> =3,02·10 <sup>-7</sup>	Hg <sup>2+</sup> K <sub>1,4</sub> =6,31·10 <sup>-22</sup>
Лиганд-гартрат-ион, -OOC-CH(OH)-CH(OH)-COO-		
Co <sup>2+</sup> K <sub>1,2</sub> =9,77·10 <sup>-10</sup>	Fe <sup>3+</sup> K <sub>1,2</sub> =1,38·10 <sup>-12</sup>	
Лиганд- нитрит-ион, NO <sup>-2</sup>		
Ag <sup>+</sup> K <sub>1,2</sub> =1,48·10 <sup>-3</sup>	Cd <sup>2+</sup> K <sub>1,3</sub> =1,55·10 <sup>-4</sup>	
Лиганд- бромид-ион, Br <sup>-</sup>		
Bi <sup>3+</sup> K <sub>1,6</sub> =3,02·10 <sup>-10</sup>	Hg <sup>2+</sup> K <sub>1,4</sub> =1·10 <sup>-21</sup>	Pt <sup>2+</sup> K <sub>1,4</sub> = 3,16·10 <sup>-21</sup>
Лиганд- хлорид-ион, Cl <sup>-</sup>		
Bi <sup>3+</sup> K <sub>1,6</sub> =3,80·10 <sup>-7</sup>	Pt <sup>2+</sup> K <sub>1,4</sub> =1,0·10 <sup>-16</sup>	
Лиганд- ЭДТА, (-COO-CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N(CH <sub>2</sub> -COO-) <sub>2</sub>		
Комплексы состава 1 : 1		
Al <sup>3+</sup> 3,16·10 <sup>-17</sup>	Co <sup>3+</sup> 2,51·10 <sup>-41</sup>	Mg <sup>2+</sup> 7,59·10 <sup>-10</sup>
Ba <sup>2+</sup> 1,66·10 <sup>-8</sup>	Cr <sup>3+</sup> 3,98·10 <sup>-21</sup>	Mn <sup>2+</sup> 9,12·10 <sup>-15</sup>
Bi <sup>3+</sup> 3,98·10 <sup>-28</sup>	Cu <sup>2+</sup> 1,58·10 <sup>-19</sup>	Pb <sup>2+</sup> 9,12·10 <sup>-19</sup>
Ca <sup>2+</sup> 2,57·10 <sup>-11</sup>	Fe <sup>2+</sup> 6,31·10 <sup>-15</sup>	Tl <sup>+</sup> 2,95·10 <sup>-7</sup>
Cd <sup>2+</sup> 3,47·10 <sup>-17</sup>	Fe <sup>3+</sup> 5,89·10 <sup>-25</sup>	Tl <sup>3+</sup> 1,58·10 <sup>-38</sup>
Co <sup>2+</sup> 4,90·10 <sup>-17</sup>	Hg <sup>2+</sup> 1,58·10 <sup>-22</sup>	Zn <sup>2+</sup> 5,50·10 <sup>-17</sup>

*Учебное издание*

Пуховская Светлана Геннадьевна  
Фомина Надежда Александровна

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Учебное пособие

Под редакцией А. Г. Захарова

Подписано в печать 21.06.2011  
Усл. печ. л. 6.51. Уч.-изд. л. 7.22

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный  
химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7