



ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ

**Ю. А. МАКАШЕВ
В. М. ЗАМЯТКИНА**

**СОЕДИНЕНИЯ
В КВАДРАТНЫХ
СКОБКАХ**



**«ХИМИЯ»
1976**

Ю. А. МАКАШЕВ
В. М. ЗАМЯТКИНА

СОЕДИНЕНИЯ В КВАДРАТНЫХ СКОБКАХ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
Ленинградское отделение • 1976

540
М 15
УДК 54-386

Макашев Ю. А., Замяткина В. М.

**М15 Соединения в квадратных скобках. Л.,
«Химия», 1976.**

216 стр., 50 рис. 6 табл.

Комплексные соединения характерны для всей неорганической и органической химии. Они встречаются в газах, жидкостях и твердых телах, в организмах животных и растений. Особая роль комплексов — в химической технологии.

В книге кратко изложена история возникновения наших знаний о комплексах и координации, «простых» и «сложных» соединениях, о валентности. Удивительные особенности комплексов, причины и условия их существования и многократного использования можно узнать, прочитав эту книгу, изобилующую иллюстрациями и примерами.

Книга предназначена для школьников, студентов, учителей и всех желающих расширить свои знания по химии.

М $\frac{20502-009}{050(01)-76}$ 9-75

540

Редакционная коллегия: *Григорьев Б. Б., Дмитриев И. С., докт. хим. наук Кукушкин Ю. Н., докт. хим. наук Макареня А. А. (главный редактор)*

© Издательство «Химия», 1976

По аналогии с математикой, где в квадратные скобки заключают сложные многочленные выражения, в химической символике оказалось необходимым для изображения некоторых соединений использовать такие же скобки. Этим удалось отразить особенности строения определенного класса веществ и одновременно узаконить их отличие от обычных, простых соединений.

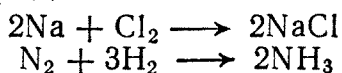
За последние десятилетия наука о комплексных соединениях развивалась очень быстро, и теперь их уже нельзя считать экзотическими. Их строение, способы образования, характер связи, а часто и другие свойства являются настолько общими, что под рубрику «комплексный» можно отнести большинство неорганических веществ. Физические и химические закономерности, присущие комплексам, характерны для

чески сложившейся традиции студент или школьник в последнюю очередь узнает о комплексных соединениях, которые представляются как наиболее сложные, экзотические и редко встречающиеся. Популярной литературы на эту тему практически нет. Авторы надеются хотя бы частично восполнить этот пробел. И если у читателя возникнет желание более глубоко познакомиться с комплексами, а, может быть, и поработать в этой интереснейшей области, наш труд будет вознагражден.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

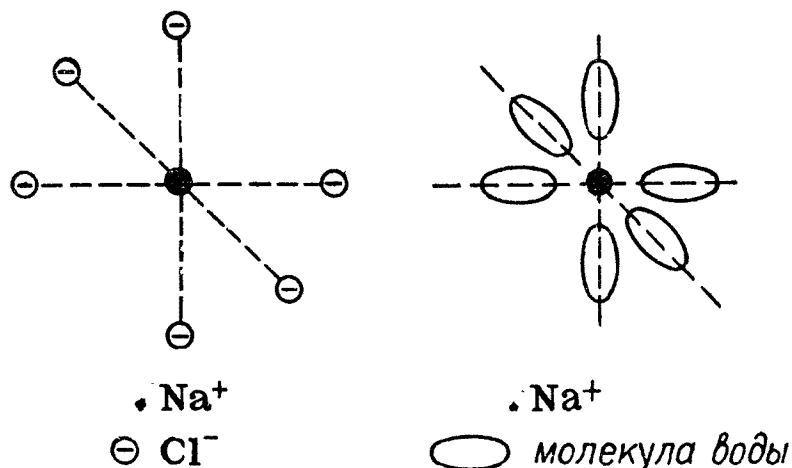
Трудно и рискованно вести корабль в неизвестном месте. Лоцман с гарантированной безопасностью и максимальной скоростью приведет его к желаемой цели. Пусть таким лоцманом в этой книге будет небольшое введение, рассказ о главных понятиях и терминах, употребляемых при рассмотрении комплексных соединений. Это даст нам в руки ключи к пониманию всех последующих глав.

Координация Со школьной скамьи привычно для химика понятие валентности, которая определяет образование и состав веществ. Если исходить из классического представления о валентности, взаимодействие, превышающее валентные возможности, не должно происходить. Одновалентный натрий присоединит только один атом хлора, а трехвалентный азот — три атома водорода:

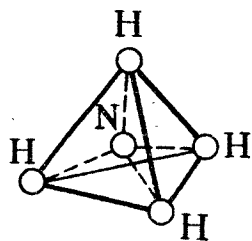


На самом деле это не так. Если глубже рассмотреть известные свойства даже самых простых соединений, то станет ясно, что «валентные» возможности элементов не исчерпаны. Хлорид натрия не существует в виде отдельной молекулы,

по крайней мере в твердом виде. Каждый ион натрия в кристалле NaCl окружен шестью хлорид-ионами, в разбавленном водном растворе — шестью молекулами воды:



Молекулы аммиака, хотя и существуют в газообразном состоянии самостоятельно, сохраняют ярко выраженную способность к дальнейшему присоединению положительных ионов водорода или металла. В первом случае образуется тетраэдрический ион аммония, в котором к атому азота присоединено четыре атома водорода, а не три, как следует из условия трехвалентности азота:



Особенно наглядно второстепенная роль валентности при образовании соединений проявляется в водных растворах. Многократно доказано, что ионы металлов в водных растворах сильно гидратированы, т. е. окружены молекулами воды. Наиболее прочно ионы металла связаны с водой первой гидратной оболочки, часто содержащей шесть молекул воды. Ионы кобальта, меди, никеля и т. д. в разбавленном водном растворе солей представляют собой $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. При валентности «два» ион

металла присоединяет шесть молекул воды, причем эта вода удерживается ионами очень прочно и входит также в состав кристаллогидратов после кристаллизации солей из растворов.

Обратимся теперь к другим фундаментальным свойствам любого химического соединения — его кислотно-основной характеристике. Свойства кислоты или основания проявляются соединением после использования всех валентных возможностей элемента. Например, окислы N_2O_5 , SO_3 , CaO активно взаимодействуют с водой и в результате реакций присоединения образуют, соответственно, кислоту или основание HNO_3 , H_2SO_4 , $Ca(OH)_2$, так же как аммиак или ионы переходных металлов. Налицо общее свойство: уже сформировавшиеся химические соединения, в которых элементы полностью использовали валентные возможности, обладают способностью к дальнейшему присоединению. Это свойство, включающее действие всех валентных сил при взаимодействии в нашем старом классическом понимании и действие каких-то других «сверхвалентных» сил, объединяется термином «координация».

Строение комплексов

В результате координации один атом или чаще всего ион координирует вокруг себя некоторое количество нейтральных или заряженных частиц. Координирующая частица называется *центральной ионом* или *атомом*, а окружающие его частицы — *лигандами*. Последний термин введен недавно и происходит от латинского *ligare* — связывать.

Совокупность центрального иона и лигандов составляет *внутреннюю сферу* комплекса. Образующаяся в результате координации частица и представляет собою собственно комплекс, соединение в квадратных скобках, существующее при изменении в некоторых пределах внешних условий. Заряд такой частицы может быть различным, и при выделении ее в кристаллическую фазу он компенсируется частицами противоположного знака. Эти нейтрализующие частицы находятся во внешней сфере и называются *внешнесферными*. Количество лигандов, а точнее атомов лигандов, непосредственно связанных с центральным ионом во внутренней сфере, называют *координационным числом*.

Внутренняя сфера при записи химической формулы, как правило, отделяется от внешней квадратными скобками, но это правило не обязательно применяется во всех случаях.

Примеры комплексов и комплексных ионов теперь можно изобразить более строго: $[\text{NH}_4]^+$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O}_6)]^{2+}$, $[\text{H}[\text{NO}_3]]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

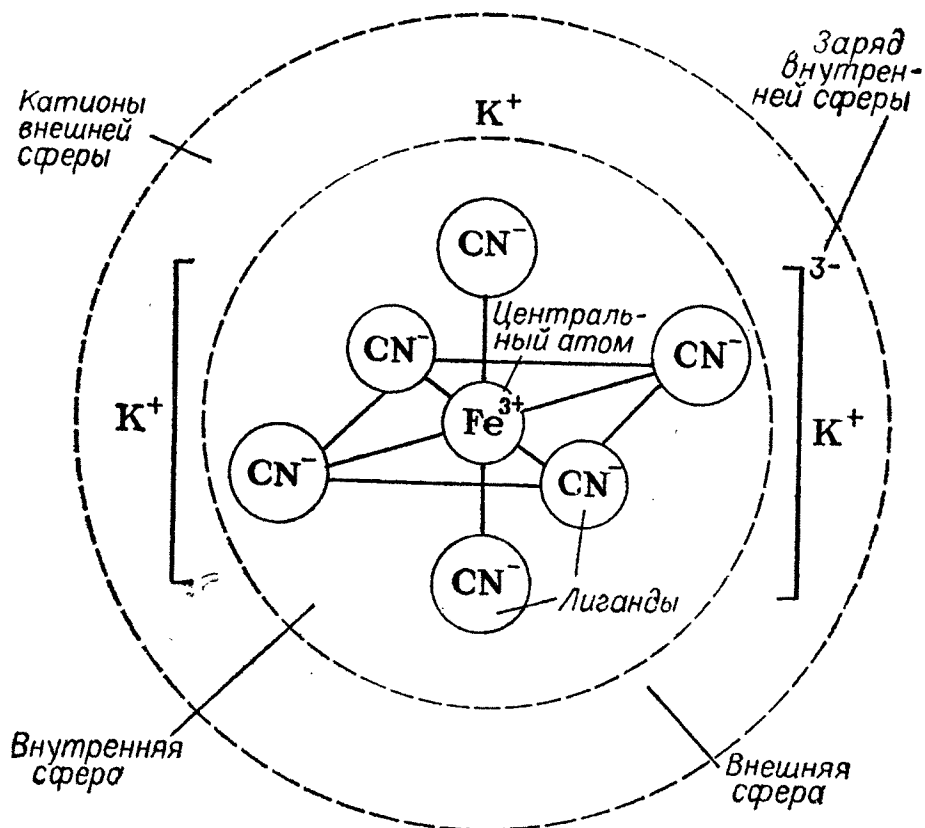
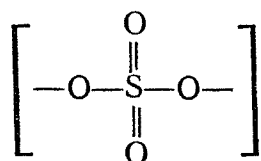


Рис. 1. Строение комплексного соединения.

В примерах легко можно найти центральные ионы N^{3-} , Co^{2+} , N^{5+} , Co^{3+} ; лиганды, находящиеся во внутренней сфере, ограниченной квадратными скобками, 4H^+ , $6\text{H}_2\text{O}$, 3O^{2-} , 6NH_3 и внешнесферные ионы H^+ , 3Cl^- .

Нет никакой необходимости усложнять написание часто встречающихся солей или кислот, представляя их как комплексные, но нужно помнить, что природа привычных для нас серной, азотной и других кислот и их солей имеет комплексный характер. Например,

в серной кислоте S^{6+} является центральным атомом, координирующим четыре иона кислорода:



Координационное число серы в этом комплексе равно четырем. Аналогично ионы кобальта (II), меди (II), никеля (II) проявляют координационное число шесть.

Для составления координационных формул необходимо знать состав комплексного иона и заряд центрального атома. Заряд комплексного иона, равный алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов, определяет состав внешней сферы.

Например, заряд комплексных ионов $[Pt^{+4}(NH_3)_2Cl_4]$, $[Co^{+3}(NH_3)_5Cl]$, $[Fe^{+3}(CN)_6]$ равен, соответственно 0; +2; —3, и формулы комплексных соединений могут быть следующими: $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$; $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

Имена для комплексов

Существуют разные способы называть комплексные соединения: некоторые названы именами открывших их исследователей (соль Цейзе $K[PtCl_3C_2H_4]$, первое основание Рейзе $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$, соль Чугаева $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$); другие — по характерной окраске (пурпуреосоль $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, кроцеосоль $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$). Многие до сих пор пользуются номенклатурой, разработанной Вернером.

В настоящее время общепринята рациональная номенклатура, основанная на рекомендациях Международного союза по чистой и прикладной химии. При названии комплексных соединений соблюдаются следующие правила.

Аналогично названиям простых солей первым в именительном падеже называется анион, а потом в родительном — катион, независимо от того, который из них является комплексным.

При названии комплексного иона сначала перечисляются лиганды, а потом — центральный атом.

Лиганды в комплексном ионе перечисляются в следующем порядке: 1) анионные — в такой

последовательности: H^- , O^{2-} , OH^- , простые анионы, многоатомные анионы, органические анионы в алфавитном порядке; 2) нейтральные: NH_3 , H_2O и др. и 3) катионные: N_2H_5^+ . Для нейтральных и катионных лигандов рекомендуется следующая последовательность: H_2O , NH_3 , неорганические лиганды, органические лиганды в алфавитном порядке.

Нейтральные лиганды называют, как и соответствующие молекулы: NH_2CH_3 — метиламин, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ — трифенилфосфин. Имеется два исключения из этого правила: вода — акво, аммиак — аммин. К лигандам-анионам прибавляют окончание -о (Cl — хлоро, SO_4^{2-} — сульфато), а к лигандам-катионам — окончание -иум (N_2H_5^+ — гидразиниум).

Количество лигандов указывают греческими числительными: один — моно- (обычно опускается), два — ди-, три — три-, четыре — тетра-, пять — пента-, шесть — гекса-. Приставки бис-, трис-, тетракис- и т. д. используют перед лигандами со сложным названием (этилендиамин, триалкилфосфин), которые в своем названии уже имеют приставки ди-, три- и т. д. Названия этих лигандов заключают в скобки.

После лигандов называют центральный атом. Если он входит в состав катиона, то используют русское название элемента и в скобках указывают римскими цифрами степень его окисления. Если центральный атом входит в состав комплексного аниона, то употребляют латинское название этого элемента, а перед ним ставят степень окисления римской цифрой в скобках; в конце прибавляют окончание -ат или -овая, если называется кислота. Для неэлектролитов степень окисления центрального атома можно не указывать, а название центрального атома дается в именительном падеже.

Например:

$[\text{CuEn}_2]\text{Cl}_2$	— хлорид бис(этилендиамин) меди (II)
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	— гексациано(II)феррат калия
$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$	— тетракарбонил (—I) кобальтат натрия
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{Cl}]\text{SO}_4$	— сульфат хлоронитротриамминплатины (IV)
$[\text{PtN}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$	— хлорид хлороаммингидразиниумплатины (II)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$	— тринитротриамминкобальт

При написании формул комплексных соединений в квадратных скобках первыми пишут комплексообразователь, потом лиганды в порядке, обратном их перечислению при названии. Внутри квадратных скобок могут быть другие скобки, например: $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3\}_3]$ — трис(три-о-толил)фосфитникель.

При записи координационных формул обычно для сложных молекул используют сокращения: пиридин Р_у, этилендиамин Еп, этилендиаминтетрауксусная кислота ЭДТА, трифенилфосфин Р_{h3}Р и т. д.

Итак, К комплексам можно отнести химические соединения, состоящие из ионов или молекул, способных к самостоятельному существованию, и образующихся в результате координации лигандов к центральному атому. Эти соединения в равной степени называют и координационными.

Комплексные соединения могут существовать и сохранять свою структуру в растворах, в кристаллах и, в некоторых случаях, в газообразном состоянии. В то же время многочисленные двойные соли, устойчивые в кристалле, например квасцы $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, разрушаются в растворе и переходят в другие комплексные формы — сольватированные ионы. В этом случае изменяется состав комплекса и появляется сомнение, можно ли первоначальную двойную соль считать комплексом. С другой стороны, существование двойных солей в кристалле основано на координации, и их можно считать неустойчивыми комплексами. Этот пример показывает, что иногда границу между типичными комплексами и некомплексами или простыми валентными соединениями провести трудно. Комплексы широко распространены. Чтобы лучше понять их природу, их удивительный мир, заглянем в историю химии, в историю открытия и использования комплексных соединений.

История координационной химии — это фактически история самой химии, поскольку до определенного времени человечество оперировало с комплексными соединениями, даже не подозревая об этом. (Невольно на ум приходит знаменитый мольеровский персонаж Журден, пораженный неожиданным открытием: оказывается, он всю жизнь разговаривал прозой.) Становление и развитие координационной теории тесно переплетается с эволюцией ряда понятий, гипотез и учений различных отраслей химии.

Вместе с тем комплексные соединения — это самостоятельная, отдельная область химии со своим прошлым, настоящим и будущим.

Как в любом историческом обзоре, начнем с периодизации.

С древних времен до начала XVIII в. ученые и ремесленники (аптекари, красильщики, кожевники и др.) использовали и даже синтезировали комплексные соединения, хотя и неосознанно. Именно в этот, первый период, химия комплексных соединений неотделима от химии в целом.

С начала XVIII в. до 1893 г. идет целенаправленный синтез комплексных соединений и появляются

многочисленные теории, стремящиеся объяснить их строение и свойства.

Третий период — с 1893 по 1940 г. — создание, обоснование и победа координационной теории А. Вернера.

Четвертый период, современный, с 1940 г. по настоящее время — это период укрепления и всестороннего развития координационной теории с использованием достижений и успехов химии, физики и математики.

СТАРЫЙ МИР КОМПЛЕКСОВ

Давным-давно Наверное, были времена, когда люди топтали драгоценные камни и золотые самородки — ведь их нельзя было употреблять в пищу. Но все-таки первыми украшениями, отливающими на солнце необыкновенными тонами и игрой света, были минералы. А такие драгоценные камни, как изумруд и аквамарин, содержащие в своей основе берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, или топаз $\text{Al}_2(\text{OH}, \text{F})_2[\text{SiO}_4]$ — природные комплексы.

До нас дошло описание древнейшего из известных ювелирных изделий — эфуда, нагрудника древнееврейских первосвященников. Его изготовили около 2000 г. до нашей эры и украсили двенадцатью камнями: сердоликом, оливином $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$, изумрудом $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, гранатом $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$, янтарем, ониксом, ляпис-лазурью, агатом, аметистом, хризолитом $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$, бирюзой $\text{CuAl}_6(\text{OH})_8[\text{PO}_4]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, яшмой. Вы видите, что многие из них — разновидности естественных комплексных соединений. Они возникали в виде небольших вкраплений в силикатной породе при застывании отдельных участков мантии или при перекристаллизации из расплавов и растворов в течение тысячелетий. Их творцом была сама природа. Только немногие из них удалось получить искусственным путем, и они до сих пор остаются драгоценными, неповторимыми.

Значительно позднее, но достаточно давно Уже 3500 лет назад в Египте и Финикии существовали красильни. Кроме нескольких минеральных красителей (Плиний упоминает охру, сурик, ярь-медянку) были известны различные приемы крашения индиго, пурпуром и другими природными крася-

щими веществами. В качестве закрепителей красок на материи применяли квасцы, железный купорос и другие вяжущие комплексообразующие вещества.

Древние умели, обрабатывая ткани, пропитанные глиной или ей подобными веществами, различными красителями, которые добывали из растений или животных, окрашивать их в разные цвета. Красный очень дорогой краситель пурпур добывали из улитки багрянки, желтую краску шафран — из растения крокус, красный краситель кермес — из дубового червеца; кармин — из кошенили, червецов, обитающих на кактусах. Таким образом, уже тогда была известна способ-

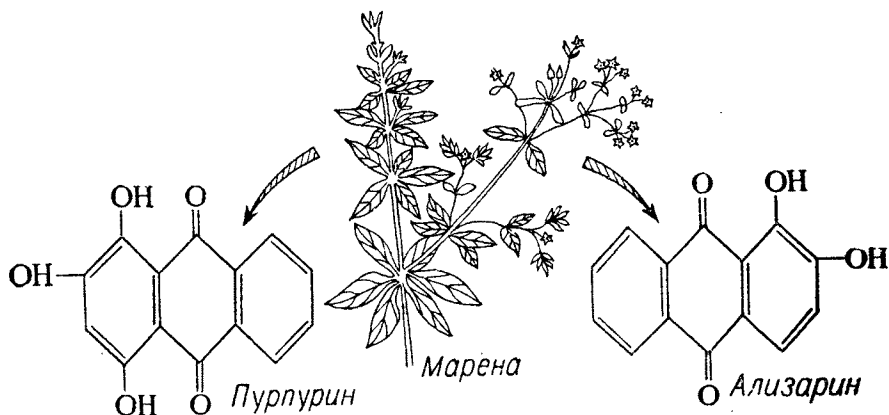


Рис. 2. Марена и основные красящие вещества на ее основе.

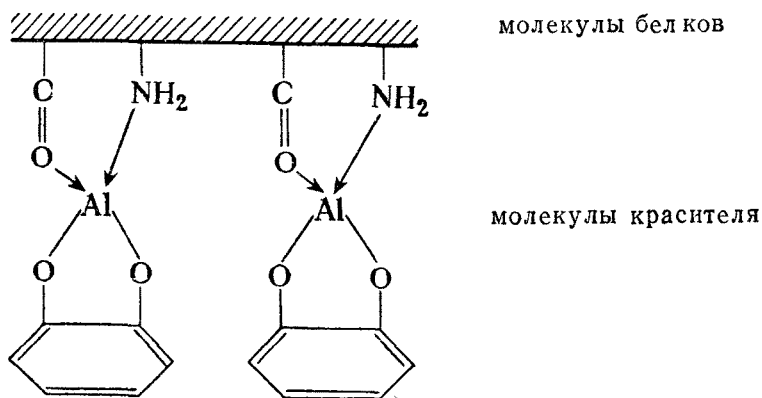
ность большинства известных красящих веществ связываться с глиноподобными веществами, содержащими алюминий, хром, железо, кальций, титан. Присутствие металлов в материалах не только значительно повышало интенсивность и прочность окраски за счет комплексообразования, но и, в ряде случаев, обуславливало ее появление.

Наиболее распространенный краситель крапп, который добывался из корней марены, впервые применили в древней Индии, затем в Персии, Египте, потом в Греции и Италии. Одежду, окрашенную этой краской, как упоминает Геродот (450 г. до н. э.), очень любили ливийские женщины.

Красящее начало марены — это соединения антрахинона, главные из них — ализарин и пурпурин (рис. 2). Из-за низкой растворимости сами они не годятся для крашения тканей: окраска получается

бледная и непрочная. Поэтому для крашения тканей использовали хорошо известное теперь свойство ализарина и пурпурина соединяться с ионами металлов с образованием так называемых лаков, обладающих яркой и прочной окраской. Это комплексы. Разные металлы дают лаки разного цвета: алюминий образует с ализарином красный лак, хром — коричневый, а трехвалентное железо — фиолетовый.

Сначала ткани погружали в раствор солей металлов (алюмокалиевые квасцы, хлорид олова, молибдат аммония). При этом атомы металла связываются, например, с содержащимся в шерсти белком — кератином. Такой процесс закрепления металла на ткани называется протравливанием. Протравленные ткани погружали затем в раствор красителя, чтобы на них образовывались прочные, несмываемые лаки. Вот как выглядит процесс протравного крашения:



Из марены делали и масляные художественные краски, отличающиеся высокой светостойкостью, богатством и теплотой оттенков. Их старинные названия «лак Рембрандта», «красная Ван-Дейка», «Рубенс-лак» «крапплак»... Особенно большое распространение получили краски из марены в миниатюрной живописи. Множество людей восхищается неповторимыми творениями мастеров живописи, но только кое-кто вспоминает при этом о древней и благородной службе комплексных соединений.

Одно из наиболее древних ремесел — выделка шкур и кожи — также не обходится без процессов комплексообразования. В древней Месопотамии при дублении кожи уже использовались различные квасцы, галловая кислота и другие вещества.

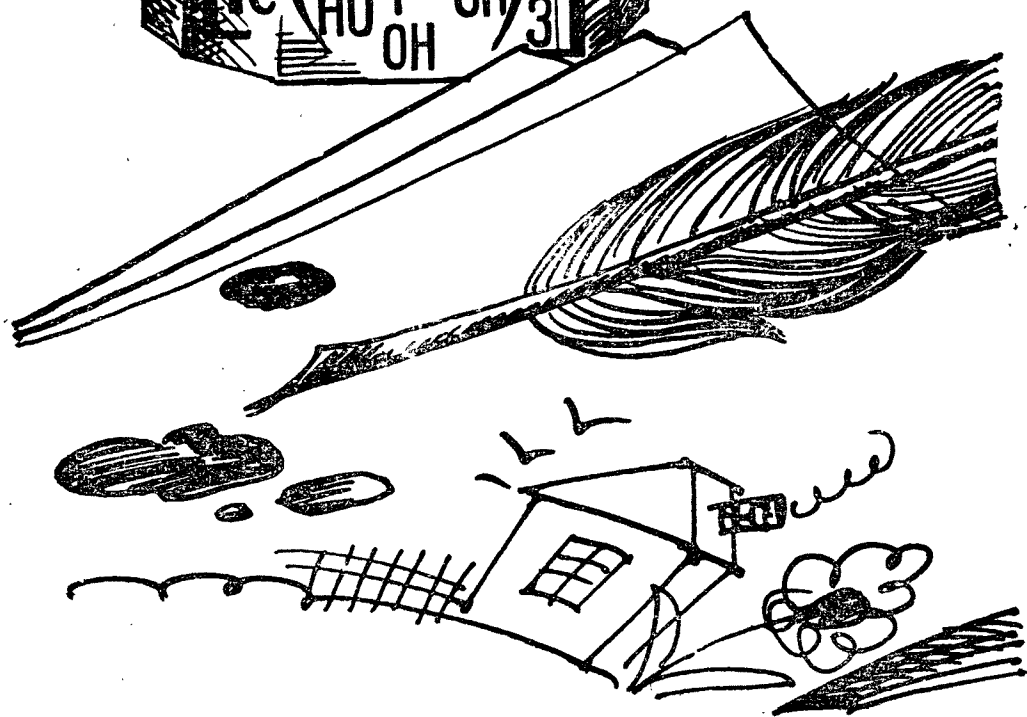
Еще одним интересным примером древнего использования комплексных соединений являются чернила. На смену чернилам, известным в Древнем Египте, которые готовили из сажи, смешанной с раствором камеди (клейкие густые соки некоторых деревьев), пришли железо-дубильные или железо-галловые чернила, содержащие дубильные вещества и соли железа. Впервые эти чернила упоминает Ибн Бадис (1007—1061). В большом трактате из 12 глав он обобщил рецепты изготовления черных и цветных чернил для бумаги, пергамента и кожи. И во всех как компоненты встречаются соли различных металлов (Fe^{2+} , Sb^{3+} , Hg^{2+} и др.) и органические кислоты, содержащиеся в гранатовой кожуре, орешках и т. д.

Галловая кислота, содержащаяся в орешках, обильно покрывающих листья дуба, образует с ионами трехвалентного (окисного) железа чрезвычайно устойчивые к действию света черные комплексные соли; но таких солей не дают ионы двухвалентного железа. Это и определило способ приготовления и применения железо-дубильных чернил: к вытяжке, содержащей галловую кислоту, добавляли соли закисного железа. Полученной жидкостью писали, а затем под действием света и воздуха закисное железо переходило в окисное и в результате образования комплексной соли галловой кислоты с окисным железом написанное приобретало глубокий черный тон.

Итальянские и испанские галловые чернила XVI—XVII веков были очень долговечными. Рукописи этой эпохи, например автографы папы Льва X, как будто только что написаны.

В XVI столетии появились и быстро завоевали популярность яркоокрашенные кампешевые чернила. Краситель кампеш, получавшийся из кампешевого дерева (произрастает на Кубе и Ямайке), в соединении с оловянными протравами дает фиолетовый тон, с глиноземом — синий, с хромом — сине-черный, с медью — сине-зеленый.

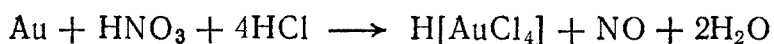
Лепта алхимиков С момента зарождения алхимии комплексные соединения постоянно встречаются в лабораторной практике. Особенно известными были манипуляции с благородными металлами —



золотом, серебром, и, конечно, цветными металлами — источниками бесплодных попыток получения философского камня, гомункулуса и золота.

Многие химические соединения благородных металлов представляют собою комплексы различной прочности и структуры. И, конечно, все химические превращения этих металлов — это превращения комплексов.

В конце IX в. арабский алхимик Гебер открыл способность смеси азотной и соляной кислот взаимодействовать с золотом. Смесь получила название царской водки за уникальную способность, не свойственную «водкам», т. е. кислотам, растворять золото — царя всех металлов. Природа этого растворения имеет комплексный характер. Известно, что золото очень устойчиво к окислителям. Но эта устойчивость ослабляется в присутствии лигандов вследствие комплексобразования. В царской водке такими лигандами являются хлорид-ионы:

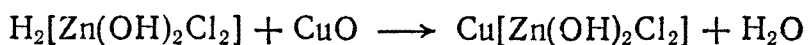


Уже с середины XIII в. царскую водку в больших масштабах применяют для отделения золота от серебра.

Другое алхимическое превращение золота связано с образованием сульфидных комплексов. Алхимики-шарлатаны демонстрировали исчезновение золота, превращение его в «земли», а затем обратно — из «земель» в золото. Быстрое растворение достигалось нагреванием золота с винным камнем, серой и селитрой. Возникала смесь полисульфидов, называемая серной печенью, которая растворяла золото в виде комплексных сульфидов $\text{K}[\text{AuS}]$ или $\text{K}_3[\text{AuS}_2]$. По-видимому, немалую роль играет и винный камень, способный связывать золото в тартратные комплексы.

В средневековье зародился способ соединения металлических предметов (главным образом, из железа, цинка, меди, латуни) с помощью пайки. В качестве припоя и сейчас используют легкоплавкий сплав свинца с оловом, а восстановителем служит так называемая травленая кислота — раствор хлорида цинка в соляной кислоте. В растворе находятся комплексные

соединения цинка, легко растворяющиеся при нагревании окислы с поверхности металлов:



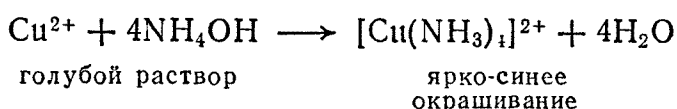
причем в отличие от соляной кислоты смесь не действует на поверхность самого металла.

Не только использование, но и синтез

Начиная с XVI в. встречаются довольно скудные сообщения о непосредственных синтезах комплексных соединений и их применении. Конечно, эти первые шаги химии комплексов как науки, были робкими, часто случайными попытками проникнуть в глубь неведомого.

В 1520 г. Парацельс определяет железо в воде с помощью галловой кислоты, и комплексное соединение железа помимо своей канцелярской службы получило еще и аналитическое назначение.

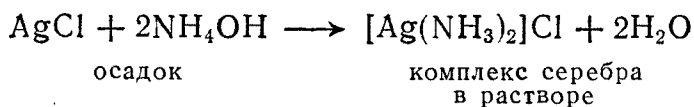
Андрей Либавий в 1597 г. впервые наблюдает яркосинее окрашивание при действии аммиака на медь:



Так было получено в лаборатории одно из первых комплексных соединений.

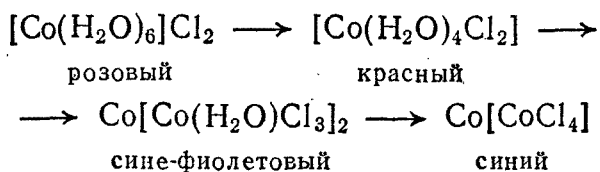
К 1608 г. относится упоминание о получении О. Кролем аммиачного соединения — гремучего золота, состав которого $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ был установлен позже Бергманом и Шееле в 1764 и 1777 гг.

В 1648 г. И. Глауберу впервые удастся растворить хлорид серебра в аммиаке:



Роберт Бойль, оставивший значительный след в химии введением измерений и своей теорией горения, коснулся и комплексных соединений. В 1663 г. в своей книге «Наблюдения и опыты с красками» он сообщил о получении осадков в результате взаимодействия красок с квасцами или свинцовым уксусом. Это было первое научное упоминание о комплексных соединениях, которые в течение веков использовались при крашении тканей.

Якоб Вайц в 1705 г. предлагает в качестве симпатических чернил закисные хлористые соли кобальта. Эти аквокомплексы обладают способностью изменять свою окраску в зависимости от количества молекул воды во внутренней сфере:



Достаточно подержать над лампой листок с надписью, сделанной кобальтовыми чернилами, как проступает текст. При нагревании из внутренней сферы удаляется вода, изменяется структура комплекса и его окраска.

В последующие годы все чаще обнаруживаются попытки синтезировать сложные соли, и химия комплексов вступает в следующий период. Новые соединения встречаются уже на каждом шагу. Потребность установить их состав и объяснить их свойства и строение становится все острее.

Итак, на этом этапе химики уже наблюдают и используют комплексы, но еще не сознают этого. Но рано или поздно Журден узнает, что он говорит прозой, а химики поймут, с какими соединениями они столкнулись.

ГОДЫ ОТКРЫТИЙ

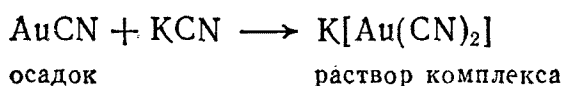
С чего началось! Иногда начало координационной химии связывают с 1704 г. Дисбах, готовивший краски для художников в Берлине, получил прусскую голубую краску, состава $\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$, — ее же называют берлинской лазурью. При нагревании равных частей нитрата и битартрата калия с бычьей кровью или другим животным остатком получался продукт, который растворялся в воде, обрабатывался сначала сульфатом двухвалентного железа, затем алюмокалиевыми квасцами и наконец соляной кислотой. Сегодня эту краску можно получить и простым смешиванием соли железа (III) с желтой кровяной солью $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



Цвет «железной» лазури по мере увеличения содержания калия при переходе от $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ до $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ изменяется от темно-синего к светло-синему.

На протяжении XVIII в. все чаще и чаще появляются сообщения о необычных соединениях. Профессор при Ботаническом саде в Париже Пьер Жозеф Макер в 1749—53 гг. впервые получает действием щелочи на берлинскую лазурь желтую кровяную соль.

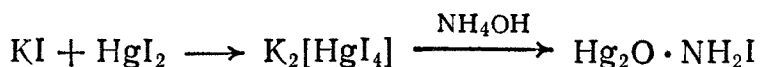
Шведский химик К. Шееле, открыватель пороха и взрывчатых смесей, в 1772 г. наблюдает растворение цианида золота в растворе цианида калия:



Высокая активность в этой области химии начинается с 1798 г. Французский химик Тассэр при действии водного раствора аммиака на хлорид двухвалентного кобальта впервые наблюдал образование оранжевых кристаллов состава $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Случайно обнаруженный факт озадачил ученого: два устойчивых соединения (CoCl_2 и NH_3) оказались способными взаимодействовать друг с другом с образованием нового продукта, свойства которого полностью отличались от исходных веществ.

Целенаправленный синтез В эти же годы начинается и более широкое использование комплексных соединений в технике и зарождающейся промышленности.

Ученые отметили не только необычный состав нового класса соединений, но и их яркую окраску. Именно поэтому их рекомендуют для многих качественных реакций. Так, азотнокислый раствор молибдата аммония предложен в 1848 г. как чувствительный реактив на фосфорную кислоту. Реактив Неслера, открытый в 1856 г., представляет собой раствор иодида ртути в иодиде калия и едком кали:



Этот состав до сих пор употребляется как чувствительный реактив на ион аммония, с которым он образует красно-коричневый осадок.

Бесчисленное количество соединений железа, кобальта, платины было приготовлено в XIX столетии. Это и красная кровяная соль (1822, Гмелин) состава $K_3[Fe(CN)_6]$, соль Магнуса (1828) $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ и другие платиновые основания, исследованные позже Рейзе, Гро, Пейроне, Герхардтом, Клеве, Берцелиусом, Бломстрандом и др. Доберейнер в 1834—1838 гг. готовит цианид платины и его двойные соли. Гаух в 1846 г. наблюдает растворение хлорида серебра в тиосульфате натрия, что впоследствии будет применено в процессе закрепления фотографического изображения. Фреми в 1852 г. открыл цветной код у аммиакатов кобальта, заключающийся в том, что аммиачные соединения трехвалентного кобальта обладают характерной окраской. В зависимости от состава комплексы соответствующего типа получили свои названия от латинских слов, обозначающих цвета:

$CoCl_3 \cdot 6NH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6]Cl_3$	— лутеосоль (желтая)
$CoCl_3 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$	— розеосоль (кирпично-красная)
$CoCl_3 \cdot 5NH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	— пурпуреосоль (малиново-красная)
$CoCl_3 \cdot 4NH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$	— празеосоль (зеленая)
$CoCl_3 \cdot 4NH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$	— виолеосоль (фиолетовая)

Приведенные названия впоследствии стали применять ко всем солям аналогичного состава, поскольку окраска оказалась их отличительным признаком.

Это время, особенно вторая половина XIX в., было посвящено плодотворной эмпирической работе, позволившей накопить большой экспериментальный материал. Получение большого количества соединений необычных по составу и свойствам, не только озадачило химиков, но и стимулировало их интенсивные поиски в этой области. Появляются первые теории строения.

В РОССИИ

Пусть у читателя не создается ложное впечатление об отсталости русских химиков этого периода. Русская наука, и в частности химия, развивалась самобытно, имела немало достижений и открытий, но в силу

исторических условий русские работы, часто значительно опережавшие европейские достижения, были мало известны в ученом мире, а то и вовсе оказывались непрочитанными. Достаточно вспомнить горькую судьбу ломоносовского гения, открытого для мира только в начале XX века!

Русские ученые внесли свой вклад и в развитие химии комплексов.

М. В. Ломоносов У первых наших химиков есть моменты такого исследовательского мастерства и такого вдохновенного научного подъема, которые остались поучительными образцами на все последующие времена.

В лабораторном журнале М. В. Ломоносова записаны вопросы и проблемы, которые он предполагал исследовать в созданной им первой химической лаборатории в России. Свою программу исследования он начал с изучения растворов квасцов, железного и медного купороса. Его также интересовал вопрос: «Какие соли и в каком отношении растворяются в других насыщенных растворах?» Над последней темой и в наше время работают лаборатории координационной химии.

В лаборатории Ломоносова была выполнена и первая диссертационная работа В. Клементьевым на тему «Об увеличении веса, которое некоторые металлы приобретают после осаждения». Он исследовал взаимодействие некоторых солей меди и железа с K_2CO_3 , KOH , NH_4OH .

Исследования платины и ее соединений Россия не отставала от западных химиков в изучении комплексных соединений, и начало систематических исследований в этой области относится к концу XVIII в. Прежде всего необходимо назвать работы графа А. А. Мусина-Пушкина, почетного члена Академии наук. К 1797 г. относится его первая работа по изучению платины и ее соединений. В этой работе он описывает растворимость хлороплатината аммония, открывает две новые соли $Mg[PtCl_6]$ и $Ba[PtCl_6]$, которые он назвал трейными, и впервые получает в кристаллическом виде хлороплатинат натрия. Мусин-Пушкин изучил свойства этих соединений и особенное внимание уделил их составу. С этой целью он

отправил препараты выделенных «тройных солей» известному аналитику, своему другу академику Т. Е. Ловицу. С полной очевидностью Ловиц доказал, что полученные Мусиным-Пушкиным соединения платины являются «тройными» солями. В 1800 г. Мусин-Пушкин открывает фиолетовые (хромовые) квасцы.



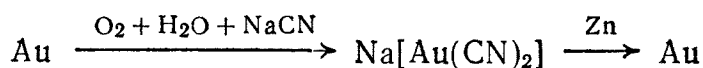
А. А. Мусин-Пушкин

В 1805 г. появляется его сообщение об открытии гремучей платины, способе ее получения и о ее свойствах. Им же открыта способность простых и сложных солей платины разлагаться и восстанавливаться до металла под влиянием ртути, что было использовано позднее для обоснования метода отделения платины от иридия.

Работы Мусина-Пушкина составляют яркую страницу в истории русской химии, но, к сожалению, мало известную даже отечественным химикам. Его труды остались незаконченными: в 1799 г. он отправился в шестилет-

ную минералогическую экспедицию на Кавказ и там в 1805 г. скончался.

В 1843 г. П. Б. Багратион — племянник великого полководца — опубликовал работу о растворении золота, серебра и меди в цианистых солях калия и натрия и о влиянии воздуха и температуры на этот процесс:



Эти исследования имели большое практическое значение для развития промышленной добычи и переработки золота во всем мире.

К. Н. Раевский, занимаясь в 1848—1849 гг. соединениями платины с органическими основаниями, изу-

чил действие азотной кислоты на зеленую соль Магнуса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, а также получил новые соединения платины с анилином и никотином.

Одна из наиболее ярких и увлекательных страниц в истории русской химии вообще и комплексных соединений в частности связана с именем К. К. Клауса, учителя А. М. Бутлерова.

С 1840 г. он начинает изучать металлы платиновой группы и не изменяет этому направлению в течение всей своей жизни.

В платиновых остатках, которые он получал с Петербургского монетного двора, Клаус открыл ранее неизвестный металл — рутений, названный им так в честь России.

Изучая химические свойства и методы разделения платиновых металлов, Клаус получил и исследовал десятки комплексных соединений, из которых многие, в том числе все соединения рутения, пентаминовые соединения родия и иридия, были получены им впервые.

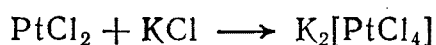
Эти основательные исследования носили систематический характер и заложили прочный фундамент химии платиновых металлов, что дает полное основание считать Клауса классиком химической науки. Его обзоры «Химическое исследование остатков уральской платиновой руды и металла рутения» и «Материалы к химии платиновых металлов», написанные более 100 лет назад, не потеряли своей научной ценности. Знакомство с этими работами полезно и теперь для каждого, изучающего платину и ее спутники.

Помимо экспериментальных работ Клаусу принадлежит также одно из первых теоретических исследований комплексных соединений. К этой стороне его деятельности мы еще вернемся.



К. К. Клаус

Ю. В. Лермонтова, троюродная племянница великого поэта, — первая русская женщина, получившая звание доктора наук по химии. Видный русский химик Шишков в письме к Менделееву писал, что Лермонтовой хотелось бы для анализа иметь платиновый рубль. Изыскивая наилучший метод обработки платиновых остатков, она показала, что после их растворения в царской водке и насыщения полученной при этом жидкости сначала хлоридом калия, а затем хлором, все платиновые металлы осаждаются в виде двойных солей, т. е. комплексных соединений. Предложенный Лермонтовой способ отделения платины от металлов-спутников основан на том, что лишь PtCl_2 осаждается хлоридом калия с образованием двойной соли, не растворимой в избытке этого осадителя:



Составленное Лермонтовой аналитическое описание методов разделения металлов платиновой группы безукоризненно и дает возможность легко воспроизвести его. Эту работу Лермонтова послала Менделееву и получила его одобрение. Автограф этой статьи хранится в музее-архиве Менделеева.

Заслуживают упоминания имена таких русских ученых как М. В. Скобликов, изучавший аммиачные комплексы иридия, П. Г. Соболевский, разработавший метод получения чистой платины из хлороплатината аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, по которому с 1828 года изготовлялась платина для платиновой монеты.

Ранние исследования русских химиков заложили прочный фундамент, на котором впоследствии развилось творчество корифеев — Д. И. Менделеева, Л. А. Чугаева, Н. С. Курнакова — и химия комплексных соединений в России приобрела современные формы.

...факты, не объясняемые существующими теориями, наиболее дороги для науки, от их разработки следует по преимуществу ожидать ее развития в ближайшем будущем.

А. М. Б у т л е р о в

К середине XIX в. было накоплено много сведений о «необычных» соединениях, состав и свойства которых не укладывались в рамки известных и общепринятых теорий строения химических соединений. Казалось, что эти соединения состоят из стехиометрических смесей двух или большего числа соединений, каждое из которых способно к независимому существованию. Некоторые из них (например, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{KF}$; $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ и др.) были названы двойными солями. Были известны также продукты сочетания соли металла с одной или несколькими нейтральными молекулами. Из них среди первых полученных, лучше всего известных и относительно хорошо изученных оказались соли, содержащие аммиак. Их стали называть аммиакатами или амминами. Примерами этих соединений служат продукты, полученные при добавлении водного раствора аммиака к растворам солей меди, никеля или к осадку хлорида серебра: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$.

Особое значение имели многочисленные и переменные по составу соединения кобальта и платины.

Стало ясным, что эти «непокорные» кланы соединений не являются исключением, и появилась необходимость объяснить их строение. С этой целью использовались старые концепции, взгляды, заимствованные из органической химии, но создавались и новые теории, впрочем долгое время безуспешно.

Выход из положения был найден лишь с появлением координационной теории.

Валентность Прежде чем перейти к рассмотрению теорий комплексных соединений, вспомним закономерности образования обычных соединений. Развитие теории валентности и разрешение ее противоречий в конце концов породило координационную теорию — завоевание всей теоретической химии, обеспечившей прогресс во многих ее областях.

В первой половине XIX в. были установлены законы, определяющие относительные количества веществ, вступающих в химические реакции.

Изучение способности атомов при образовании соединений «насыщаться» определенным числом атомов другого элемента привело к установлению понятия валентности*, которую первоначально определили как способность или свойство атома химического элемента присоединять или замещать определенное число атомов другого элемента. Стали понятными количественные соотношения между элементами в соединениях. Легко объяснялось строение производных углерода, который в большинстве из них был четырехвалентным. Уже такая, как оказалось позже, несовершенная характеристика специфических свойств атомов позволила понять определенные, а не произвольные отношения между атомами при образовании сложных веществ и изображать их состав при помощи формул.

Постоянная или переменная! Вскоре после введения в науку понятия валентности среди многих химиков упрочилось представление о ней, как о величине постоянной для каждого элемента. Такого взгляда особенно строго и последовательно придерживался знаменитый немецкий ученый Август Кекуле (1829—1896 гг.).

* Валентность (от латинского *valentia*) в переводе на русский язык означает сила; синонимами этого термина являлись атомность и основность.

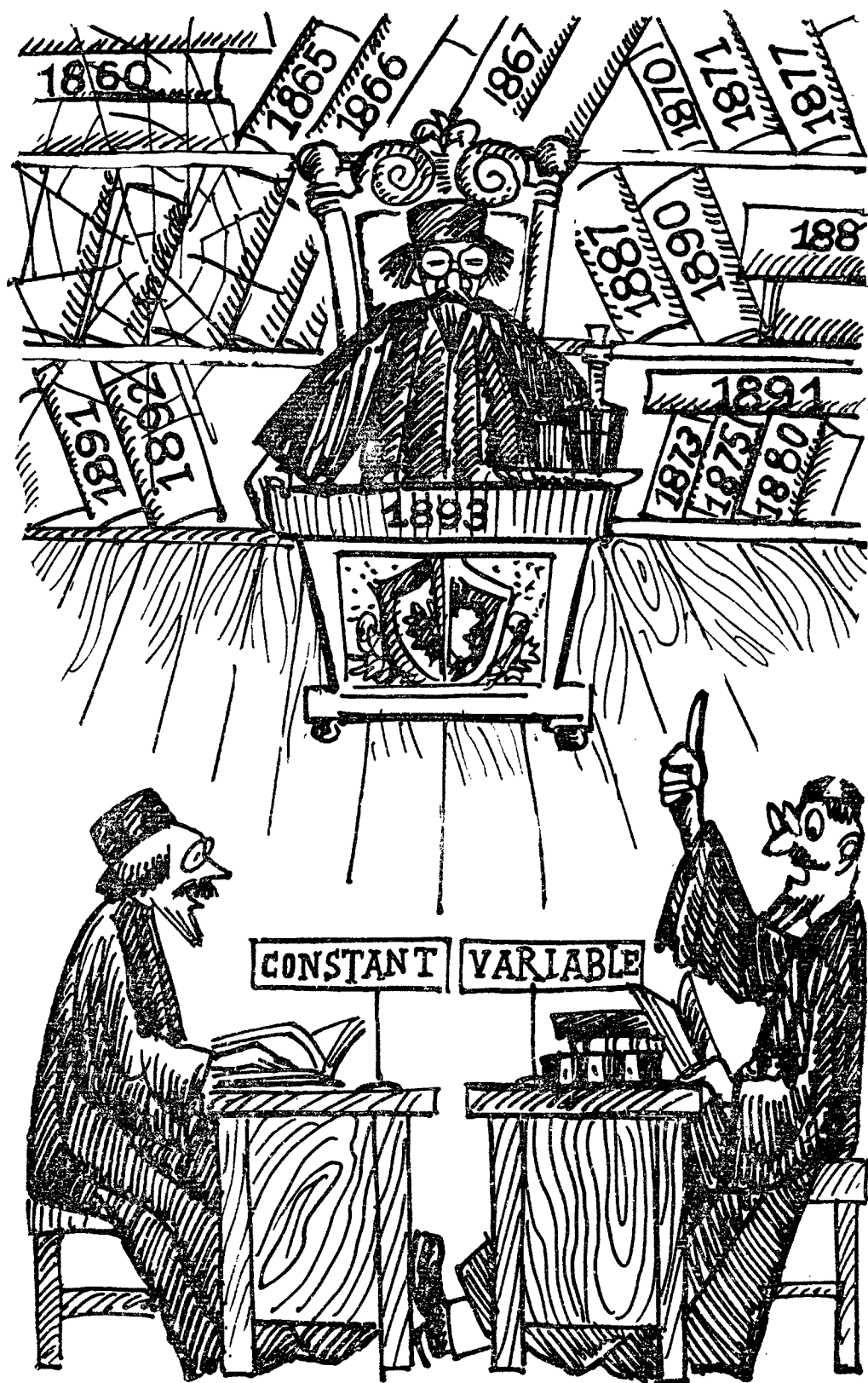
Он считал атомность фундаментальным свойством атома, таким же постоянным и неизменным, как атомный вес. Предположить, что она (атомность) может меняться, означало, по Кекуле, спутать идею атомности с понятием эквивалентности. Эту позицию Кекуле отстаивал до самой смерти, прибегая даже к искусственным построениям, лишь бы как-то объяснить факты, противоречащие его взглядам. В 1864 г. Кекуле предлагает проводить различие между двумя группами химических соединений: «атомными» и «молекулярными».

«Атомные» соединения состоят из истинных молекул, в которых все элементы связаны друг с другом взаимно насыщающим сродством их атомов, они переходят в парообразное состояние без разложения. К атомным соединениям относятся, например, аммиак NH_3 , треххлористый фосфор PCl_3 и др.

В молекулярных соединениях связь осуществляется не между отдельными атомами, а между химически насыщенными, «целыми» молекулами. Это название было выбрано, чтобы подчеркнуть участие в образовании соединений уже не атомов или радикалов, а целых молекул, не претерпевающих при этом значительных изменений в структуре. Подобные соединения, по Кекуле, должны быть менее прочными чем атомные; они переходят в парообразное состояние с разложением.

Но гипотеза о молекулярных соединениях, сама по себе верная, не спасала положения о постоянстве валентного числа элементов.

Комплексы и валентность Пожалуй, самым сильным препятствием для существования теории валентности в ее первоначальном виде было появление комплексных соединений. Многочисленные аммины, двойные соли кобальта, никеля, платины никак не вписывались в рамки постоянной валентности. Должен быть общий принцип валентности и образования и «атомных» и «молекулярных» соединений. Химики понимали это, и новые идеи уже витали в воздухе. «Я думаю, что нет никакого права отделять молекулярные соединения от атомных, потому прежде всего, что нет возможности установить ограниченную атомность элементов, и прочность соединений есть дело



СПОР О ПОСТОЯНСТВЕ ВАЛЕНТНОСТИ.

изменчивое до того, что резкой границы между прочными и непрочными соединениями положить нельзя». Так высказал свою позицию Менделеев в «Основах химии», вышедших еще в 1877 г. в разгар спора между Кекуле и его противниками.

Таким образом, к концу XIX в. теория валентности зашла в тупик, а с нею и вся неорганическая химия оказалась в критическом состоянии.

По мере накопления фактов учение Кекуле, в свое время ускорившее подъем и развитие органической химии, уступало место противоположной концепции. Очевидным становился факт, что валентность не является свойством, присущим отдельным атомам. Валентность — переменная величина, зависящая не только от природы самого элемента, но и от природы тех элементов, с которыми он вступает в реакцию, а также от химических и физических условий, при которых происходит взаимодействие атомов.

История химии решила полемику между Кекуле и его противниками. Представление о валентности не исчезло из науки, а получило новое развитие.

Что означал принцип переменной валентности? Валентность большинства химических элементов переменна и изменяется в небольших пределах. Поэтому, когда из атомов отдельных элементов образуется молекула, то следует ожидать, что присоединение к ней новых атомов или совсем не должно происходить или будет ограничено небольшими пределами. Например, двуокись серы SO_2 в соответствии с максимальной валентностью серы (шесть) может присоединить еще один атом кислорода или два атома хлора. При этом сера меняет свою валентность от четырех до шести, образуя соответственно трехокись серы SO_3 или хлористый сульфурил SO_2Cl_2 . Но присоединить еще несколько атомов какого-либо элемента она не может, поскольку ее валентные возможности исчерпаны. А такие соединения, как хлорид кобальта CoCl_3 или сульфат меди CuSO_4 , не способны к дальнейшему присоединению. Между тем давно наблюдались факты, противоречащие этому заключению. Существование аммиакатов, гидратов и двойных солей не объяснялось и в рамках учения о переменной валентности.

В поисках выхода На ранних этапах развития химия координационных соединений является, в основном, химией аммиакатов и аминатов металлов.

Разные судьбы у появившихся в это время теорий: некоторые сразу забывались и представляют теперь только, так сказать, музейный интерес, другие до сих пор поражают своим предвидением, тем, что в них заложены зачатки, элементы последующих теорий, которым предстояло утвердиться и жить дальше, изменяясь и совершенствуясь. А некоторые, хотя и отошли в историю, долго доминировали в науке и даже порой тормозили ее поступательное движение.

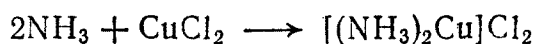
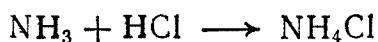
Все ранние теории во многом сходились с учением, которое зарекомендовало себя при объяснении строения органических соединений. В XIX в. химия была еще единой наукой и не имела такого деления на разделы и области, как сейчас, а поэтому не только учение о постоянной валентности, но и положение о цепочечном строении органических соединений химии настойчиво пытались применить также и к неорганическим.

Но лишь одной из этих многочисленных теорий было суждено сыграть в неорганической химии такую же роль, какую некогда сыграли теории строения в органической химии. Чтобы по достоинству оценить преимущества или недостатки той или иной теории, а самое главное, понять значение координационной теории в химии, давайте коротко рассмотрим и сравним некоторые ранние теории.

Ранние гипотезы Берцелиус, один из законодателей химии XIX в., «верховный судья республики ученых», первый попытался объяснить строение аммиакатов. Он отметил, что они содержат металл, сопряженный с аммиаком и способный к соединению еще и с другими веществами. Он же разработал систему записи этих соединений.

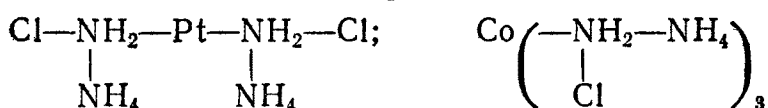
В 1837 г. английский химик Грэм, который занимался основностью кислот, предложил аммонийную теорию для объяснения строения аммиакатов металлов. Грэм считал, что присоединение аммиака к солям металлов происходит аналогично присоединению его к кислотам и приводит в обоих случаях к образова-

нию аммонийных солей:



Аммиакаты рассматривались как соли аммония, в которых один атом водорода группы NH_4 замещен на атом металла. Эта концепция ограничивала число аммонийных групп, которое может связываться металлом силами его валентности. Аммонийная теория имела сильное влияние на химиков, и ее многократно модифицировали, чтобы как-то приспособить к новым открытым экспериментальным фактам.

Например, Гофман и другие ученые несколько видоизменили эту теорию, чтобы ее можно было применять не только при условии равенства валентности металла с числом групп аммиака в соединении. Было сделано предположение, что атомы водорода группы NH_4 могут замещаться не только металлами, но и другими группами аммония. Соединения хлорида двухвалентной платины с четырьмя молекулами аммиака или хлорида трехвалентного кобальта с шестью молекулами аммиака Гофман представлял так:



В одной из этих групп аммония один водород замещен металлом (платиной или кобальтом), а другой — группой NH_4 .

Серьезным возражением этой теории оказался тот факт, что аммиак в этих соединениях может быть замещен на третичные алкильные амины NR_3 или пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Теория Гофмана не допускает существования соединений металлов с этими веществами, так как в них отсутствует водород при азоте, который мог бы замещаться. Аммонийная теория обобщила достаточно большой фактический материал, но своеобразие свойств новых соединений объяснить не могла.

Мы не будем рассматривать все концепции, пытавшиеся объяснить строение аммиакатов металлов. Но теория Клауса заслуживает упоминания прежде всего потому, что ее основные положения в той или иной степени вошли в координационную теорию Вернера.

Сопоставляя свои результаты с данными работ по платиновым основаниям (аммиакатам) других исследователей, Клаус видел, что накопленный фактический материал «совершенно опрокидывает обычную теорию строения таких веществ и делает необходимым противопоставить прежним взглядам совершенно противоположную теорию». Кратко суммируем его взгляды, сформулированные им в 1854—56 гг.

При присоединении к хлориду металла нескольких молекул аммиака (он указывает от двух до шести) образуются нейтральные вещества, в которых основные свойства аммиака исчезли. При этом в образовавшемся соединении аммиак не может быть обнаружен обычными способами. Это состояние аммиака Клаус называл пассивным, противопоставляя его активному состоянию в гидроокиси аммония или его солях.

Аммиакаты металлов, в частности платиновые основания, рассматриваются как соединения «пассивного» аммиака с окислами металлов.

Все молекулы аммиака в аммиакатах металлов одинаковы по своей природе.

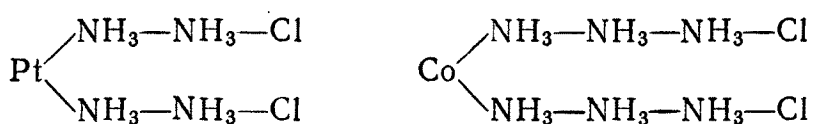
Способность к насыщению зависит от свойств металла: «число входящих в эти соединения эквивалентов аммиака не случайно, в некоторых случаях оно соответствует числу эквивалентов воды...» Иными словами, Клаус считал, что одни и те же факторы определяют как число аммиачных молекул, присоединенных к соли металла, так и число молекул воды в гидрате, и числа эти равны. Это не что иное как понятие о будущем координационном числе.

Некоторые современники Клауса восприняли его взгляды, но все же тогда они не были по достоинству оценены. Новизна их отчасти затемнялась тем, что в ряде случаев он пользовался терминологией Берцелиуса («парные соединения» и т. п.). Поэтому многие химики (Бломстранд, Вернер) и впоследствии, не вникая в работы Клауса, отождествляли их с теорией Берцелиуса. Однако внимательное изучение теории Клауса дает все основания считать его прямым предшественником Вернера.

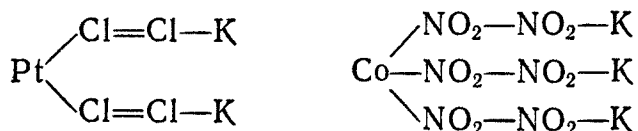
Цепная теория Цепная теория Бломстранда — Иергенсена хронологически предшествовала появлению и развитию теории Вернера.

К. В. Бломстранд, профессор химии в университете в Лунде, где свято хранились традиции Берцелиуса, в 1869 г. опубликовал книгу «Современная химия». Опираясь на цепеобразные формулы органической химии, он проводит параллель между гомологическими рядами органических соединений и аммиакатами металлов. Другими словами, образование цепей молекул аммиака он сравнивает с образованием цепей метиленовых групп в углеводородах: $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$; $\text{Co}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_3$. Строение хлористого аммония Бломстранд выражал формулой $\text{H}-\text{NH}_3-\text{Cl}$, в которой «внешний» атом водорода может замещаться металлом.

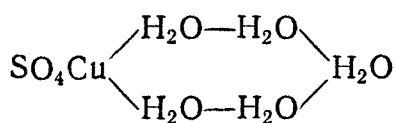
Из предположения, что молекула аммиака может вести себя, как двухвалентный радикал, следовала ее способность образовывать цепи, которые связывали металл с анионом:



Совершенно таким же образом для двойных солей Бломстранд предполагал сцепление анионных групп, допуская для ряда элементов необычные для них валентности:



На основе теории Бломстранда вслед за ним А. Вюрц (1879 г.) представлял строение гидратов по аналогии с циклическими углеводородами:



Интересно отметить, что Бломстранд — первый ученый, удостоенный премии Берцелиуса, учрежденной после его смерти.

Теория Бломстранда получила дальнейшее развитие после работ Клеве и особенно благодаря скрупулезной работе датского химика С. М. Иергенсена.

Ученик Бломстранда Иергенсен почти всю свою научную жизнь посвятил исследованию комплексных соединений кобальта, хрома, родия и платины. Его работы образуют непрерывную цепь экспериментальных и теоретических сообщений по этому вопросу. Более 40 лет он был профессором Копенгагенского университета, поэтому его влияние на формирование датских химиков было огромным. Такие видные химики как Н. Бьеррум, С. Соренсен и другие, вышли из его школы.

Иергенсен блестящими экспериментальными исследованиями достраивает цепную теорию Бломстранда и придает ей окончательную форму. Он установил два важных положения, которые оказали существенное влияние на развитие наших представлений о строении комплексных соединений.

Во-первых, он показал, что целый ряд металлоаммиачных соединений и особенно соединений платины нельзя рассматривать как замещенные аммиака, так как аналогичные соединения дают третичный амин, пиридин, в которых нет атомов водорода, способных подвергнуться замещению. Этим был нанесен серьезный удар аммонийной теории.

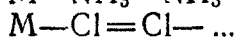
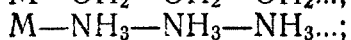
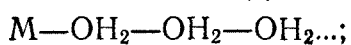
Во-вторых, определив криоскопическим методом молекулярные веса ряда соединений кобальта и хрома с аммиаком, Иергенсен показал их мономерный характер, в то время как Бломстранд считал их димерами.

Эти результаты сразу сильно сузили область применения структурной теории органической химии к аммиакатам металлов и их аналогам. Однако еще не удалось снять всех возражений, предъявляемых к теории Бломстранда. Эти затруднения заставили Иергенсена ввести несколько гипотез, при помощи которых появилась возможность до некоторой степени примирить особенности комплексных соединений с основными положениями теории строения органических соединений. Из этих гипотез хотелось бы отметить следующие.

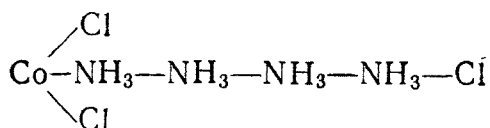
Допускается, что многие элементы при образовании комплексных соединений способны проявлять необычайно высокую, нехарактерную для них валент-

ность. Например, допускается трехвалентность хлора, четырехвалентность кислорода и т. д.

Вслед за Бломстрандом принимается, что атомы азота в аммиакатах, кислорода — в гидратах, хлор, бром и другие атомы кислотных остатков в двойных солях обладают способностью образовывать цепеобразные сочетания наподобие атомов углерода в органических соединениях:



Иергенсен допускал, что неиногенные кислотные остатки связаны непосредственно с металлом по типу $M-X$, а ионогенные подвижные, легко вступающие в реакции обменного разложения кислотные остатки связаны с металлом через аммиак или воду:



С. М. Иергенсен

Эти постулаты вызвали много вопросов, на ряд из которых Иергенсен пытался ответить, видоизменяя или развивая свою теорию.

Не имея возможности подробно остановиться на недостатках этой теории, во многом уязвимой, отметим, что самой существенной ее слабостью было то, что она не давала возможности предсказывать и открывать новые факты. Между тем, этот признак является основным критерием правильности и ценности теории. Например, цепная теория не могла объяснить наличия изомерии там, где она действительно наблюдалась, и наоборот, требовала изомерных форм для соединений, не проявляющих изомерии.

Тем не менее необходимо отметить заслуги Иергенсена, имя которого остается почти неизвестным и

забывается. Он получил огромное количество комплексных соединений, изучил их свойства, установил состав. Некоторые историки химии считают, что без работ Иергенсена Вернер не смог бы выдвинуть свою теорию. Добытые им сведения до сих пор используются химиками в синтезах. В 1906 г. французская академия наук представила его к медали Лавуазье, а в 1907 г. Г. Муассан предложил его в качестве кандидата на Нобелевскую премию следующего года, которая, правда, не была ему присуждена.

Иергенсен не признал сразу теории Вернера, а спор, разгоревшийся между ними по этому поводу, представляет одну из интереснейших глав в истории химии и даже сегодня может служить образцом блестящей научной дискуссии. Лишь в конце своей жизни он убедился в справедливости координационной теории и снисходительно ее признал.

К концу XIX в. трудами многих химиков было получено множество новых комплексных соединений, использование же методов химического, а в ряде случаев уже и физико-химического анализа привело к накоплению систематических сведений об их составе, свойствах, а иногда и строении. Другая характерная черта этого периода заключается в том, что быстрому прогрессу в координационной химии мешали, как мы видели, попытки многих ученых приспособить ее к несовершенным теориям валентности, которые оказались полезными для развития химии органических соединений. Но несмотря на эти препятствия обилие экспериментальных фактов и их трактовка уже предвещали появление фундаментальной теории.

Глава III

КООРДИНАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ

Исследовать — значит видеть то, что видели все, и думать так, как не думал никто.

А. Сент-Дьердьи

Накануне

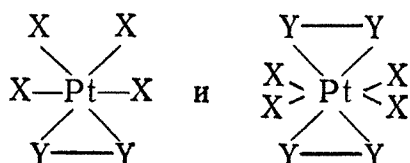
К началу 90-х годов химия комплексных соединений, по словам замечательного русского химика Л. А. Чугаева, «по своей запутанности, по противоречивости фактических данных и отсутствию какой-либо общей руководящей идеи казалась совершенно безнадежной для систематической разработки». Выход нужно было искать не в усовершенствовании и модификации цепной или какой-либо иной «подходящей» теории, а в решительном отказе от них.

Теоретическая химия к этому времени обогатилась рядом открытий, с которыми координационная теория находится в неразрывной логической связи. Это прежде всего теория электролитической диссоциации Аррениуса (1887 г.), стереохимия органических соединений, созданная Ле Белем и Вант-Гоффом (1874 г.), открытие периодического закона Менделеева (1869 г.).

Д. И. Менделеев одним из первых выступил с глубоко аргументированной критикой цепной теории. Критикуя учение о постоянной валентности (атомности), он высказывает глубокие и оригинальные

мысли о природе комплексных соединений, подчас близко подходящие к современным воззрениям.

Отвергнув идею о цепеобразном строении комплексных соединений, Менделеев предложил изображать комплексные соединения с центральным положением платины:



где X — кислотный остаток, а Y — присоединяемая частица, или лиганд (H₂O, NH₃, KCl и т. п.). В этих формулах уже заложена идея центрального атома, о чем Менделеев в 1871 г. писал: «К общим свойствам платиновоаммиачных солей должно причислить не только их прочность..., но также и то, что платина в них настолько же скрыла свои обычные реакции, насколько железо скрыло свои в железистосинеродистых солях. Так, ни щелочи, ни восстановители, ни сероводород не выделяют из них платины... Это легко понять или уяснить себе, считая платину в частице вещества закрытою, загороженною аммиаком, помещенною в центре, а потому не доступною реагентам».

Как бы предвосхищая существование побочной валентности, Менделеев назвал силы, которыми удерживается большое число молекул аммиака в аммиакатах металлов, молекулы кристаллизационной воды в кристаллогидратах, силы, за счет которых образуются двойные соли, — *остаточным сродством*, «которое существует даже в высших степенях соединения большинства элементов».

Дневники Менделеева и отдельные заметки свидетельствуют, что мысль о комплексных соединениях занимала его постоянно. В частности, он предвидел, что «для предстоящих периодов химии... здесь содержится одна из важнейших и интереснейших задач, могущая осветить и смутно понимаемую область растворов, и природу сил, управляющих образованием соединений».

В работах ряда других исследователей (А. Горстмана, Н. С. Курнакова, И. А. Каблукова, В. А. Кистя-

ковского) также высказывались интересные теоретические соображения, получены ценные экспериментальные данные, но только с появлением теории Вернера химия комплексных соединений, как образно заметил Чугаев, «утратила характер лабиринта или темного леса, в котором исследователь рисковал заблудиться, и в который отваживались войти лишь немногие смельчаки».

АЛЬФРЕД ВЕРНЕР

В истории науки нечасто встречаются случаи, когда роль одного ученого оказалась бы настолько важной в отдельной области, чтобы его имя стало фактическим синонимом этой области. Но Альфред Вернер — именно такой случай. Прошло более 80 лет со дня основания его учения, более 50 после его смерти, и теперь многие координационные соединения, особенно аммины металлов, называют комплексами Вернера, а саму координационную теорию — теорией Вернера.

В 1966 г. исполнилось сто лет со дня рождения Вернера, и теперь уже трудно ошибиться в оценке его деятельности. Это один из наиболее крупных и самобытных ученых, стоявших на рубеже девятнадцатого — двадцатого веков. Вернер — яркая, сильная и оригинальная личность, учитель, заложивший основы большой интернациональной школы химиков-комплексистов.

Проследим коротко путь Вернера в науку, отобрав из его биографии наиболее важные факты.



А. Вернер

**Как скоро
можно стать
профессором!**

Вернер (1866—1919) прожил относительно недолгую, но чрезвычайно плодотворную и интересную жизнь. Его предки в большинстве своем были фермерами или священниками. Семья Вернера жила в городе Мюльхаузене в Эльзасе в довольно скромных условиях. Рано заинтересовавшись химией, молодой Вернер уже в школьные годы приспособил сарай в отцовском доме под лабораторию. Его первые опыты нередко заканчивались взрывами. Он часто подражался дровосеком и на заработанные деньги покупал книги, реактивы и химическую посуду. Свою первую химическую работу восемнадцатилетний Вернер послал на оценку химику Е. Нельтингу, директору школы в Мюльхаузене, и тут же задал ему довольно наивный вопрос относительно того, сколько ему потребуется времени, чтобы сделаться профессором. Нельтинг одобрил работу, а на вопрос ответил, что это не так просто и одних желаний мало. Однако для Вернера мечта юности оказалась не такой уж далекой. В 1885 г. он ушел добровольцем в армию и использовал свое пребывание в Карлсруэ для посещения лекций по химии в технологическом институте, затем, двадцатилетним он приезжает в Цюрих, принимает швейцарское подданство и остается в этом городе до конца своих дней. В местном политехническом институте, где его учителями были такие замечательные химики, как Г. Лунге, Ф. Тредвелл, А. Ганч, он получил отличную теоретическую и практическую подготовку. В 1889 г. после успешной сдачи экзаменов Вернер получил диплом химика-технолога и был оставлен работать в этом же институте ассистентом у Лунге.

Одновременно он начал работать под руководством Ганча над докторской диссертацией «О пространственном расположении атомов в азотсодержащих соединениях», которую в 1890 г. успешно защитил в цюрихском университете. В этой работе Вернер перенес концепцию Ле Беля и Вант-Гоффа о тетраэдрической конфигурации соединений углерода на соединения азота, объяснив ряд сложных случаев геометрической изомерии оксимов. Уже в этой работе, значительно превосходившей по уровню обычные диссертации, на-

метился нетрадиционный подход автора к ряду теоретических вопросов химии. Кроме того, она интересна тем, что породила у Вернера особый, оставшийся на всю жизнь интерес к проблемам стереохимии.

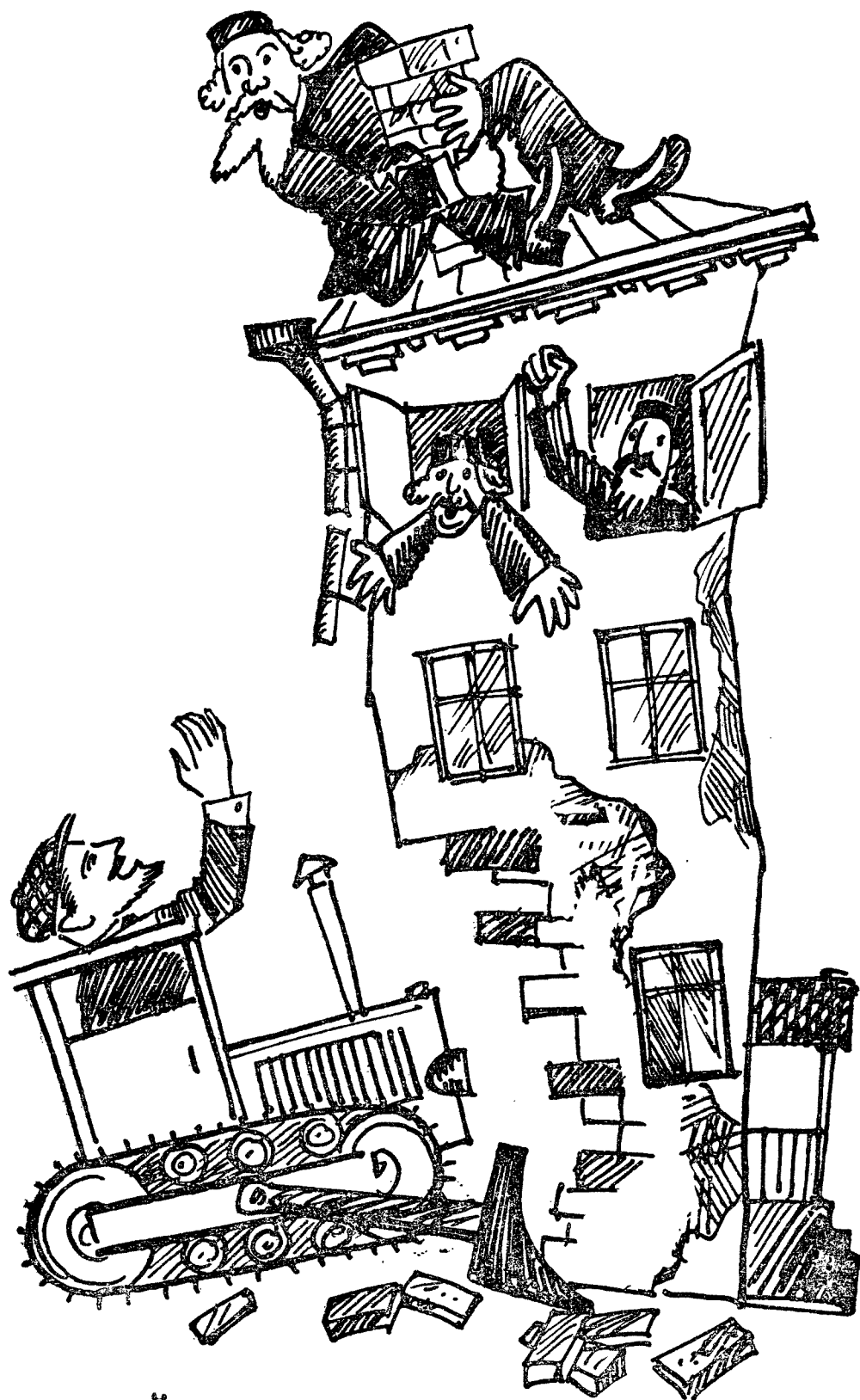
Против корифея После защиты диссертации Вернер в течение одного семестра стажировался в Коллеж де Франс в Париже в лаборатории М. Бертло. По возвращении в Цюрих в 1891 г. он опубликовал вторую фундаментальную работу «К вопросу о теории химического сродства и валентности». Эта работа оказалась предвестницей его будущей координационной теории, важной вехой в научной биографии Вернера и имеет самостоятельное значение для теоретической химии.

Двадцатипятилетний ученый подвергает критике учение «верховного патриарха» структурной органической химии — самого Кекуле. Вернеровские взгляды на сродство и валентность были развиты им в дальнейшем и получили полное освещение в «Книге по стереохимии» (1904 г.) и в хорошо известной и до сих пор пользующейся большой популярностью у химиков монографии «Новые воззрения в области неорганической химии» (1905 г.).

В первую очередь Вернер предлагает признать переменный характер валентности для большинства химических элементов.

«Переменность» валентности, по Вернеру, заключается в том, что она может быть различной по отношению к одному и тому же элементу, а также и в том, что она может меняться в зависимости от природы всех отдельных атомов, которые связываются с образованием молекулы. Кроме того, валентность может зависеть и от внешних условий (температуры и давления).

Наконец, в этой работе Вернер касается и проблемы сродства, которое он определяет как «силу притяжения, действующую одинаково от центра атома по всем направлениям его сферической поверхности». Нетрудно видеть, что в этом определении уже просматривается принцип координации, который он сформулирует через год. Здесь же была высказана мысль об остаточном сродстве, впоследствии развитая в понятиях побочной и главной валентности. Вернер



-СЛЕЗАЙТЕ, ГОСПОДИН КЕКУЛЕ,
ВАШЕ ЗДАНИЕ СКОРО РУХНЕТ.

понимал серьезность своего наступления на общепринятые концепции и ожидал сильного сопротивления своим идеям. Родителям он писал: «Так как работа вышла под одним именем, я должен буду защищаться один; я надеюсь выйти победителем, но баталия будет горячей». «Баталия» в то время не состоялась, так как первоначально работа о сродстве и валентности была опубликована в малоизвестном журнале, выходящем ограниченным тиражом, и осталась не замеченной многими химиками. Дискуссия началась позже. Фундаментальные положения Вернера о природе валентности далеко опередили свое время, и лишь в последующие десятилетия их смогли по достоинству оценить.

Таким образом, Вернер уже в начале своей деятельности смело опроверг существующую теорию постоянной и направленной валентности, показал ее непригодность для объяснения большинства неорганических соединений и одновременно выдвинул абсолютно новые идеи, которые он развил в ставшей классической работе «К вопросу о строении неорганических соединений». Эта работа написана в декабре 1892 г., а опубликована в 1893 г., который и считается рубежом — годом появления координационной теории.

С 1892 г. появляется серия работ, непрерывно продолжавшихся до самой смерти ученого. Они прославили Вернера как первоклассного химика, теоретика и экспериментатора. Эти работы сформулировали координационную теорию и обеспечили в конечном итоге ее полную победу.

Ученый и учитель В судьбе координационной теории принимало участие большое число учеников, сотрудников и последователей Вернера. Вернер был замечательным лектором и прекрасным учителем. Особое внимание он уделял практическим занятиям студентов в лаборатории, к выполнению которых он относился исключительно требовательно, не допуская ни малейшей небрежности или нарушения заведенного строжайшего порядка в лаборатории, за малейшее нарушение которого виновный студент вынужден был платить денежный штраф пять франков.

Лаборатории Вернера, расположенные в подвальном помещении университета, были слабо освещены и плохо проветривались. Они заслуженно получили название «катакомбы» (рис. 3). Вернер проводил свои исследования в условиях, которые обескуражили бы многих.

Сам работая чрезвычайно плодотворно, профессор не выносил безделья или болтовни других во время работы. Как только он выходил из своего кабинета,

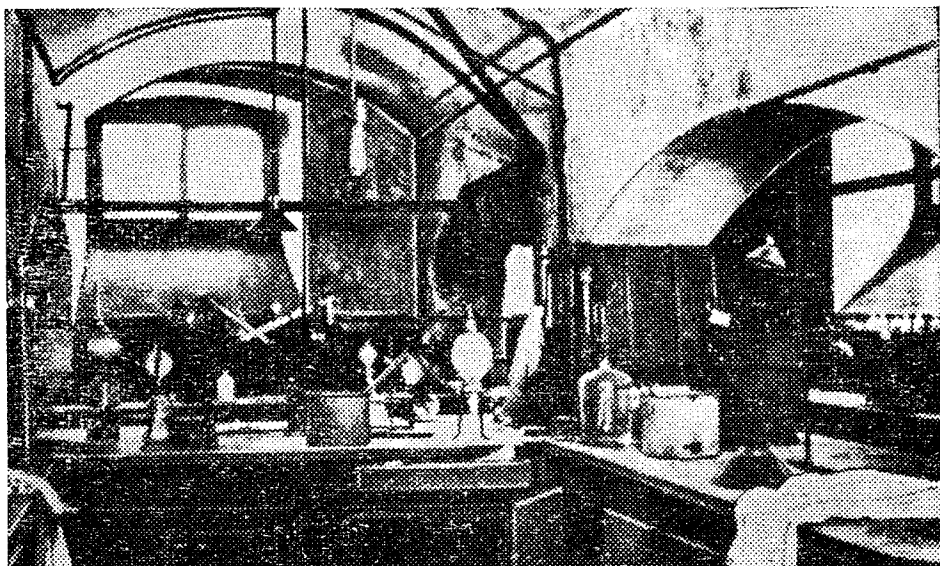


Рис. 3. «Катакомбы». Здесь родилась и укрепилась координатная теория.

моментально по лабораториям распространялось: «Старик идет». Все бросались к своим рабочим местам и с сосредоточенным видом начинали что-либо делать: кто выпаривать, кто фильтровать или налаживать аппаратуру, а у кого в данный момент не было работы, либо принимался за мытье посуды, либо, схватив эксикатор, бежал в весовую, куда Вернер не заходил. Он умел поощрить лучших, выбирал из них докторантов, а наиболее талантливые стали его ассистентами. Одновременно под руководством Вернера работало около 25 докторантов.

Чрезвычайно продуктивной была научная деятельность Вернера-ученого: создание новой теории, блестящие экспериментальные исследования, многие из

которых стали классическими, публикация двух крупных монографий и около 170 научных статей, курирование 200 диссертантов.

Упомянем мало известные работы Вернера: исследование структуры солей аммония, бензола, оксониевых солей; создание кислотно-основной теории и нового варианта периодической системы Д. И. Менделеева, изучение природы водородной связи.

Научные заслуги Вернера были высоко оценены: он был почетным доктором многих университетов и институтов, почетным членом многих научных обществ.

В 1913 г. Вернер получил высшую награду ученого — Нобелевскую премию года, что явилось признанием не только его координационной теории, но и оценкой его вклада в развитие теории строения химических соединений.

НОВЫЕ ПРИНЦИПЫ

Координационная теория до известной степени покидает классическую почву и вводит новые, не совсем привычные представления. С другой стороны, она частично возвращается в обновленной форме к электрохимическим воззрениям.

Исходные позиции

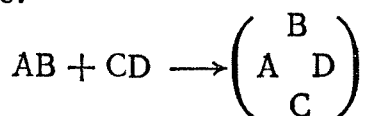
Успех координационной теории, объединившей в стройную и законченную систему большое число неорганических соединений, прежде всего сложных, надо искать в правильности выбранных исходных позиций. Эти позиции состояли в следующем.

Всю совокупность химических соединений Вернер делит на два крупных класса: на соединения первого и высшего порядка.

К соединениям первого порядка он относит простейшие соединения, прежде всего бинарные, например окислы, галогениды, водородные соединения и т. д. Соединения, образованные тремя элементами, но построенные по тому же типу, что и бинарные, например CSO , CCl_2Br_2 , MoO_2F_2 и т. д., также отнесены к этому классу.

Соединения второго порядка образуются путем взаимного сочетания нескольких соединений первого

порядка. Общим уравнением их возникновения является следующее:



Среди соединений высшего порядка он выделяет *комплексные соединения*, основным признаком которых является их устойчивость в водном растворе («т. е. сохранение в растворе или разрушение только в небольшом процентном отношении на свои составные части»).

В прежней классификации эти соединения определяли приблизительно. Более устойчивые, например $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, относили к атомным соединениям, менее устойчивые, такие как $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$, — к молекулярным. Вернер отмечал, что из соединений второго порядка могут образоваться еще более сложные соединения — высшего порядка.

Особое внимание Вернер обратил на две характерные особенности комплексных соединений.

Число молекул воды, аммиака или других веществ, присоединяющихся к молекуле соли в гидратах, аммиакатах, или число отрицательных ионов, входящих в состав комплексных солей, имеет строго определенное значение, чаще всего 6 или 4.

Кислотные остатки, входящие в состав комплексной молекулы (I^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} и др.), могут обладать существенно различными свойствами. Иногда они имеют характер типичных ионов, отличаются большой подвижностью, склонностью к реакции обмена, например в $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ и др. В других случаях, наоборот, кислотные остатки прочно удерживаются комплексной молекулой, в обменное разложение вступают сравнительно медленно, напоминая скорее атомы и остатки, связанные с углеродом в органических соединениях типа $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Существуют и смешанные типы, где в одной и той же комплексной молекуле присутствуют кислотные остатки разных видов.

**Основные
положения**

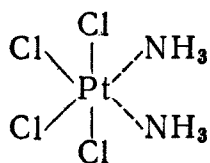
1. Для объяснения самого факта образования комплексных соединений, которые в ряде случаев можно рассматривать как продукты сочетания «насыщенных» и способных к само-

стоятельному существованию соединений ($\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$; $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_2$ и т. д.), Вернер расширяет представления о валентности путем введения понятия о главной и побочной валентности. «Даже тогда, — пишет он, — когда согласно учению о валентности связующая способность определенных атомов исчерпана, атомы эти все же обладают еще способностью участвовать в дальнейшем построении комплексных молекул с образованием совершенно определенных атомных сочетаний».

Вернеровская главная валентность соответствует обычной валентности элемента, закономерности проявления которой находят отражение в периодической системе. В результате проявления главной валентности образуются соединения первого порядка (CoCl_3 ; NH_3 ; H_2O ; CoCl_2 ; PtCl_2 ; CH_4 и т. д.), состав и строение которых не противоречат классической теории валентности.

Побочная валентность — это дополнительная, остаточная валентность, которую атомы проявляют после насыщения главной валентности. Она обуславливает взаимное сочетание отдельных, способных к самостоятельному существованию молекул, результатом которого является образование соединений высшего порядка. Примерами таких соединений являются аммиакаты, кристаллогидраты, двойные соли.

Главную валентность Вернер первоначально обозначал сплошными линиями, а побочную — пунктирными. Например, соединению $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ на основе понятий главной и побочной валентности приписывалось следующее строение:



Платина, кроме четырех главных валентностей, за счет которых образуется соединение PtCl_4 , использует еще две побочных и присоединяет дополнительно две молекулы аммиака.

Главная валентность удовлетворяется анионами, в то время как побочная может быть заполнена как анионами, так и нейтральными молекулами.

3. Вернер предложил в комплексной молекуле различать две сферы: *внутреннюю* (или первую) *координационную*, которую образуют ионы или молекулы, расположенные в непосредственной близости к центральному атому, и *внешнюю* (или вторую), в которую входят группы, нейтрализующие заряд комплексного иона. Границы внутренней координационной сферы обозначаются квадратными скобками: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В ряде комплексных соединений внешняя сфера может отсутствовать: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Введение понятия о внутренней и внешней сферах дало возможность объяснить различную природу кислотных остатков — например, в соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ два иона хлора связаны ионогенно, а один — неионогенно.

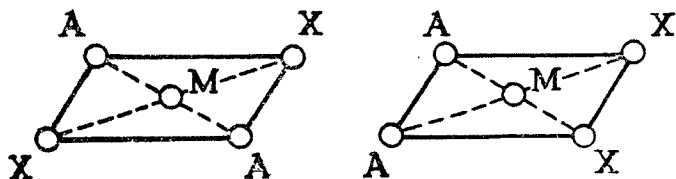
Здесь как раз и разрешилась загадка, над которой бились Бломстранд и Иергенсен. Кислотные остатки никак не хотели вести себя одинаково и постоянно портили настроение исследователям. Ионы хлора то осаждались легко, то удерживались настолько прочно, будто исчезали внутри соединения. По Вернеру, они и в самом деле «исчезали» во внутренней сфере, а внешние ионы легко диссоциировали и оказывались в растворе отдельно. Гениально просто и удивительно гармонично! Вот она простая, понятная и верная теория.

4. Следующим пунктом теории являются законченные и обоснованные представления о пространственном строении комплексных ионов с координационным числом центрального атома 6 и 4.

Многочисленным соединениям с координационным числом 6 она приписывает октаэдрическое строение, помещая центральный атом в центре октаэдра. В вершинах октаэдра располагаются атомы, ионы или молекулы внутренней сферы. Благодаря октаэдрической модели этих комплексных соединений удалось предсказать и получить ряд их изомерных форм.

Для комплексных соединений с координационным числом 4 Вернер дает плоскостную квадратную конфигурацию, которая получается из октаэдрической после удаления двух групп, лежащих по обе стороны от плоскости центрального атома. Существование

квадратной конфигурации доказывается наличием двух изомерных форм у соединений типа $[MA_2X_2]$:



Отсутствие изомерии у подобных соединений приводит Вернера к выводу об их тетраэдрической конфигурации.

Вернеровская координационная теория — это яркий пример индуктивного метода мышления, и естественно, она имела и свои недостатки, и уязвимые места, страдая кое-где неясностью или недоговоренностью. Но уже на этом этапе теория сделала свое главное дело: расчистила путь для будущих исследований комплексных соединений, направила их по верному пути к новым открытиям, дала возможность объяснить и предсказать огромное число фактов. В этом главная ценность научной теории, которая, объяснив прошлое и настоящее, зовет в будущее, развиваясь в новые теории и гипотезы.

ВЕРНЕР ПОДТВЕРЖДАЕТ ВЕРНЕРА

Год возникновения координационной теории не был годом ее признания и утверждения. Уже в 1894 г. Иергенсен в одной из своих статей писал, что она встретила сочувственный прием главным образом лишь со стороны химиков, не занимавшихся изучением комплексных соединений. Многие же современники восприняли ее как искусную дерзость, ибо тогда еще не существовало ее опытной проверки, а данные, которые Вернер цитировал в поддержку своих идей, были получены другими, особенно его главным научным противником Иергенсеном.

В последующие годы Вернер доказал свою правоту серией блестяще поставленных экспериментов. Двадцать лет он не оставлял лаборатории, чтобы устранить все сомнения и, прежде всего, ответить на критику

Иергенсена. Все это время координационная теория служила путеводной звездой и самому Вернеру и его многочисленным ученикам.

Новые соединения

Иногда видят главную заслугу Вернера в систематизации им неорганических соединений, считая это подвигом, равным подвигу Геракла, очистившего Авгиевы конюшни. Но эта систематизация не была простой регистрацией уже известных соединений, она позволила предсказать состав огромного ряда неполученных соединений, сочетания тех или иных центральных атомов с различными лигандами.

С 1893 по 1919 год в лаборатории Вернера было синтезировано удивительное количество комплексных соединений; образцы их хранятся до сих пор в тщательно запаянных ампулах в химическом институте Цюрихского университета (рис. 4). Это координационные соединения платины, кобальта, никеля, хрома, меди, олова, молибдена и других центральных атомов с самыми разнообразными неорганическими и органическими лигандами.

и новые методы Для установления координационной формулы комплексного соединения Вернер широко использовал два метода: химический, основанный на исследовании реакций обменного разложения (он был и у Иергенсена), и измерение молекулярной электропроводности. Последняя величина, как установил сам Вернер, зависит от числа ионов, на которые распадается данное соединение.

Для определения состава комплексного иона, числа ионов во внешней сфере и природы кислотных остатков Вернер использовал реакции обменного разложения. Так, из раствора соединения $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ нитратом серебра осаждаются все три иона хлора, в то время как из $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ — только два, а из $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ — один, что послужило Вернеру основанием приписать им, соответственно, координационные формулы $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Вместе с А. Миолати Вернер в 1893 г. разработал метод измерения молекулярной электропроводности растворов комплексных соединений для определения количества ионов, на которые они диссоциируют в растворе, и установления их координационных формул.

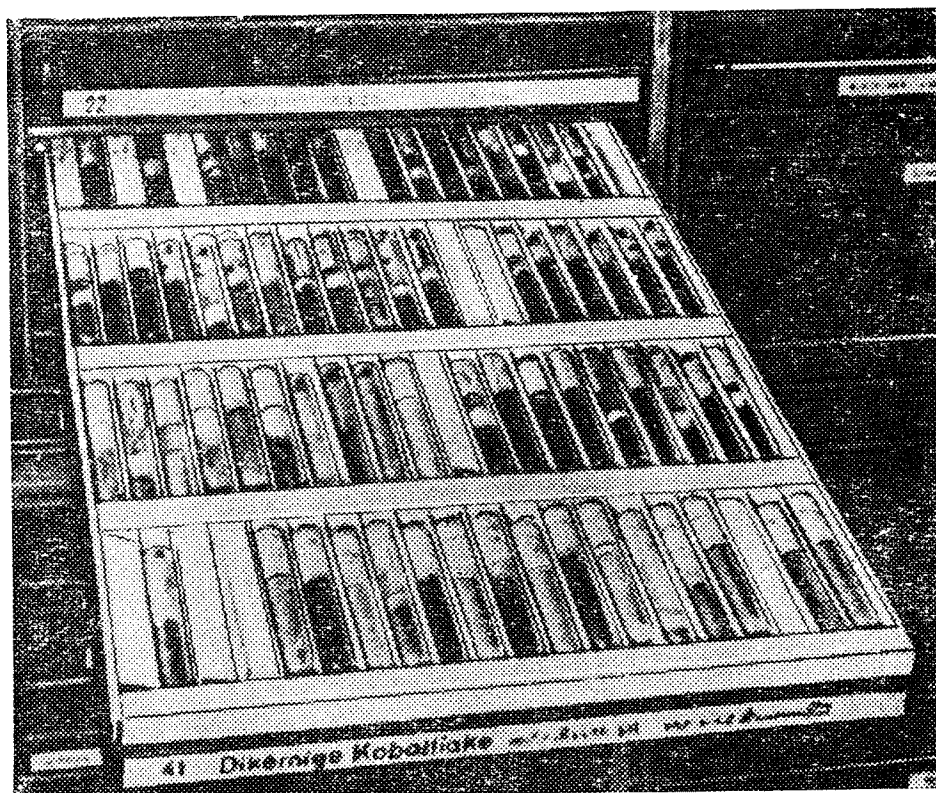
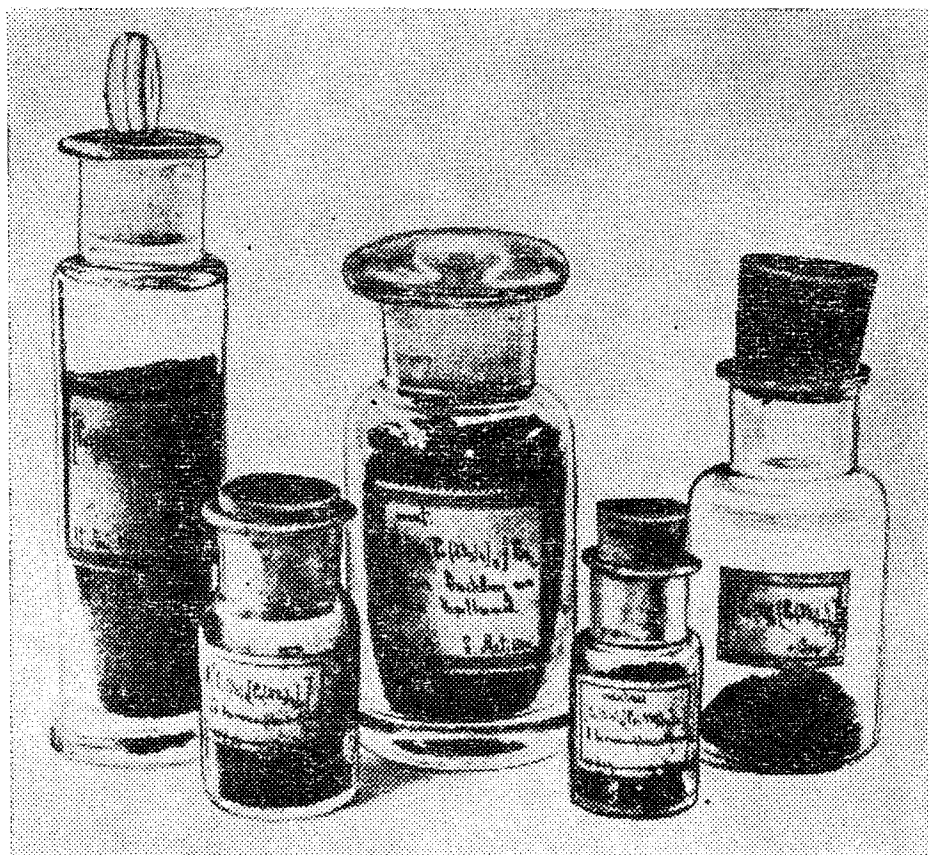


Рис. 4. Образцы комплексов, полученных Вернером и его учениками.

В основе метода лежит одно из положений Аррениуса, согласно которому способность электролитов проводить электрический ток объясняется исключительно присутствием свободных ионов. Электропроводность (при одинаковой степени диссоциации) должна возрастать с увеличением общего числа ионов, на которые распадается молекула данного соединения.

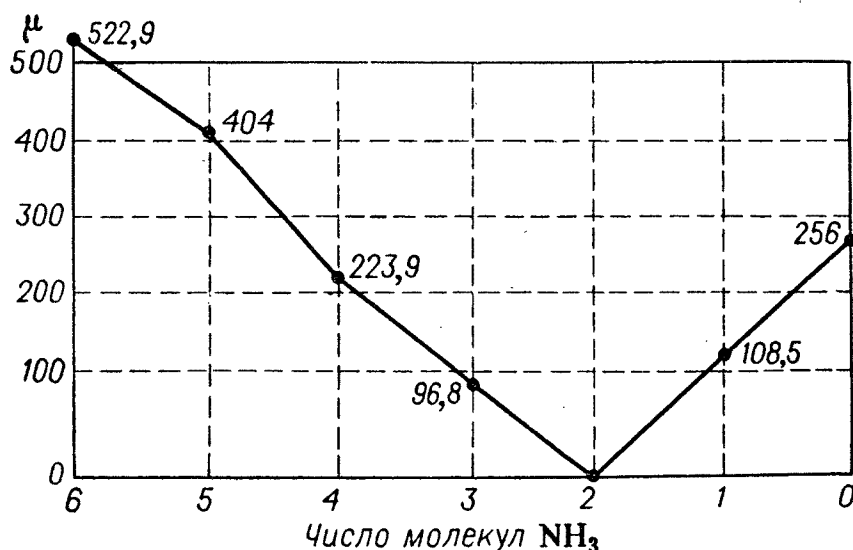


Рис. 5. Молекулярная электропроводность водных растворов аммиакатов платины (IV):

Число молекул NH_3	Исследованное соединение	Число молекул NH_3	Исследованное соединение
0	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$
1	$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$	5	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$
2	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	6	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$
3	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$		

Вернер вместе с сотрудниками установил, что для разбавленных растворов комплексных соединений, распадающихся на комплексный ион и на n простых одновалентных ионов, величина молекулярной электропроводности зависит почти только от числа $(n + 1)$.

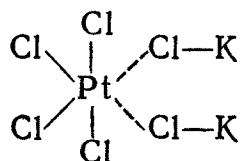
Прекрасной иллюстрацией данного метода для исследования природы комплексных соединений является диаграмма (рис. 5) зависимости молекулярной электропроводности μ от состава различных соединений платины (IV).

Этими работами был нанесен серьезный удар по цепной теории Иергенсена, так как теперь его взгляды

на ионные свойства аммиакатов металлов были опровергнуты опытами.

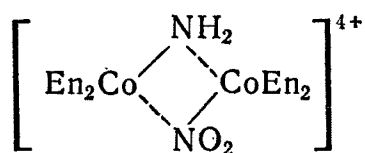
**Различий,
собственно, нет**

Существенной критике подвергалось положение о главной и побочной валентности. Можно было бы предположить, что в соединении $K_2[PtCl_6]$ в соответствии с формулой Вернера



четыре иона хлора связаны с платиной силами главной валентности, а два — силами побочной валентности и поэтому они должны различаться по свойствам. Однако детальное изучение разнообразных реакций этого соединения и многих других подобного типа не давало указаний на такое различие.

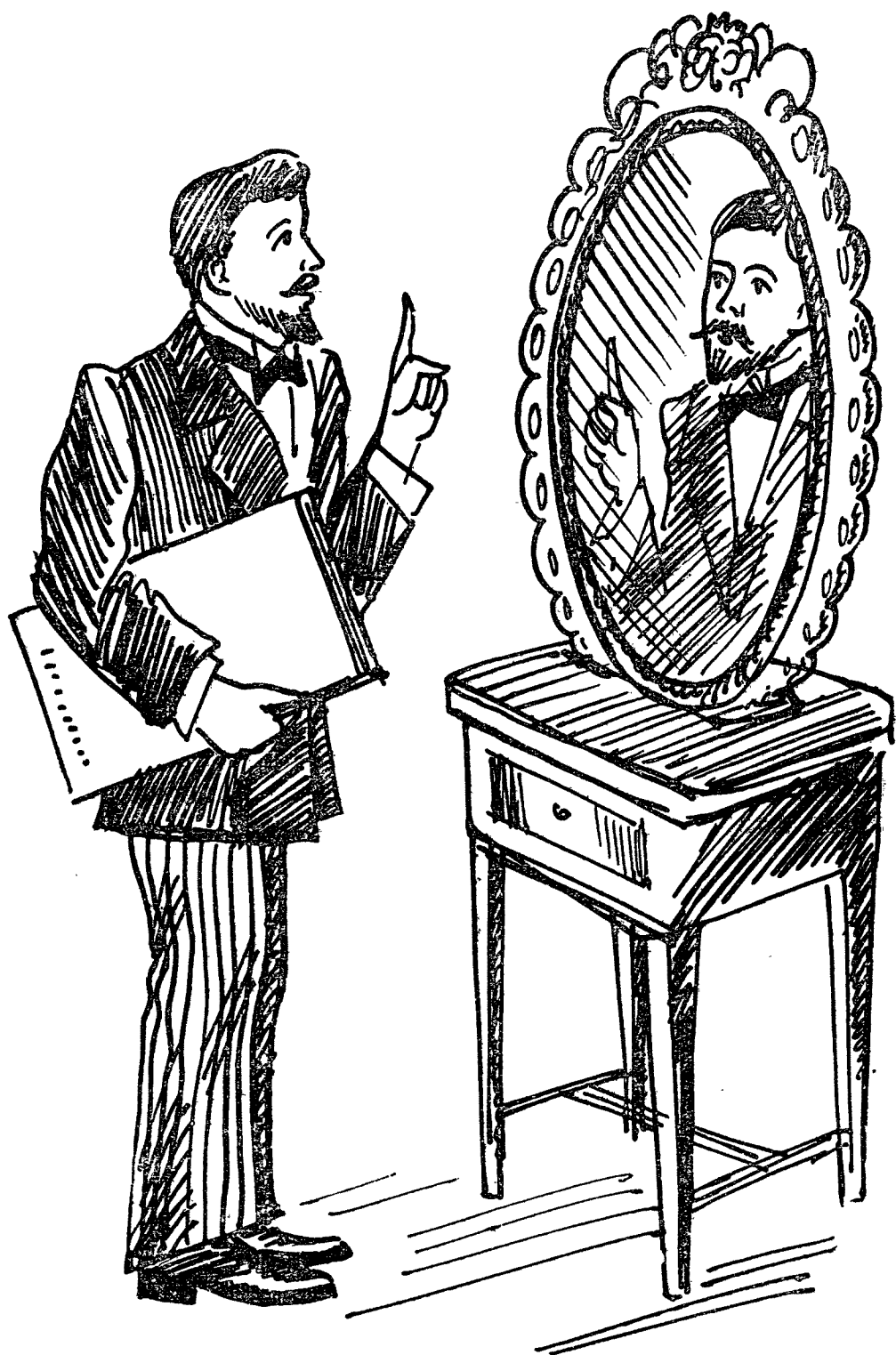
Применение идей Аррениуса к комплексным соединениям привело Вернера к глубокому пониманию природы главной и побочной валентности. В последующие годы он неоднократно подчеркивал, что между главной и побочной валентностью нет принципиальной и глубокой разницы, а наоборот, существует некоторое близкое взаимоотношение. В подтверждение существования этой взаимосвязи он приводил веские аргументы, а после изучения иона



в котором два атома кобальта, казалось бы, неидентичны, окончательно пришел к заключению, что существенной разницы между главной и побочной валентностью нет.

**цис-транс-Изо-
мерия**

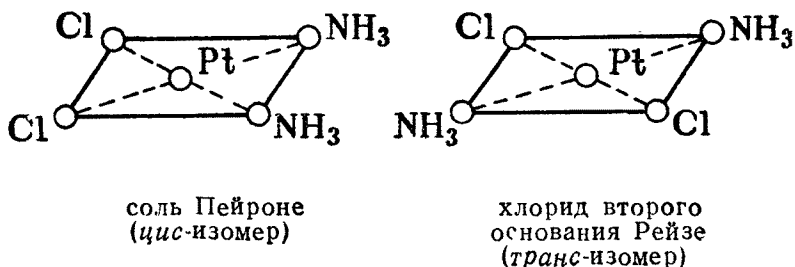
Одна из главных заслуг теории Вернера заключается в предсказании, открытии и в высшей степени наглядном объяснении изомерии комплексных соединений. Многочисленные случаи изомерии, особенно часто наблюдаемые Вернером у комплексных соединений платины,



— ДА, ГОСПОДИН ВЕРНЕР, Я ЕЩЕ
РАЗ ПОДТВЕРДИЛ ВАШИ ИДЕИ.

хрома и кобальта, были классифицированы им по восьми типам.

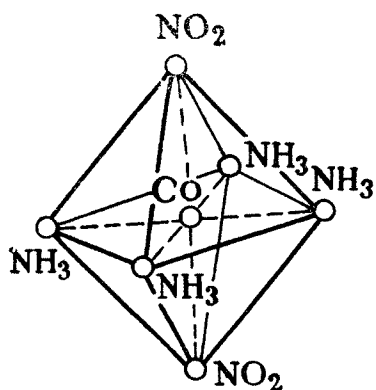
Особенно большой интерес представляют те случаи, которым Вернер дает стереохимическое объяснение и которые сыграли главную роль в обосновании его структурной теории. Так, давно были известны два изомерных соединения платины, отвечающие формуле $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, одно из которых получило название соли Пейроне, а другое — хлорид второго основания Рейзе. Они различаются растворимостью, оттенком цвета и другими свойствами, но имеют и общее: почти не проводят в растворе электрический ток, а содержащиеся в них ионы хлора с трудом осаждаются серебром. Вернер приписал им одну и ту же координационную формулу $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, предположив, что изомерия этих солей обусловлена неодинаковым плоскостным расположением лигандов. Если бы они имели тетраэдрическую конфигурацию, то ввиду полной равноценности всех четырех вершин тетраэдра соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ должно существовать только в одной форме. Если допустить его плоскостное строение (квадрат), то легко понять, что изомерия здесь вызвана неодинаковым расположением ионов хлора и аммиака в пространстве:



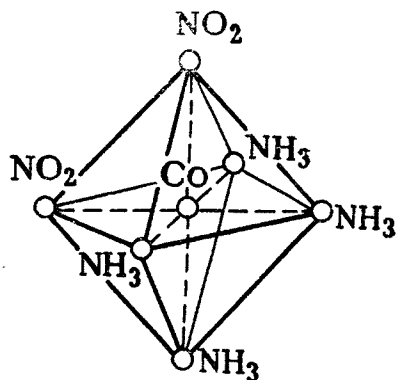
Положение, занимаемое лигандами в соли Пейроне, называется *цис*-положением, а в соли Рейзе — *транс*-положением, поэтому этот вид изомерии часто называют *цис-транс*-изомерией.

И наоборот, для соединений $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$), образующих два ряда солей (кроцесоли винно-желтого цвета и флавосоли коричнево-желтого цвета) возможна *цис-транс*-изомерия, которая объясняется неодинаковым пространственным

расположением нитрогрупп и аммиака:



кроцесоли
(транс-изомер)

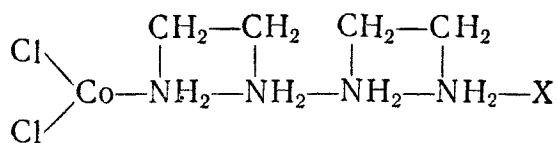


флавосоли
(цис-изомер)

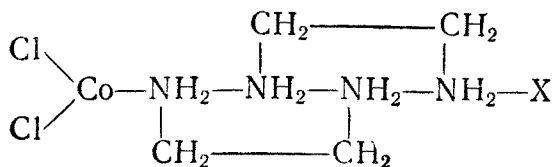
Из октаэдрической модели Вернера в полном согласии с действительностью следовало, что для соединений $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{X}_2$ не может быть изомерии, а Иергенсен допускал в этом случае наличие нескольких изомеров.

Большой победой координационной теории было получение в 1907 г. Вернером виолеосоли состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{X}$, чем экспериментально еще раз подтвердились его стереохимические представления. До этого Иергенсен получил два комплексных соединения кобальта состава $\text{CoX}_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_4)$, или $\text{CoX}_3 \cdot 2\text{En}$, в которых две молекулы этилендиамина замещают четыре молекулы аммиака. Соли одного ряда окрашены в зеленый цвет и называются празеосолями, соли другого ряда, получающиеся нагреванием с водой солей первого ряда, — фиолетового цвета, почему получили название виолеосолей.

Иергенсен, объясняя изомерию этих солей химической природой этилендиамина, приписал им следующее строение:



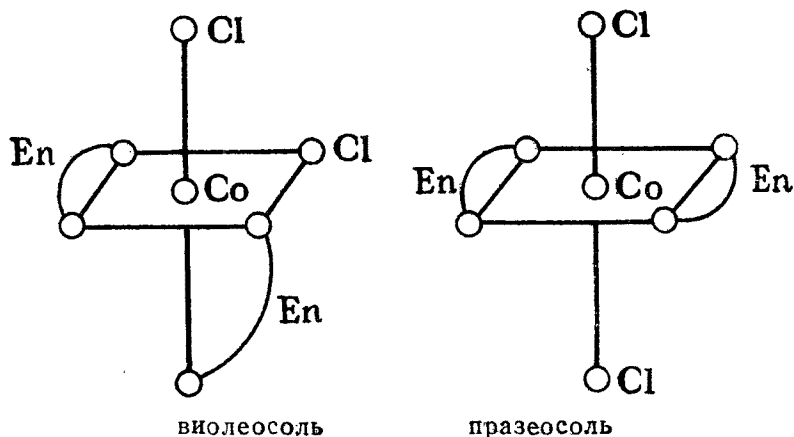
виолеосоль



празеосоль

При этом Иергенсен считал, что изомерия празео- и виолеосолей встречается только в производных этилендиамина и не существует у соответствующих аммиачных соединений $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{X}$, для которых были известны тогда представители только празеоряда (зеленого цвета).

Вернер, во-первых, для этих же производных этилендиамина предложил координационную формулу $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{X}$, а для их изомеров следующие структурные формулы:

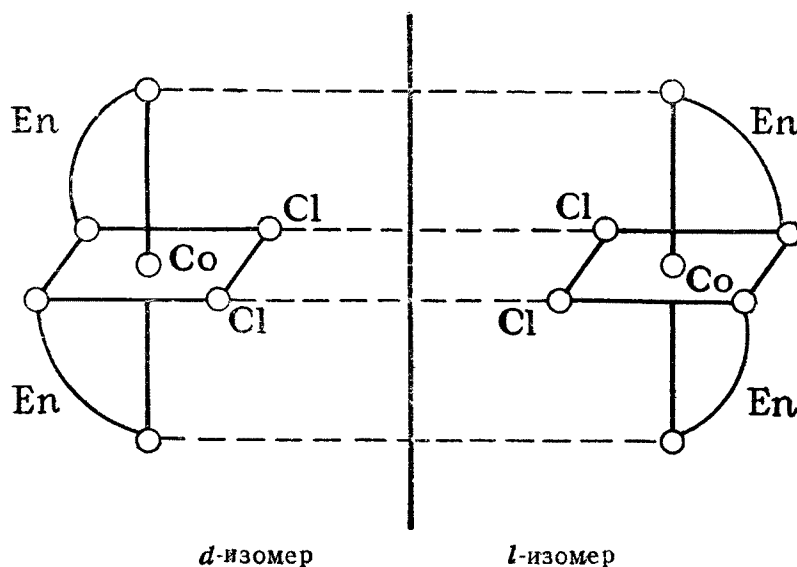


Во-вторых, Вернеру удалось синтезировать соли другого виолеоряда $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{X}$, окрашенные также в фиолетовый цвет. Открытие этих соединений, показавшее полную аналогию аммиачных и этилендиаминовых комплексов, фактически заставило Иергенсена признать свое поражение.

Оптические изомеры

Самой интересной группой изомеров, предсказанных, открытых и изученных Вернером, являются оптические изомеры. Оптическая изомерия, открытая Пастером, долгое время была известна только у органических соединений. Оптические изомеры или антиподы, тождественные по многим своим свойствам, отличаются способностью вращать плоскость поляризации света в различных направлениях. Теория Вернера предсказала возможность оптической изомерии у некоторых комплексных соединений. Например, объяснив различие между геометрическими изомерами соединений ряда $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{X}$ (празеосоли — *транс*-изомеры, а виолеосоли — *цис*-изомеры), он отметил, что виолеосоли могут обладать и оптической изомерией,

Цис-изомеры, не обладающие, в отличие от *транс*-изомеров плоскостью симметрии, должны были, как предполагал Вернер, иметь энантиомеры, т. е. структуры, представляющие зеркальные отражения друг друга:



Легко убедиться, что две формы *цис*-изомера не идентичны, как правая и левая ладони. Такие соединения оптически активны в противоположных направлениях.

Только через 18 лет после создания теории Вернеру удалось окончательно подтвердить правильность своих воззрений путем открытия оптической изомерии у этих соединений. В 1911 г. он разделил на антиподы и получил в оптически деятельном состоянии *цис*-виолеосоли $[\text{CoEn}_2\text{Br}_2]\text{Br}$.

Впоследствии Вернеру удалось расщепить на антиподы большое число комплексных соединений кобальта, хрома, железа и родия. Этот удивительный экспериментальный успех блестяще подтвердил вывод координационной теории и нанес последний, уже неотвратимый удар ее противникам.

Координационная теория утвердилась. Началось ее триумфальное шествие в науке.

ТЕОРИЯ В ДЕЙСТВИИ

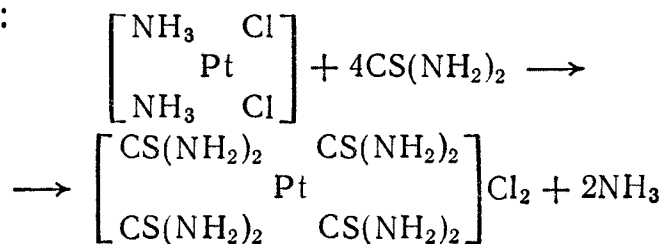
Послевернеровский период развития химии комплексных соединений характеризовался, во-первых, расширением географии стран, городов, где зарождались

новые школы комплексистов, а во-вторых, превращением этой области в самостоятельную науку. В то же время химия комплексных соединений стала интересовать неоргаников и органиков, аналитиков и физико-химиков, радиохимиков и технологов, биологов и медиков. С начала XX в. она широко вошла в лаборатории и институты России. Хотя сама координационная теория родилась за пределами России, ее развитие не было бы таким плодотворным без громадного вклада русских и особенно советских химиков. Можно сказать без преувеличения, что слава координационной химии ослепительным светом вспыхнула именно в нашей стране.

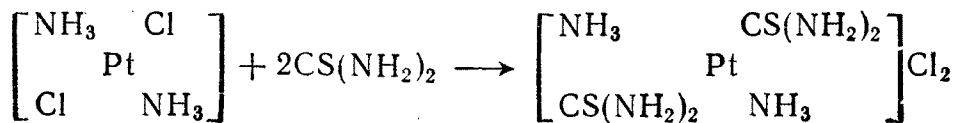
Русская координационная химия развивалась самобытно и оригинально, и уже современники Вернера создали всемирно известные школы советских комплексников.

Н. С. Курнаков Говоря о Н. С. Курнакове (1860—1941), обычно прежде всего связывают его имя с физико-химическим анализом, основоположником которого он считается. Но еще в 1892 г., т. е. за год до появления координационной теории, он опубликовал большой экспериментальный материал по синтезу и изучению важных свойств аммиачных, тиомочевинных, сукцинимидных соединений металлов. Не ограничившись простым синтезом комплексных соединений, Курнаков исследовал их физико-химические свойства и показал, что сила основания и растворимость его различных солей могут быть представлены диаграммой, подобной диаграмме «состав — свойство».

Наибольшим вкладом Н. С. Курнакова в химию комплексных соединений является установление закономерности реагирования *цис*- и *транс*-изомеров соединений платины с тиомочевинной. Эта реакция так и называется «правилом Курнакова». Взаимодействие *цис*-диамминдихлорида платины с тиомочевинной происходит с замещением всех внутрисферных лигандов по схеме:



Если тиомочевинной обработать *транс*-изомер, то происходит вытеснение только двух кислотных остатков, а молекулы аммиака остаются нетронутыми:



Правило Курнакова применимо для распознавания строения не только аммиачных изомеров, но и других соединений этого типа. В прошлом оно сыграло важную роль в установлении И. И. Черняевым закономерности *транс*-влияния.

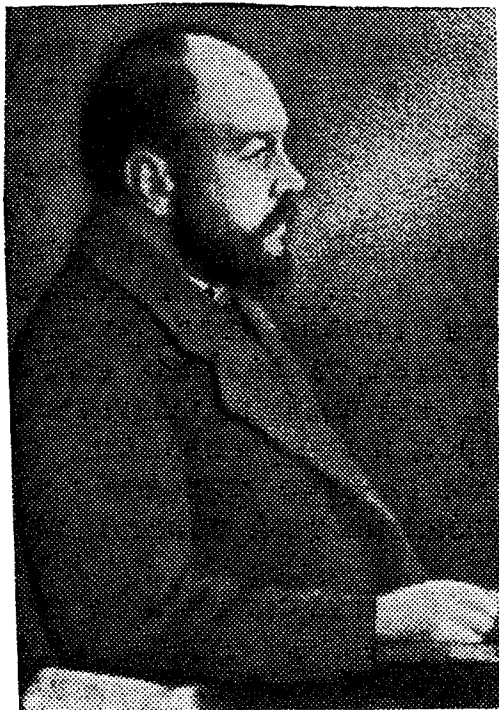
В. А. Кистяковский, работавший в лаборатории В. Оствальда, еще в 1890 г. в журнале Русского физико-химического общества опубликовал результаты исследования водных растворов двойных солей методом электропроводности, который впоследствии широко использовался Вернером и его учениками.

Л. А. Чугаев С этим именем связано широкое становление и развитие этой области химии у нас, в России.

«Лев Александрович Чугаев, — сказал один из его учеников А. А. Гринберг, — представляет собой совсем особенное явление в истории нашей химии: про него нельзя сказать, что он был органиком, неоргаником или физико-химиком. Он был химиком в широком смысле этого слова...». О разностороннем и огромном вкладе Чугаева в развитие отечественной и мировой науки можно судить не только по количеству его научных трудов (429), но и по тому, что его именем названы ксантогеновая и амидореакции, метод для определения подвижного водорода и функциональных групп в соединениях, правило циклов, реактив на никель и соль $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_3$. Наконец, самое выдающееся достижение состоит в том, что созданные им школы химиков продолжают работать по сей день.

Научным подвигом Л. А. Чугаева назвал академик Н. М. Жаворонков утверждение им в России координационной теории Вернера. Докторская диссертация «Исследование в области комплексных соединений» (1907), в которой обобщены многочисленные наблюдения по химии комплексных соединений, может считаться, по его словам, существенным подтверждением

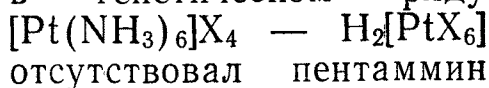
взглядов цюрихского ученого. «Я мог бы сказать больше, — писал Чугаев, — теория Вернера в течение этой работы не раз служила мне путеводной нитью, много содействовавшей выяснению не только довольно сложного состава некоторых полученных мною соединений, но и, в особенности, их химической природы и строения».



Л. А. Чугаев

Чугаев переписывался с Вернером и летом 1908 г. поехал в Швейцарию, чтобы познакомиться с цюрихским ученым. Скупой на похвалы Вернер сказал, что считает Чугаева самым выдающимся и талантливым русским химиком.

Некоторые ученые видели недостатки координационной теории в том, что отдельные предсказываемые на ее основе соединения никак не удавалось получить. Так, в генетическом ряду



отсутствовал пентамин платины (IV) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_3$, где X — однозарядный анион.

В 1920 г. Чугаев с сотрудниками получил это соединение, а также другие производные пентаминового ряда. Особенно впечатляющим был тот факт, что величина электропроводности растворов пентаминовых хлоридов в точности совпала с величиной, предсказанной теорией. Комплексные соединения платины пентаминового ряда названы солями Чугаева.

Среди аммиачных соединений родия триамминового ряда также не хватало нескольких членов. Чугаев и Лебединский получили одно из этих соединений, оказавшееся неэлектролитом $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$.

Отечественная школа химиков-комплексников, созданная Л. А. Чугаевым, включала таких выдающихся

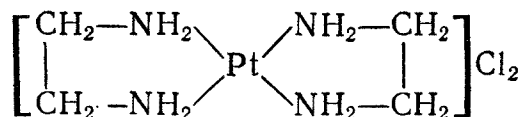
ученых как академики В. Г. Хлопин, И. И. Черняев, А. А. Гринберг. Заданное им научное направление нашло отражение и в работах его талантливых учеников: Н. К. Пшеницына, В. В. Лебединского, Э. Х. Фрицмана и др.

Благодаря деятельности Чугаева и его школы координационная теория не только расцвела на русской почве, но и стала приносить плоды. В первые три десятилетия XX в. нигде в мире эта область науки не разрабатывалась так успешно, как в нашей стране.

Циклы в комплексах Систематические исследования Чугаева и его учеников, выполненные в его лаборатории, проводились в нескольких направлениях. Для выявления общих закономерностей химии комплексных соединений, установления связи между их строением и свойствами Чугаев синтезировал множество комплексных соединений разных металлов с самыми разнообразными органическими и неорганическими лигандами.

В работах, посвященных изучению циклообразования в комплексных соединениях, Чугаев установил три основных положения, не претерпевших до настоящего времени существенных изменений.

Хорошо было известно, что некоторые молекулы, присоединяясь к центральному атому, занимают два координационных места с образованием цикла. На многих соединениях Чугаев показывает, что наличие циклических группировок во внутренней сфере комплексных соединений повышает их устойчивость. Циклы как бы экранируют центральный атом, затрудняя обмен с окружающей средой. Например, нагревание с соляной кислотой тетраамминплатохлорида $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ приводит к отщеплению двух молекул аммиака с образованием *транс*-изомера $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Однако этилендиаминовое соединение, содержащее два пятичленных цикла



не расщепляется при нагревании с соляной кислотой.

Открытие самого факта большей устойчивости циклических комплексных соединений проливало свет на внутреннюю природу связей в комплексном соединении.

Другим фундаментальным законом, установленным Чугаевым, является *правило циклов*. Соединения наиболее устойчивы, включают наименьшее количество свободной энергии, если они содержат шести- и пятичленные циклические группировки. Четырехчленные циклы менее устойчивы, а трехчленные — неустойчивы совсем. Условия для образования семи- и восьмичленных циклов представляются менее благоприятными. Это положение аналогично известному положению о циклических органических соединениях, среди которых наиболее устойчивы соединения с пяти- или шестичленными циклами.

Пользуясь правилом циклов, можно выбирать соответствующие лиганды и получать прочные комплексные соединения, пригодные для аналитического определения металлов или для их очистки.

Далее Чугаев показал, что циклы всегда замыкаются в *цис*-положении. Это позволяет, используя реакции замещения, различать *цис*- и *транс*-соединения.

Эти закономерности стали важными вехами на пути развития представлений о природе и строении комплексных соединений.

Сегодня С 1940 г. начался современный период развития координационной химии. Главной целью является выяснение природы химической связи в комплексных соединениях. Сильным стимулом для ее развития послужило появление новых химических и инструментальных методов исследования, более совершенных теорий химической связи, внедрение в химию физики и математики.

С 1940 г. координационная химия стала оказывать сильное влияние на все области химии, и заняла ведущее место во всей химии.

В чем же состоят успехи и прогресс химии комплексных соединений?

Развитие техники эксперимента и методов исследования привело к открытию и получению большого количества новых соединений. На XV международной

конференции по координационной химии в Москве (июнь 1973 г.) около 70 докладов было посвящено либо новым классам комплексных соединений (смешанные комплексы, сверхкомплексы, кластеры и др.), либо соединениям с новыми лигандами (полиденатные, макроциклические, ненасыщенные, макромолькулярные) или с необычными координационными числами (5, 7, 9).

Накоплены обширные данные по геометрическому строению комплексных соединений (пространственное расположение ядер атомов), а также их электронному строению (распределению электронной плотности в частице).

Существенных успехов достигли и химики-теоретики, производящие расчеты различных комплексных соединений с привлечением аппарата квантовой механики.

Если на первом этапе развития химии комплексных соединений основное внимание исследователей было сосредоточено на синтезе и выделении их из растворов в твердом виде, то, начиная с 40-х годов, проводятся обширные исследования по изучению термодинамики реакций комплексообразования в растворах, установлению состава соединений в растворах, получение их физико-химических характеристик. После основополагающих работ Я. Бьеррума стали широко исследоваться реакции ступенчатого комплексообразования в растворе и получили развитие расчетные методы. В последние годы центр тяжести исследования реакций комплексообразования переместился в область более глубокого изучения процессов внутри- и внешнесферного, смешанного и полиядерного комплексообразования водных и неводных растворов.

Если сравнительно недавно образование комплексов даже в водных растворах считалось скорее исключением, чем правилом, то в настоящее время появилась самостоятельная глава химии комплексных соединений: комплексообразование в неводных, газовых средах и расплаве.

Отражением достижений химии комплексных соединений является дальнейшая дифференциация ее областей. Она уже давно проникла в технологию.

В 1972 г. в Канаде на XIV международной конференции работала секция индустриальной координационной химии. Несколько лет назад появилась совсем молодая, но быстро развивающаяся область — био-неорганическая химия, призванная изучать строение и свойства комплексных соединений, содержащихся в растительных и живых организмах, металлокомплексный катализ, координационная химия поверхности и другие новые области координационной химии.

Глава IV

ЦЕНТРАЛЬНЫЕ АТОМЫ, ЛИГАНДЫ И КОМПЛЕКСЫ

Природа снова и снова оказывается гораздо богаче наших представлений о ней, а бесчисленные «сюрпризы»... делают ее изучение захватывающе интересным.

В. А. Амбарцумян

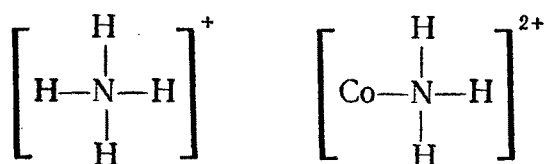
Координационное соединение или координационная связь может образоваться между любым атомом или ионом, способным принять пару электронов (акцептор) и другим атомом или ионом, который может предоставить для совместного обладания эту пару (донор).

**И здесь
амфотерность**

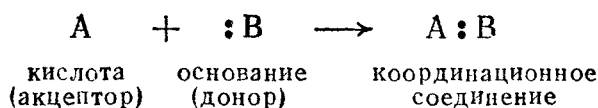
Но необходимо помнить, что резкой границы между атомами-донорами и атомами-акцепторами провести нельзя. Многие элементы проявляют донорно-акцепторную двойственность, выполняя в одних соединениях роль комплексообразователя, а в других — лиганда. Например, в комплексах $\text{Na}_2[\text{SS}_2]$ и $\text{Na}_2[\text{SnS}_3]$; $\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)_3]$ и $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ионы S^{2-} и I^- являются или центральными атомами, или донорами. Иногда в одном и том же соединении центральный атом может быть одновременно и акцептором, принимая электронные пары от лигандов, и донором, участвуя в обратном процессе образования π -связи. По этой же причине и лиганд проявляет донорно-акцепторную двойственность. Это явление мы рассмотрим ниже на примере π -комплексов.

Наконец, процесс координации по существу двухсторонний. Если

молекула NH_3 координируется к иону кобальта, можно сказать, что и азот при этом приобретает, как и в ионе аммония, координационное число 4 за счет трех ионов водорода и иона кобальта:



Согласно электронной теории кислот и оснований Льюиса, реакции образования многих комплексов можно отнести к кислотно-основным взаимодействиям. В соответствии с этой теорией, кислотами называют вещества, молекулы которых способны присоединять неподеленные пары электронов (акцепторы), а основания — вещества, способные их давать (доноры). В результате кислотно-основной реакции образуются координационные связи и координационное соединение:

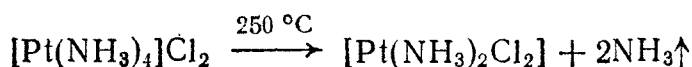


По теории Льюиса, к кислотам относятся ионы металлов, которые могут принимать электронные пары. Лиганды отдают свои электронные пары в общее пользование с металлами и, таким образом, сами являются основаниями:

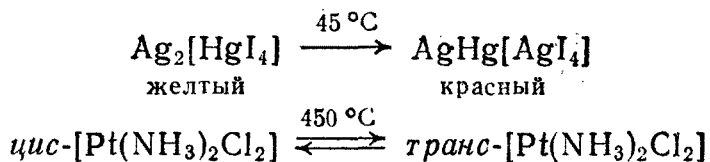


**Что влияет
на комплекс**

Образование комплексных соединений и их свойства зависят в основном от природы центрального атома, природы лиганда и внешних условий (температуры, растворителя, иногда давления и др.). Например, эффект нагревания может быть двойного рода: иногда оно вызывает термическую диссоциацию комплекса:



но часто и его глубокую перестройку:



Под влиянием давления комплексы могут подвергаться полимеризации, изомеризации и др.

ЦЕНТРАЛЬНЫЕ АТОМЫ

Природа центрального атома определяет многие свойства комплексного соединения: цвет, устойчивость, магнетизм и др. Наиболее важными характеристиками центрального атома являются: электронная конфигурация, размер, степень окисления, ионный потенциал (отношение заряда иона к его радиусу).

Основная характеристика

Электронная конфигурация комплексообразователя определяет его химическую индивидуальность, тенденцию к сочетанию с тем или иным классом лигандов, а также многие свойства возникшего комплекса.

В зависимости от электронной конфигурации металлы делятся на несколько групп.

В одну группу можно объединить металлы, которые в своих комплексах имеют конфигурацию инертного газа ns^2np^6 , например щелочные и щелочноземельные металлы, Be^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , лантаноиды и актиноиды в состоянии окисления $+3$, Ti^{4+} , Zr^{4+} , V^{5+} , Nb^{5+} , Cr^{6+} , Mo^{6+} , Mn^{7+} , Re^{7+} , Os^{8+} , Ru^{8+} и др. Для них характерно образование наиболее прочных комплексов с кислород- и фторсодержащими лигандами.

Другие металлы, имеющие в своих комплексах конфигурацию псевдоинертного газа, т. е. $(n-1)d^{10}$, где $n = 4, 5$ или 6 (например, Ag^+ , Cu^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} и др.) проявляют наибольшую тенденцию к координации с азотсодержащими лигандами.

Самая большая и разнообразная группа комплексообразователей включает атомы или ионы металлов, имеющих в своих комплексах неполностью заполненные d -орбитали, т. е. $(n-1)d^{1-9}$. В эту группу попадают переходные металлы со всеми степенями окисления, кроме названных выше. Они образуют комплексы как с кислород-, азотсодержащими лиган-

дами, так и с содержащими серу, фосфор и атомы других элементов.

$\varphi = Z/r$ Заряд и радиус центрального атома — также очень важные его характеристики. Они определяют устойчивость возникающего комплекса, что можно проиллюстрировать простой электростатической моделью. Высокозарядные ионы малого размера образуют устойчивые комплексы.

Универсальность комплексообразования Роль центрального атома в комплексном соединении может играть любой элемент периодической системы, как металл, так и неметалл, в разных степенях окисления. В табл. 1 приведены примеры комплексных соединений с различными по природе центральными атомами.

Т а б л и ц а 1 **Комплексные соединения с центральными атомами разного заряда**

Комплексообразователь	Заряд иона	Примеры комплексов
Металл	$n+$	$\text{H}[\text{AuCl}_4]^{+3}, \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{+2}$
	0	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0, \text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]^0$
	$n-$	$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]^{-1}$
Неметалл	$n+$	$\text{H}_2[\text{SiF}_6]^{+4}, \text{K}[\text{BrF}_4]^{+3}, \text{Cs}[\text{ClF}_4]^{+3}, \text{H}[\text{BF}_4]^{+3}$
	0	$[\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6], [\text{Kr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_6]$
	$n-$	$\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)_3]^{-1}, [\text{NH}_4]^+^{-3}$

Для металлов нет исключений Чаше встречаются комплексы, образованные центральными атомами металлов.

Для всех металлов периодической системы известны комплексные соединения, Химия переходных ме-

таллов, как мы уже указывали, — химия их комплексных соединений. Реже всего встречаются комплексы щелочных металлов, но несколько примеров и здесь найдется.

При обработке NaI жидким аммиаком образуется термически устойчивая жидкость состава $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]\text{I}$. Ион $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]^+$ представляет собой тетраэдр со связями такой же прочности, как связь Zn—N в $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Но спектральные исследования показали, что связь Na—N осуществляется главным образом за счет ионно-дипольных сил.

Диметилловые эфиры этиленгликоля (glyme) и диэтиленгликоля (diglyme) образуют с натрием и калием комплексы, из которых выделены в твердом состоянии $[\text{Na}(\text{diglyme})_2][\text{Ta}(\text{CO})_6]$ и $[\text{K}(\text{diglyme})_3][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{I}]$.

Недавно был получен устойчивый комплекс натрия с *n,n'*-диамино-2,3-дифенилбутаном состава $[\text{NaL}_3]\text{Cl}$, где координационное число натрия равно 6.

Неметаллы — центральные атомы Неметаллы также обладают способностью образовывать комплексы, выполняя функцию центрального атома. Так, ион аммония можно рассматривать как комплекс азота $[\text{NH}_4]^+$, ион гидроксония — как ион, содержащий в качестве центрального атома кислород $[\text{OH}_3]^+$ и т. д. Кислород может иметь различные координационные числа: два, например в соединении $[\text{O}(\text{CH}_3)_2]$, три в ионах $[\text{OH}_3]^+$, $[\text{R}_2\text{OH}]^+$, $[\text{ROH}_2]^+$, $[\text{R}_3\text{O}]^+$.

Соединения общей формулы $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOR})_6$ образуются при кипячении $\text{Be}(\text{OH})_2$ с карбоновыми кислотами. Это летучие кристаллические вещества, растворимые в неполярных растворителях и во многих полярных, за исключением воды. Удалось рентгенографически определить их структуру (рис. 6). Центральный атом кислорода тетраэдрически окружен четырьмя атомами бериллия (это один из редких случаев, если не считать твердых окислов, когда кислород четырехкоординирован), и каждый атом бериллия окружен четырьмя атомами кислорода. Аналогичные соединения известны для цинка и циркония.

Выделены в свободном виде фторокислоты и их соли типа $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{H}[\text{BF}_4]$, $\text{K}[\text{IF}_6]$. Рентгенографически установлено, например, присутствие отдельных плоских ионов $[\text{BrF}_4]^-$ в соединении $\text{K}[\text{BrF}_4]$ и наличие плоских

катионов $[\text{PuIPu}]^+$ в комплексе $[\text{IPu}_2](\text{NO}_3)$, где роль центрального атома выполняют, соответственно, ионы Br^{3+} и I^+ .

Трехфтористый бор является одним из самых активных акцепторов, т. е. сильной кислотой по Льюису. Он легко соединяется с водой, эфирами, спиртами, аминами, фосфинами и т. д., образуя продукты присоединения, например:

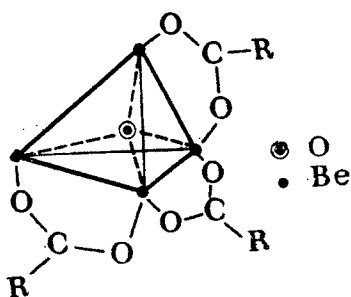
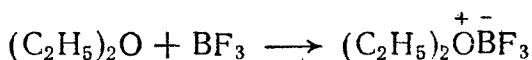


Рис. 6. Строение карбонилатных комплексов $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOR})_6$ (показаны только три группы RCOO^-).

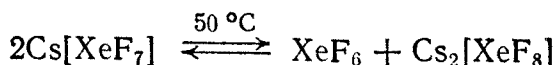


Получено несколько соединений углерода, которые можно рассматривать как «комплексы». Прямым взаимодействием галогенидных соединений углерода с диарсином (diars) выделены $[\text{Cdiars}_2]^{4+}\text{X}_4$ и $[\text{CH}_2\text{diars}]^{2+}\text{X}_2$. В этих соеди-

нениях карбониевые ионы C^{4+} стабилизированы координацией $\text{As} \rightarrow \text{C}$.

Аналог углерода — кремний образует силатраны — комплексные соединения состава $[\text{RSiN}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3]$. В них кремний выполняет роль центрального атома, азот — донорного атома сложного лиганда.

Даже для прежде «неприступных» инертных газов получены комплексные соединения. Ксенон образует довольно устойчивые фторидные комплексы:



Октафтороксенаты рубидия и цезия являются наиболее устойчивыми из полученных в настоящее время соединений инертных газов. Они разлагаются при температуре выше 400°C .

Многие малоустойчивые соединения инертных газов удалось стабилизировать при связывании их в комплексные соединения. Например, разлагающийся со взрывом при комнатной температуре дифторид криптона образует более устойчивый комплекс

$\text{KrF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$. Аналогичные продукты присоединения получены для ксенона: $\text{XeF}_6 \cdot 2\text{SbF}_5$, $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$, $\text{XeF}_6 \cdot \text{BF}_3$ и даже для радона: $\text{RnF}_2 \cdot \text{SbF}_5$.

Итак, известны комплексные соединения почти для всех элементов периодической системы.

ДОНОРНЫЕ АТОМЫ

Важнейшими характеристиками лиганда являются его размер, заряд, число и природа донорных атомов, электронная конфигурация, основность.

Способность лигандов к координации в большой степени зависит от присутствующих в них атомов или групп, через которые осуществляется связь с центральным атомом.

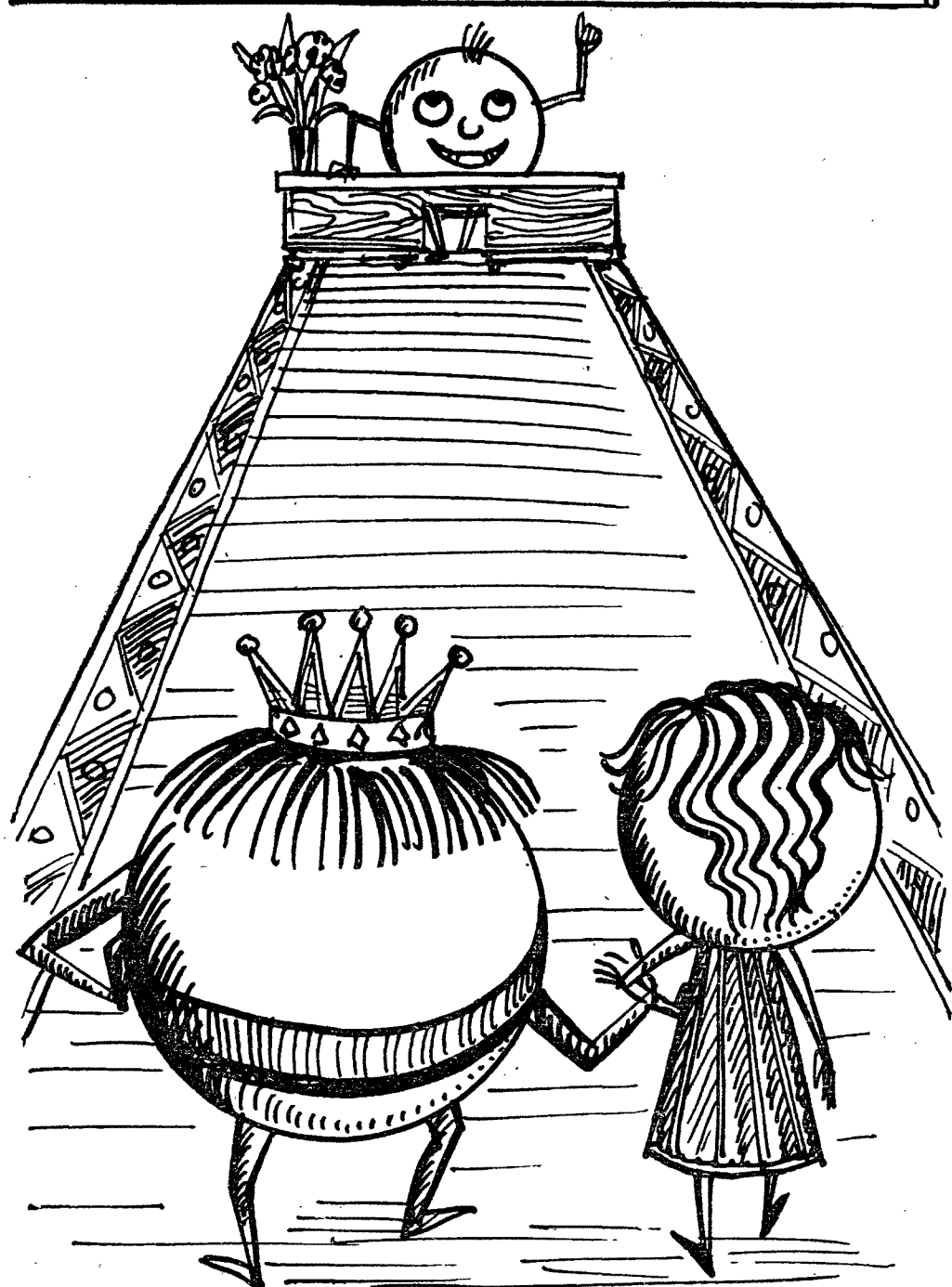
Виды лигандов Наиболее распространенными донорными атомами являются электроотрицательные атомы IV—VII групп: H, C, N, P, As, Sb, O, F, Cl, Br, I.

Нейтральные атомы редко встречаются в роли лигандов, обычно они присутствуют в виде ионов или нейтральных молекул. Как простые однозарядные отрицательные ионы, координируются водород и галогены, например в $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$. Кислород и его аналоги в виде простых ионов могут быть также самостоятельными лигандами. Однако чаще они, как и остальные донорные атомы, входят в состав координирующейся молекулы или многоатомного иона, обычно отрицательно заряженного.

Комплексные соединения с положительно заряженными лигандами встречаются довольно редко, но интерес к ним растет непрерывно. Примером таких лигандов являются ионы: N_2H_5^+ — гидразиниум, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ - \text{NH}_2$ — триметилгидразиниум, которые ведут себя как обычные азотсодержащие лиганды. Так, хорошо изучены комплексы общей формулы $[\text{M}(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{SO}_4)_2]$, где $\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$.

Число донорных атомов в лиганде может быть различным, и оно, как уже упоминалось выше, определяет его координационную емкость или дентатность (так сказать, число зубцов — от английского *dentate* —

СОГЛАСЕН ЛИ ЦЕНТРАЛЬНЫЙ АТОМ,
ВЗЯТЬ В ЖЕНЫ ДЕВИЦУ ЛИГАНДУ,
НЕОБЫКНОВЕННЫХ ДОСТОИНСТВ: С СИЛОЙ
ПОЛЯ, ЗАРЯДОМ -2, ПАРОЙ ЭЛЕКТРОНОВ,
ДОНОРНЫМ АТОМОМ -1, ОСНОВНОСТЬЮ?



зубчатый). Монодентатные лиганды используют в качестве донорного только один атом и, следовательно, могут занимать лишь одно координационное место у центрального атома (табл. 2).

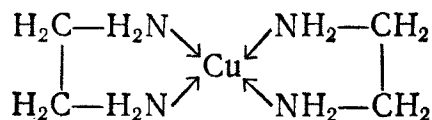
Таблица 2 Наиболее распространенные монодентатные лиганды

Донорный атом	Примеры
O	H_2O , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , RCOO^- , ONO^- , ROH , RCHO
S	R_2S , SCN^- , S^{2-}
N	NH_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, NO_2^- , RNH_2 , N_2H_4 , N_3^- , RCN , NCS^-
P	R_3P , PX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)
As	R_3As
C	CO , CN^- , RNC
X	F^- , Cl^- , Br^- , I^- , H^-

Лиганды с двумя и бóльшим числом атомов, которые могут одновременно служить донорами, называют *полидентатными*.

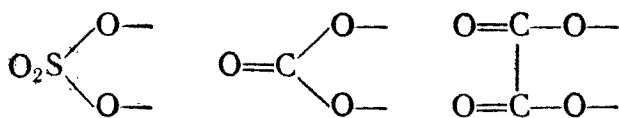
Хелатные лиганды Полидентатные лиганды, строение которых позволяет осуществить одновременно несколько связей с одним и тем же центральным атомом и таким образом замыкающие одно или несколько колец, называют *циклическими* или *хелатными* (клешневидными, от греческого слова «хелат» — клешня). Так же называются и образуемые ими комплексные соединения.

Циклические группировки захватывают комплекс-образователь подобно клешням рака:



Такие анионы, как SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , SO_3^{2-} , могут занимать два координационных места, подобно

молекуле этилендиамина. Это станет понятным при их структурном изображении:

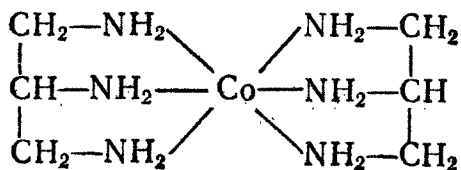


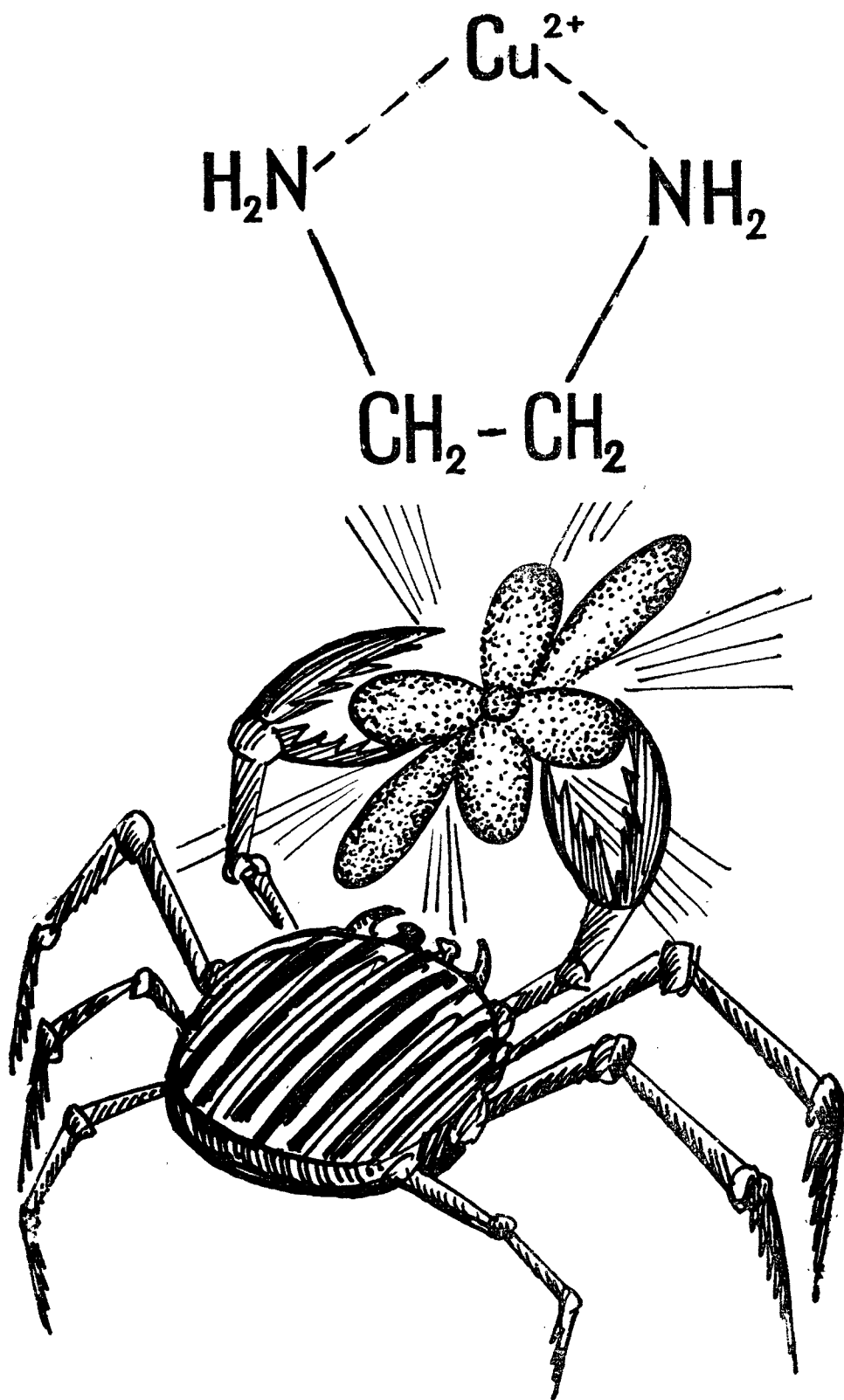
Такие лиганды могут занимать около центрального атома и одно координационное место. Это зависит от строения и прочности внутренней координационной сферы, в которую они вводятся. Например, при действии щавелевой кислоты на комплексное соединение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ образуется комплексный ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ (здесь $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ имеет координационную емкость, равную единице). Наоборот, при обработке соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{SO}_4$ щавелевой кислотой группа $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ использует потенциально присущую ей способность занимать два координационных места.

Однако далеко не все лиганды, содержащие несколько донорных атомов, способны проявлять координационную емкость больше единицы. Например, молекула гидразина NH_2-NH_2 , хотя и содержит подобно этилендиамину две аминогруппы, занимает только одно координационное место.

Вспомним правило циклов Чугаева, согласно которому наиболее устойчивы пяти- и шестичленные циклы, замыкаемые лигандом с центральным атомом. Вот и здесь у образующей пятичленный цикл группы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ склонность к комплексообразованию выражена сильнее, чем у группы SO_4^{2-} или CO_3^{2-} (четырехчленный цикл). Гидразин занимает одно координационное место, так как трехчленные циклы неустойчивы.

Получены комплексные соединения с три-, тетра-, пента-, гекса- и даже октадентатными лигандами (табл. 3). Примером соединения с полидентатными лигандами может служить





КЛЕШНЕВИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.

Таблица 3 Полидентатные хелатные лиганды

Название	Координационная емкость	Формула
Диметил-глиоксим	2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NOH} \quad \text{NOH} \end{array}$
Триаминопропан	3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Триаминотриэтиламин	4	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ / \quad \quad \backslash \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \backslash \quad \quad / \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$
2-тио-1,Н- (дисалициден-амино) октан	5	$\begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{C}_2\text{H}_4 \quad \text{C}_2\text{H}_4 \quad \text{CH} \\ / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ \text{H}_5\text{C}_6 \quad \text{N} \quad \text{S} \quad \text{N} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
ЭДТА	6	$\begin{array}{c} \text{OOC}-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{COO} \\ \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ \text{OOC}-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{COO} \end{array}$
Диэтилентриамин- N, N, NI, NII, NIII-пентауксусная кислота	8	$\begin{array}{c} \text{OOCCH}_2 \quad \text{CH}_2\text{COO} \\ \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \\ \text{N}(\text{CH}_2)_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N} \\ / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ \text{OOCCH}_2 \quad \text{CH}_2\text{COO} \end{array}$

Необычные лиганды

Лиганды типа NO_2^- , SCN^- , CO , CN^- , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ могут присоединяться к центральному атому двумя или более способами и называются *амбидентатными лигандами*. Так, например, NO_2^- -группа с кобальтом образует связи либо через кислород $\text{M}-\text{ONO}$ (нитритокмплес), либо через азот $\text{M}-\text{NO}_2$ (нитро-кмплесы, являющиеся структурными изомерами

нитритокомплексов). Аналогично группа SCN в зависимости от природы металла может образовывать либо тиоцианатные комплексы (связь $M-SCN$), либо изотиоцианатные (связь $M-NCS$). Например, $Cd(II)$ присоединяет NCS группу как через атом серы, так и через атом азота; в роданиде $Zn(II)$ существуют связи $Zn-NCS$, а в роданиде $Hg(II)$ — связь $Hg-SCN$.

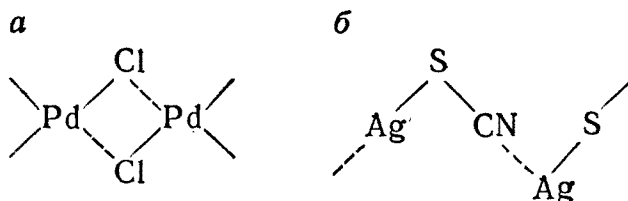
Электронные свойства лигандов

Электронное строение лиганда определяет характер связи его с центральным атомом. Среди монодентатных лигандов можно выделить следующие электронные типы.

Лиганды с одной или несколькими парами электронов; они могут не содержать вакантных орбиталей, например H_2O , NH_3 , F^- , OH^- , RNH_2 или содержать их, например CN^- , CO , NO_2^- , PR_3 , AsR_3 , R_2S .

Лиганды без неподеленных пар электронов, но с электронами, участвующими в образовании π -связи, например этилен, алкены, бензол, циклопентадиенил-ион.

Такие лиганды, как OH^- , Cl^- , NH_2 , O_2^{2-} , CO могут действовать как мостики между двумя атомами металлов:



Мостиковые лиганды могут либо через один атом связывать два центральных атома (а), либо в них может быть несколько донорных атомов (б).

Мягкие и жесткие Основность лиганда — это его способность предоставлять металлу неподеленную пару электронов. По этой характеристике лиганды делят на мягкие, способные к поляризации, и жесткие, которые не поляризуются. Самые жесткие лиганды содержат в качестве донорных атомов фтор, кислород и азот. Они же обладают наибольшим сродством к протону. Чем больше основность лиганда, тем более прочные комплексы он образует. С этой точки зрения

ион F^- будет давать более устойчивые комплексы, чем Cl^- , Br^- , I^- , а NH_3 будет лучшим лигандом, чем H_2O .

У мягких лигандов доноры — элементы V, VI и VII групп, начиная с третьего периода и ниже (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} , P^{3-} , As^{3-} и др.). d -Орбитали у них свободны (например, S^{2-} , I^- , $P(CH_3)_3$ и др.) и могут принимать электроны от металла с образованием π -связи, в этом проявляется их донорно-акцепторный амфотерный характер.

Для мягких лигандов усиление основности (по Льюису) приводит обычно к увеличению устойчивости комплексного иона. Для большинства переходных металлов важную роль в устойчивости комплекса играет основность лиганда и его способность к образованию π -связи.

Природа лиганда влияет на величину координационного числа. Так, серебро с аммиаком, цианид-ионом образует комплексы $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(CN)_2]^-$, а с фосфорсодержащими лигандами, например PR_3 , тиоэфирами R_2S , тиомочевинной, — комплексы с координационным числом 3. Обычно в комплексах с нейтральными лигандами координационное число выше, чем с отрицательно заряженными: например, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, но для $[NiCl_4]^{2-}$ координационное число равно 4.

Заряд, диполь, размер лиганда Электростатическое влияние заряда и размеров лиганда на устойчивость комплексов очень важно. Например, небольшие фторид-ионы образуют более устойчивые комплексы с Fe^{3+} , чем большие хлорид-ионы: а большой перхлорат-ион ClO_4^- с зарядом —1 проявляет очень слабую тенденцию к комплексообразованию с металлами.

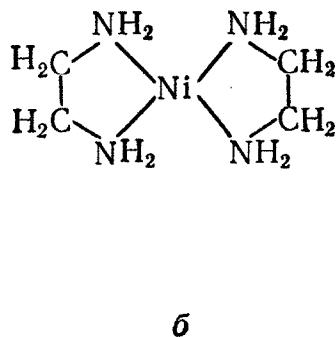
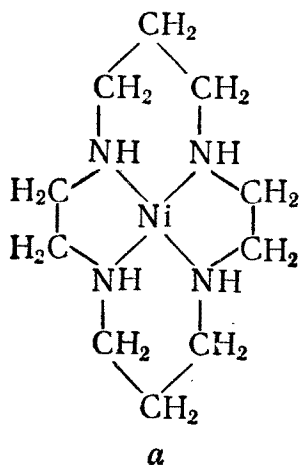
Для нейтральных молекул важной характеристикой является дипольный момент. Вода, один из самых полярных лигандов, образует с большинством ионов металлов устойчивые аквакомплексы. Это является одной из причин высокой растворяющей способности воды для многих солей. Таким образом, для монодентатных отрицательных ионов важны размер и заряд, а для монодентатных нейтральных молекул — размер, дипольный момент и поляризуемость. Для тех и других монодентатных лигандов важную роль могут играть стерические факторы.

Картина значительно усложняется в случае полидентатных лигандов, образующих хелаты. Нужно учитывать размер цикла, его напряженность, число циклов, наличие заместителей в кольце. В основном, в ряду таких лигандов, если они имеют одинаковый донорный атом, образование циклов увеличивает устойчивость комплексов. Это явление подробно рассмотрено в шестой главе.

Новые лиганды В последние десятилетия чрезвычайно повысился интерес к *макромолекулярным* и *макроциклическим* лигандам.

Макромолекулярные лиганды — полимерные молекулы, например полиметакрилат, поливинилпиридин, поливинилацетат, полиакрилонитрил. По всей цепи расположены донорные атомы, к которым присоединяются ионы металлов, т. е. происходит поликоординация и образование координационных полимеров. Атомы металлов проявляют характерные для них координационные числа, образуя связи с донорными атомами разных макромолекул. Полимерный лиганд может содержать разные донорные атомы в положении, дающем возможность замыкать циклы — тогда образуются полимерные хелаты.

Макроциклические лиганды — это циклические соединения с высоким молекулярным весом. Они образуют более устойчивые комплексы с ионами металлов, чем лиганды с открытой цепью с теми же донорами. Это так называемый *макроциклический эффект* (он отличается от хелатного эффекта, см. стр. 170). Соединение Ni^{2+} с циклическим амином (а) в 10^6 раз устойчивее его комплекса с линейным амином (б):



Сейчас перед химией стоит задача синтеза новых лигандов специального назначения, которые могут дать комплексные соединения с уникальными и предсказываемыми свойствами.

ПОПЫТКИ КЛАССИФИКАЦИИ

**Можно ли
разложить
по полкам**

Классифицировать вообще нелегко. Затруднения при классификации комплексных соединений связаны со сложной природой, разнообразием и пространственностью. Среди химиков до сих пор нет единства даже в отношении определения понятия «комплексное соединение» — так они различаются по природе, составу, свойствам, устойчивости и строению.

В связи с этим существует много классификационных схем комплексных соединений, но ни одной удовлетворительной во всех отношениях. Были предложены различные классификации комплексов: по координационному числу, по степени окисления центрального атома, по характеру комплексного иона, который обычно заключается в квадратные скобки, и др.

Наиболее детальна и совершенна классификация комплексов по природе донорного атома: в нее попадает большинство соединений и она в какой-то степени отражает их многообразие.

КОМПЛЕКСЫ С РАЗЛИЧНЫМИ ЛИГАНДАМИ

N-лиганды

Комплексы с азотсодержащими лигандами — наиболее распространенный, один из первых полученных и изученных классов. Атом азота при образовании соединений использует часто только три электрона, а неподеленная пара остается на атомной орбитали (в NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , органических аминах), что и обуславливает донорные свойства большинства таких соединений. В отношении донорных свойств азот сравним лишь с кислородом.

Аммиакаты известны почти для всех металлов: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Их устойчивость различна: некоторые

из них, как например производные Co(III) , Pt(IV) , Pt(II) , не теряют аммиака при нагревании выше 200°C , не разрушаются при действии кислот и оснований; другие (аммиакаты щелочных и щелочноземельных металлов, алюминия, железа и др.) полностью разлагаются водой, а есть устойчивые лишь при низких температурах.

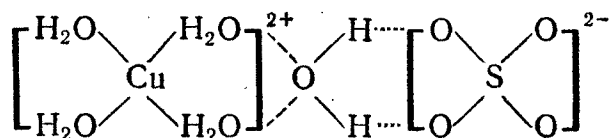
Многие комплексы кроме аммиака содержат в координационной сфере другие лиганды: например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ и т. д.

Неорганические соединения, по свойствам и строению близкие к аммиаку, — гидразин N_2H_4 , гидроксил-амин NH_2OH — также могут играть роль лигандов: $[\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4]\text{SO}_4$. Число комплексов с этими лигандами ограничивается их восстановительными свойствами.

Органические азотсодержащие лиганды настолько многочисленны и разнообразны, что их невозможно здесь все привести. Наиболее важные из них — пиридин, этилендиамин, различные полидентатные лиганды (табл. 3), алифатические амины (CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ и др.). Примеры комплексов с этими лигандами: $[\text{NiPy}_4](\text{SCN})_2$, $[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$.

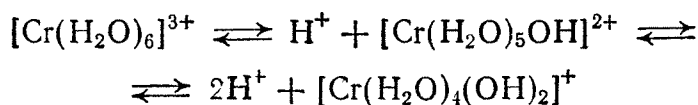
О-лиганды Комплексы с кислородсодержащими лигандами образуют почти все элементы периодической системы. Прежде всего это кристаллогидраты. Все ионы металлов (а иногда и неметаллы) в водных растворах окружены большим числом молекул воды. Часть воды удерживается около иона металла вандерваальсовыми силами, но в любом случае несколько молекул воды координируются ионом металла. Анионы могут присоединять молекулы воды посредством водородных связей. Многие кристаллогидраты могут быть выделены из раствора. Число присоединенных молекул воды во многих случаях равно координационному числу иона металла, например $[(\text{CoH}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, но иногда устойчивые кристаллогидраты содержат большое количество воды, например $\text{K}[\text{Al}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и др. Бывает, что избыток воды связан не химически, а удерживается силами кристаллической решетки. В других случаях, когда число молекул воды вдвое больше координационного числа,

предполагают образование второй и даже третьей координационной сферы или принимают необычно высокие координационные числа. В медном купоросе одна молекула воды связана с анионом водородной связью, то есть играет роль мостика:



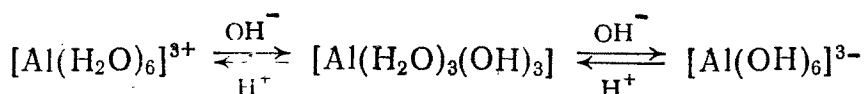
По такому же принципу построены и некоторые другие кристаллогидраты с нечетным числом молекул воды, например, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Соединения, содержащие в составе комплексного иона молекулы воды, называются *аквокомплексами* (от латинского aqua — вода). Аквосоль — частный случай более широкого понятия «кристаллогидрат».

Ион гидроксила имеет три неподеленные пары электронов и отрицательный заряд, что обуславливает его сильную тенденцию к комплексообразованию. Гидролиз ионов металлов с большим зарядом сопровождается образованием гидроксокомплексов. В водном растворе имеет место равновесие:



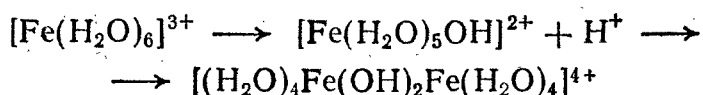
и т. д.

При разбавлении раствора этот процесс смещается вправо, гидролиз усиливается и повышается концентрация ионов водорода. Образованием гидроксокомплексов объясняют и растворение амфотерных гидроксидов в щелочах, например



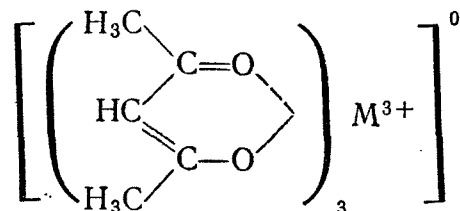
Обособленные гидроксил-ионы существуют лишь в гидроксидах наиболее электроположительных элементов. Часто гидроксил способен образовать мостики между ионами металлов. Благодаря им существуют разнообразные многоядерные соединения переходных и непереходных металлов, например $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{OH})_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$. Образование гидроксо-

мостиков происходит и на разных стадиях осаждения гидроксосоединений металлов:



Спирты и эфиры значительно меньше склонны к образованию комплексов, чем вода, но все же получены соединения с метиловым, этиловым спиртом, этиленгликолем: $[\text{Mg}(\text{CH}_3\text{OH})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]\text{Cl}_2$ и др.

Карбонильная группа альдегидов, эфиров, кетонов обладает довольно слабыми донорными свойствами. 1,3-Дикарбонильные соединения (β -дикетоны) благодаря своей енолизации образуют прочные циклические группировки с большим числом атомов металлов. Например, однозарядный анион ацетилацетона $\text{CH}_3\text{CON}=\text{CHCOCH}_3$, образованный отщеплением енольного протона, реагирует со многими ионами металлов с образованием нейтральных комплексов:



Аналогичные комплексы образуют дибензоилметан, бензоилацетон, ацетоуксусный эфир, теноилтрифторацетон.

Кислород входит в состав огромного числа оксоанионов различного типа: NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ClO_4^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Все они обладают донорными свойствами, хотя и в очень различной степени. Так, NO_3^- и ClO_4^- являются остатками наиболее сильных из известных кислот, что проявляется и в их малой способности к ассоциации с катионами. В водных растворах ион ClO_4^- обычно используется как «инертный» к комплексообразованию. Многие анионы органических кислот образуют устойчивые координационные соединения.

S-лиганды

Серусодержащие комплексы встречаются реже. Донорные свойства серы ограничены и избирательны в отношении природы атома-акцептора. Серусодержащие лиганды

координируются и образуют устойчивые комплексы с металлами, которые в природе встречаются в виде сульфидов.

Особенностями серы как донора являются, с одной стороны, наличие у нее нескольких неподеленных пар электронов, с другой стороны, — возможность использовать *d*-орбитали для образования π -связей.

Органические сульфиды легко координируются вокруг ионов металлов. Из органических дитиоэфиров $RS(CH_2)_nSR$ (где $n = 0, 1, 2, 3, 5$) наиболее устойчивые соединения образуются при $n = 2$. Тиоэфиры легко образуют комплексы с $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$ и особенно с $Pt(II)$ и $Pd(II)$. Например, диэтилсульфид образует с хлоридом платины (II) соединение эмпирической формулы $[Pt\{(C_2H_5)_2S\}_2Cl_2]$, которое имеет три изомера: α - и β -изомеры являются соответственно *транс*- и *цис*-соединениями, а γ -изомер — димером $[Pt\{(C_2H_5)_2S\}_4][PtCl_4]$. Тиомочевина $CS(NH_2)_2$ образует комплексы с рядом металлов, например $[Hg\{CS(NH_2)_2\}_4]Cl_2$, $[Pt\{CS(NH_2)_2\}_4]Cl_2$.

F^- , Cl^- , Br^- , I^- как лиганды Галогенокомплексы — один из наиболее обширных и разнообразных классов. Галогенид-ионы координируются элементами разных групп и периодов периодической системы: $[BeF_4]^{2-}$, $[ZnCl_4]^{2-}$, $[CdCl_6]^{4-}$, $[PF_6]^-$, $[AlF_6]^{3-}$, $[TiCl_4]^-$, $[CoCl_4]^{2-}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[AgCl_2]^-$ и т. д. Еще многочисленнее и разнообразнее смешанные галогенокомплексы, например $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, $[PtCl_5(OH)]^{2-}$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$.

Устойчивость их различна. Очень прочные галогенокомплексы образуют платиновые металлы, ртуть (II) и др. Галогенокомплексы меди (II) и кобальта (II) менее устойчивы.

Для галогенокомплексов некоторых металлов характерны высокие координационные числа: $[TaF_8]^{3-}$, $[ZrF_7]^{3-}$, $[ReF_9]^{4-}$.

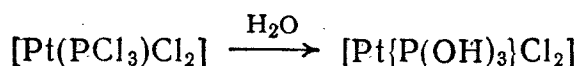
В ряде комплексов, например в $(BeCl_2)_n$, $[Ti_2Cl_9]^{3-}$, $[W_2Cl_9]^{3-}$, галогенид-ионы выполняют роль мостиков.

Интересную группу составляют полигалогенидные комплексы, содержащие в качестве центрального атома галогенид-ион X^- , а в качестве лигандов — молекулы галогенов, например $M[Br_3]$, $M[I_5]$, $M[I_7]$, $M[I_9]$, где M — большой однозарядный катион, хотя бы Cs^+ ,

$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ и др. Такие комплексы, как $[\text{I}_3]^-$, устойчивы в растворах, но большинство полигалогенидных ионов, особенно большие анионы, существуют только в твердых соединениях с крупными катионами. Ионы $[\text{I}_3]^-$, $[\text{I}_5]^-$, $[\text{I}_7]^-$, $[\text{I}_9]^-$ — весьма подвижные агрегаты, состоящие соответственно из одной, двух, трех и четырех молекул I_2 , координированных с I^- .

Другие лиганды Некоторые соединения, содержащие фосфор и его аналоги (мышьяк, сурьму), также входят в состав комплексов.

Особенно широко распространены лиганды состава PR_3 , AsR_3 , SbR_3 (где R — галоген, алкил или арил). Донорные свойства этих молекул обусловлены наличием свободной пары электронов и дополняются тем, что атомы P, As и Sb, в отличие от азота, имеют свободные d -орбитали с довольно низкими энергиями. Когда центральный атом, которому P, As, Sb отдают пару электронов, имеет электроны на орбиталях той же симметрии, что и свободные орбитали атомов лигандов, то за счет обратной отдачи электронов образуется кратная π -связь. Галогениды фосфора PCl_3 , PBr_3 и оксигалогениды образуют комплексы со многими металлами, например $[\text{Au}(\text{PCl}_3)\text{Cl}]$, $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{PCl}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4]$. При взаимодействии некоторых из этих соединений с водой получены комплексы, содержащие в качестве лиганда фосфористую кислоту:



Получены соединения с фосфином $[\text{Ni}(\text{PH}_3)_4]^0$, $[\text{Cu}(\text{PH}_3)_3\text{Cl}]^0$ устойчивые при температурах ниже -30°C . Особенный интерес представляет координация металлами третичных фосфинов и арсинов: $[\text{Cu}(\text{ArR}_3)\text{X}]$, $[\text{Au}(\text{PR}_3)\text{X}]$, $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}\{\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2\text{Cl}_2]$, где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , а R = алкил или арил.

В последние годы были синтезированы комплексы, содержащие в качестве лигандов молекулы H_2 , O_2 , N_2 . Некоторые из них, в частности $[\text{Cu}(\text{H}_2)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{IrCO}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2(\text{O}_2)]$, $[\text{M}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2(\text{O}_2)]$, где $\text{M} = \text{Ni}^0$, Pd^0 , Pt^0 , $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{X}_2$, $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Br}_2$ и др., играют важную роль в катализе и имеют большое будущее в химической технологии.

НЕОБЫЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Комплексы с π -лигандами

Переходные металлы d -группы способны взаимодействовать с молекулами NO, CO, N₂, O₂, замещенными фосфинами, арсинами, стибинами или сульфидами, окисью азота, непредельными органическими соединениями. В комплексах с такими лигандами атомы металлов часто находятся в состоянии низкой степени окисления — положительной, нулевой или даже отрицательной. Но эти лиганды способны стабилизировать низкие состояния окисления металлов, так как атом-донор наряду с неподеленными парами электронов имеет также и вакантные орбитали, которые могут принимать электроны с заполненных орбиталей атома металла. Образующаяся при этом π -связь дополняет σ -связь, возникающую за счет неподеленной пары электронов лиганда. Таким образом, высокая электронная плотность на атоме металла, являющаяся следствием образования им σ -связей с лигандами, делокализуется на лиганды.

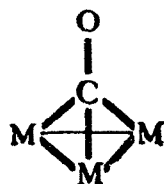
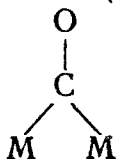
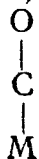
Подобные лиганды можно разделить на две группы.

Первый тип

Лиганды — π -акцепторного типа образуют связи с атомом металла за счет не только σ -орбиталей, но и π -орбиталей, лежащих в тех же узловых плоскостях, в которых расположены оси σ -связи. Атом металла лежит либо на оси линейного лиганда, либо в плоскости самого лиганда. Примерами лигандов этого типа являются CO, NO, изоцианиды, R₂S, PX₃, AsX₃, SbX₃.

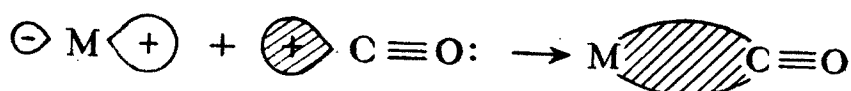
Карбонилы

Рассмотрим комплексы этого типа на примере карбонилов. Сейчас получены карбонилы всех переходных металлов, кроме циркония и гафния. Они очень интересны с точки зрения строения, а также промышленного применения в каталитических и других реакциях, разнообразны по составу и свойствам: [Cr(CO)₆]; H[Mn(CO)₅]; [Fe₂(CO)₉]. В них молекула CO как структурный элемент может выполнять три разные функции: она может быть концевой и мостиковой, связывающей два или три атома металла:

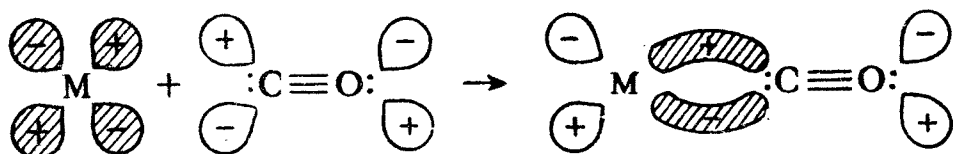


Атомы переходных металлов имеют девять валентных орбиталей $(n-1)d^{(5)}$, $ns^{(1)}$ и $np^{(3)}$ и при образовании связей стремятся их использовать. Связи М—С являются σ -связями, они образуются в результате перекрывания вакантных орбиталей атома металла атома углерода с неподеленной парой электронов. Так, соединения $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ образуют в пространстве соответственно тетраэдр, тригональную бипирамиду, октаэдр, причем образуется четыре, пять и шесть σ -связей.

Образование σ -связи металл — углерод за счет неподеленной пары атома углерода можно представить следующей схемой:



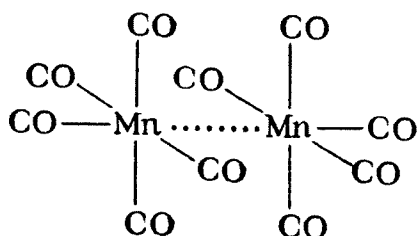
Наряду с этим заполненные d - или гибридные dp -орбитали металла перекрываются со свободной p -орбиталью молекулы окиси углерода с образованием π -связи. Образование π -связи металл — углерод:



Здесь донором служит атом металла, поставляющий свои d -электроны на свободные орбитали лиганда. Такую связь иногда называют дативной или обратной донорно-акцепторной связью. Образование обеих связей приводит к увеличению кратности связи М—СО, а также к смещению отрицательного заряда от центрального атома к лигандам. Обе связи дополняют друг друга, увеличивая прочность связи М—С.

Особенностью многоядерных карбониллов является наличие в них или мостиковых СО-групп, или связи М—М, или того и другого вместе. Обычно связь М—М возникает между одноядерными фрагментами $\text{M}(\text{CO})_n$, в которых у металла остается неспаренный электрон. Например, $\text{Mn}(\text{CO})_5$ димеризуется в

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, образуя по этой причине октаэдрическую конфигурацию вокруг каждого атома марганца:



Подобные окиси углерода

У донорных атомов таких лигандов как окись азота, соединения трехвалентного фосфора, мышьяка, сурьмы, сульфидной серы R_2S имеются пустые d -орбитали. Они образуют, например, такие комплексы: $[\text{Ag}(\text{CNR})_4]^+$, $[\text{Fe}(\text{CNR})_6]^{2+}$, где CNR — молекулы изоцианидов; $[\text{NiL}_4]$, где $\text{L} = \text{PF}_3$, PCl_3 , $\text{P}(\text{OCN})_3$; $[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4]$, $[\text{Cr}(\text{NO})_4]$, $[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}]$.

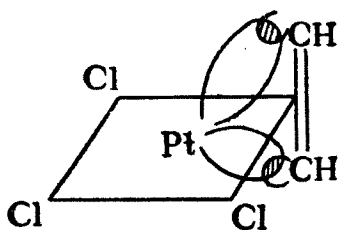
При акцептировании ими электронов центрального атома становится возможным дативное взаимодействие, степень которого зависит от индивидуальных свойств донора и от электроотрицательности связанных с ним групп. По способности к π -акцептированию лиганды можно расположить в следующий ряд: $\text{NO} \geq \text{CO} \sim \text{RNC} \sim \text{PF}_3 > \text{PCl}_3 \sim \text{AsCl}_3 \sim \text{SbCl}_3 > \text{PR}_3 \sim \text{AsR}_3 \sim \text{SbR}_3 \sim \text{R}_2\text{S} > \text{RCN} > \text{NR}_3$.

Роль лиганда может играть анион SnCl_3^- , с ним получены, например, $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{SnCl}_3)_4]^{4-}$. При этом SnCl_3^- является слабым σ -донором, но сравнительно сильным π -акцепторным лигандом за счет вакантных $5d$ -орбиталей олова. Получены также комплексы иридия, родия, платины с фторид-, оксалат-ионами и гидроокисью двухвалентного олова, в которых доказано наличие связи $\text{M}-\text{Sn}$.

Второй тип

Ко второму типу π -лигандов относятся многие ненасыщенные органические молекулы — цикlopентадиен C_5H_6 , олефины, ацетилен и его производные. Комплексы с подобными лигандами называют π -комплексами, выделяя их в особый класс, так как по типу связи они представляют качественно отличные соединения. Лиганды в π -комплексах предоставляют центральному атому неподеленную пару электронов, расположенную на π -орби-

тали, и принимают электроны от центрального атома также на π -орбиталь. Центральный атом располагается вне плоскости молекулы лиганда:



π -Комплексы

Некоторые из соединений со связью металл — углерод известны с давних пор. Еще в 1827 г. датский фармацевт Цейзе сообщил о получении им кристаллического вещества $K[PtC_2H_4Cl_3]$, известного теперь как соль Цейзе. Но лишь сравнительно недавно в результате многочисленных работ, последовавших за открытием ферроцена, стало очевидным, что способность к образованию связей с углеродом является общим и характерным свойством всех переходных металлов.

Несъедобные сэндвичи

Дициклопентадиенил железа, он же ферроцен, он же $[Fe(C_5H_5)_2]$, был синтезирован в 1951 г. Сначала предполагали, что группы C_5H_5 соединены с атомом железа σ -связью. Позднее было доказано, что в этих соединениях все связи $Fe-C$ и $C-H$ эквивалентны и что молекула ферроцена построена в виде двойного бутерброда (по-английски sandwich), в котором между пятичленными углеродными циклами помещается ион Fe^{2+} .

Это вещество, с одной стороны, типичное металлоорганическое соединение, в котором железо непосредственно связано с углеродом; с другой стороны, оно обладало необычайными для такого соединения свойствами (возгоняется при $100^\circ C$, не разлагается при нагревании до $470^\circ C$).

За установление структуры ферроцена Фишеру (ФРГ) и Уилкинсону (Англия) в 1973 году была присуждена Нобелевская премия.

Из других комплексов переходных металлов с циклопентадиенилом отметим следующие: $[Cr(C_5H_5)_2]$,

$[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, $[\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, $[\text{WH}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ и т. д. Поскольку анион C_5H_5^- функционирует как однозарядный лиганд, циклопентадиенильные комплексы металлов имеют формулу $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{X}_{n-2}$, где n — степень окисления металла M , а X — отрицательный однозарядный ион. Большинство их построено так же, как и ферроцен.

Анион C_5H_5^- представляет собой плоский симметричный пятиугольник. У каждого атома углерода имеется орбиталь p_z , перпендикулярная плоскости кольца, и из этих атомных p_z -орбиталей образуются молекулярные π -орбитали (МО). Существует пять таких МО, из которых три нижние по значению энергии заняты тремя парами электронов. Связь с металлом осуществляется за счет перекрывания заполненных МО колец с пустыми атомными орбиталями металла. Но одновременно заполненные орбитали металла перекрываются с незаполненными молекулярными орбиталями анионов C_5H_5^- , осуществляя дативное взаимодействие.

Известны комплексы переходных металлов с другими циклическими ненасыщенными углеводородами: дибензолхром $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$, трифенилхром $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$.

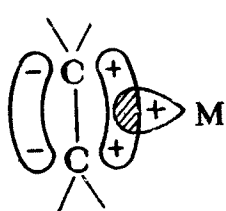
К этому же типу комплексов относятся соединения, содержащие в качестве лигандов олефиновые углеводороды (этилен), ацетилен и его производные, сопряженные олефины (бутадиен).

Комплексы с этиленом и другими олефинами, например $\text{K}[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_3]$, $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]_2$, не содержат локализованной связи $\text{M}-\text{C}$. Связь обеспечивается взаимодействием π -электронов ненасыщенной молекулы с гибридными орбиталями металла. Можно предположить, что эта связь двоякого происхождения:

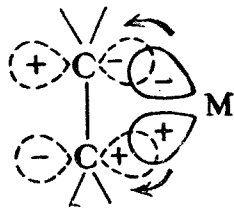
а) обычная донорно-акцепторная связь, возникающая за счет перекрывания π -электронного облака молекулы олефина с акцепторной σ -орбиталью атома металла;

б) дативная, возникающая за счет оттягивания электронов с заполненной орбитали металла (d_{xy} или какой-либо d_π — p_π -гибридной) на разрыхляющие ор-

битами атомов углерода. Образование связей между металлом и олефином можно представить следующей схемой:



донорно-акцепторное
взаимодействие



дативное взаимодействие

Таким образом, лиганды типа C_2H_4 могут быть донором своей π -пары электронов и акцептором электронной пары металлов на свою разрыхляющую π -орбиталь.

В качестве промежуточного продукта в реакции гидрирования ацетилена получен комплекс $\{[Cr(NH_3)_4]_2C_2H_2\}Cl_4$. В нем имеется фрагмент



, где каждый атом хрома образует связи

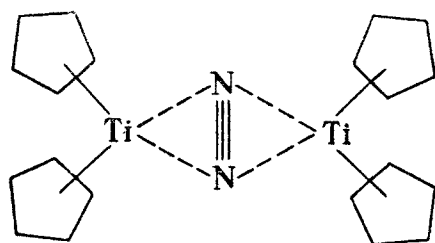
с каждым атомом углерода.

и N_2 координируется

Начиная с 60-х годов, после исследований М. Е. Вольпина и В. Б. Шура, в ряде лабораторий проводятся обширные исследования по изучению координации молекулярного азота переходными металлами. Все надежно охарактеризованные комплексы с молекулярным азотом содержат практически линейные фрагменты $M-N\equiv N$ или $M-N\equiv N-M$, где молекула азота связана с переходными металлами VIII группы, например $[Ru(NH_3)_5(N_2)]X_2$, $[Os(NH_3)_5(N_2)]Cl_2$, $[Os(NH_3)_4(N_2)_2]Cl_2$. В таких структурах молекула N_2 ведет себя как π -акцепторный лиганд.

С другой стороны, некоторые комплексы титана и других металлов левой части переходных рядов легко фиксируют молекулярный азот с образованием промежуточных продуктов различного состава,

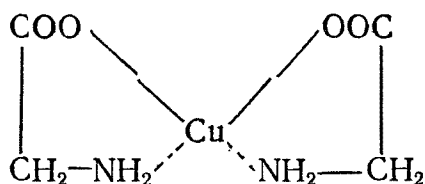
например $\{[(C_5H_5)_2Ti]_2N_2\}$. Для таких соединений предполагается следующее строение:



Молекула азота реагирует аналогично ацетилену C_2H_2 , а не CO, так как линейная молекула азота располагается в перпендикулярной плоскости к остальным связям титана.

Внутрикомплексные соединения

Иногда их называют внутренние комплексные соли. В них атом металла соединен с каким-либо радикалом с помощью сил как главной, так и побочной валентности. Классическим примером внутренней комплексной соли является соединение меди с аминокислотой NH_2CH_2COOH :

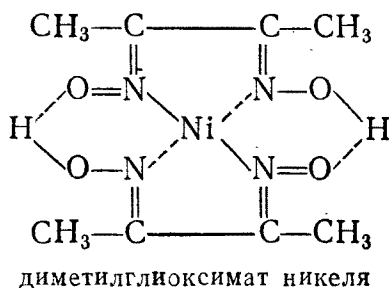


Подобного рода соединения могут образоваться во всех случаях, когда лиганд — органическое соединение с двумя или большим числом функциональных групп. Одна из этих групп содержит ион водорода ($-COOH$, $-OH$, $-SO_3H$, $=NOH$ и др.), который может быть замещен ионом металла. С другой стороны, в таких лигандах содержится группа, соединяющаяся с ионом металла-комплексобразователя силами побочной валентности без замещения иона водорода, например первичная, вторичная, третичная аминогруппы, соответственно, $-NH_2$, $=NH$, $\equiv N$, карбонильная группа $C=O$, тиоэфирная $-S-S-$ и др.

Среди внутрикомплексных соединений выделяют две группы. К первой относят неэлектролиты, ко второй — соединения, содержащие внутрикомплексный анион или катион (например, $M_3[Cr(C_2O_4)_3]$). Некоторые авторы распространяют термин «внутрикомплексные соединения» только на первую группу, так

как именно эти соединения характеризуются рядом важных признаков: малой растворимостью в воде, малой степенью вторичной диссоциации с отщеплением свободных ионов металла, яркой, часто аномальной окраской, иногда сильно отличающейся от окраски обычных солей соответствующих металлов. Некоторые из этих соединений обладают способностью переходить в парообразное состояние без разложения. Все перечисленные свойства делают внутрикомплексные соли очень ценными в аналитическом отношении.

Инициатива применения внутренних комплексных соединений в аналитической химии принадлежит русским химикам: М. А. Ильинский использовал α -нитрозо- β -нафтол для количественного определения кобальта; диметилглиоксим известен как реактив Чугаева для открытия и определения никеля.



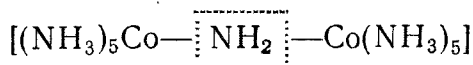
Многоядерные комплексные соединения

Некоторые комплексные соединения содержат не один, а два и даже больше ионов металлов, являющихся центрами комплексообразования. Они называются *многоядерными*. Несколько центральных атомов в них связаны с помощью мостиковых атомов или групп атомов. Роль мостиков могут играть, например, OH^- , NH_2^- , O_2^{2-} , O^{2-} , S^{2-} , Cl^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} .

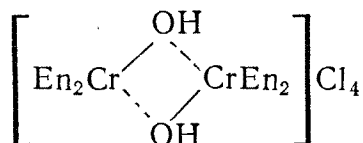
Мостиковые лиганды координируются к двум центральным атомам (принадлежат одновременно двум внутренним сферам), поэтому они отличаются пониженной реакционной способностью по сравнению с обычными лигандами.

Особенно часто многоядерные комплексы встречаются среди октаэдрических аммиакатов и аминов металлов. Число мостиков, связывающих две такие координационные сферы, может быть различным:

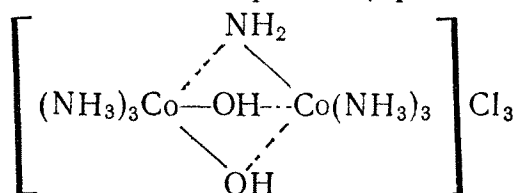
связь между октаэдрами осуществляется через одну вершину (один мостик):



либо через общее ребро (два мостика):

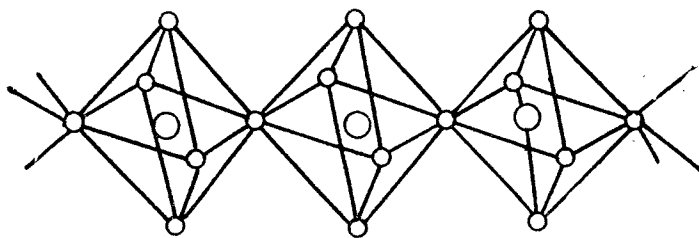


либо посредством общей грани (три мостика)

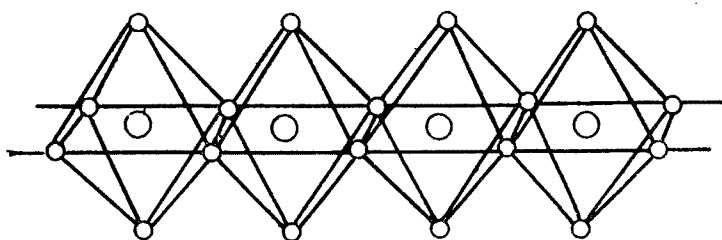


Все эти варианты представлены на рис. 7.

a



б



в

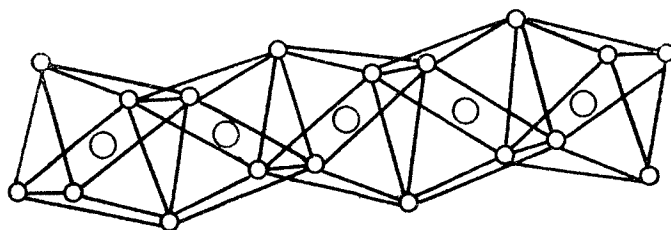
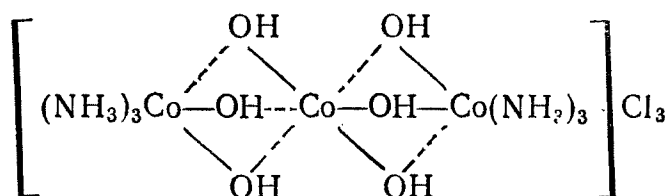


Рис. 7. Мостиковая связь между октаэдрическими структурами:

a — через вершину; *б* — через ребро; *в* — посредством общей грани.

Получены трехъядерные комплексные соединения, например:



Димерные формы хлоридов Al(III), Fe(III), Pd(II), Be(II) пространственно представляют собой два те-

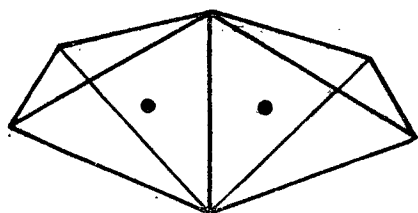


Рис. 8. Строение $[\text{Al}_2\text{Cl}_6]$ и $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]$:

● — центральный атом.

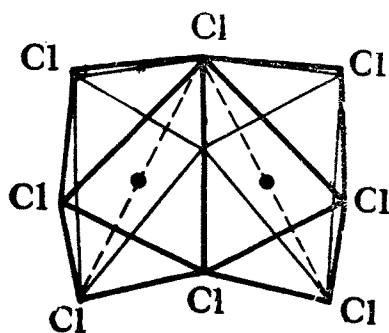
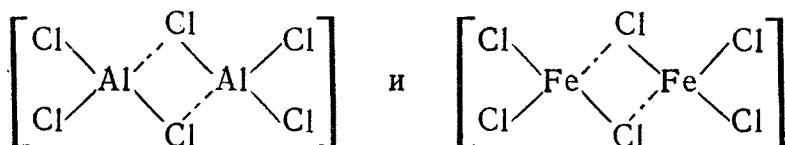


Рис. 9. Строение двухъядерных комплексов $[\text{Tl}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ и $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$:

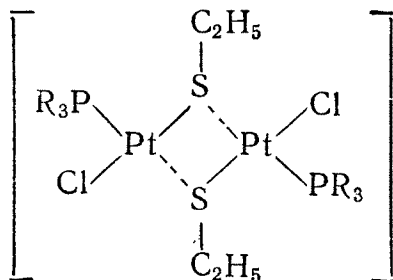
● — центральный атом.

траэдра с общим ребром (рис. 8). Поэтому формулы этих соединений следует изображать так:



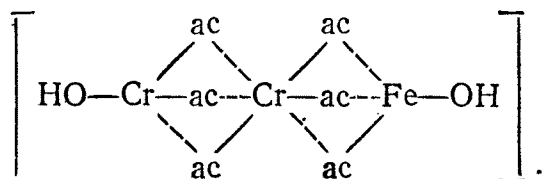
Таллий и вольфрам образуют интересные двухъядерные ионы $[\text{Tl}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ и $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ со структурой, в которой два октаэдра соприкасаются гранями (рис. 9).

Серусодержащие мостики координируются к металлам с угловым расположением связей:



Есть много соединений, содержащих мостиковый фтор. Здесь в связях принимает участие, помимо неспаренного электрона, также неподеленная пара р-электронов. Это значит, что фтор может проявлять донорные свойства, несмотря на свою электроотрицательность. Эти донорные свойства проявляются, например, в ионе $[(C_2H_5)_3Al \leftarrow F \rightarrow Al(C_2H_5)_3]$.

Сочетаться друг с другом могут и координационные сферы, содержащие неодинаковые центральные ионы:



где $\text{ac} - \text{CH}_3\text{COO}^-$.

Изо- и гетерополикислоты и их соли Изо- и гетерополикислоты, обладая специфическими свойствами, составом и строением многоядерных комплексов представляют собой отдельную группу комплексных соединений. В большинстве случаев эти соединения формально являются продуктами

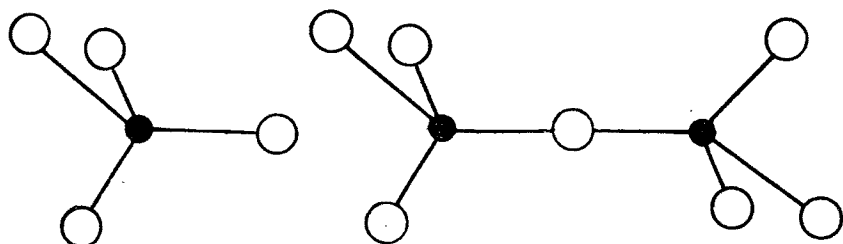


Рис. 10. Строение анионов полихромовых кислот $[\text{CrO}_4]^{2-}$ и $[\text{CrO}_3-\text{O}-\text{CrO}_3]^{2-}$.

взаимодействия многоосновных кислородсодержащих (или кислородных) кислот, в подавляющем большинстве слабых, с несколькими молекулами кислотного ангидрида или окисла, обладающего амфотерными свойствами. Центральными атомами в их составе обычно служат элементы IV—VI групп и некоторые другие.

Изополикислоты образуются в тех случаях, когда к молекуле кислородной кислоты присоединяются несколько молекул ангидрида этой же кислоты. Примером таких кислот могут служить полихромовые кислоты: $\text{H}_2[\text{CrO}_4(\text{CrO}_3)]$ двухромовая, $\text{H}_2[\text{CrO}_4(\text{CrO}_3)_2]$

трихромовая. Их строение представляют в виде тетраэдрических ионов $[\text{CrO}_4]^{2-}$, связанных через общие вершины (рис. 10).

Гетерополикислоты образуются при присоединении к молекуле кислородсодержащей кислоты окислов элементов, отличных от ее центрального атома:

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	— фосфорномолибденовая
$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	— фосфорновольфрамовая
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	— кремнемолибденовая
$\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	— борвольфрамовая

СВЕРХКОМПЛЕКСЫ

Внешняя сфера Казалось бы, после полной координации во внутренней сфере внешняя только компенсирует заряд комплексного иона, если он заряжен: $[\text{ML}_n]^{m+} \dots \text{P}^{m-}, \text{V}^{m+} \dots [\text{MA}_n]^{m-}$. Если так, то в растворах должна происходить практически полная диссоциация с образованием сольватированных комплексных ионов $[\text{ML}_n]^{m+}$, $[\text{MA}_n]^{m-}$ и простых ионов внешней сферы. Так же ведут себя сильные электролиты NaCl , CaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Однако обнаружился целый класс своеобразных соединений, которые образуются сверх первичной, вернеровской координации. Оказалось, что они очень распространены, существуют в растворах и в кристаллах, обладают широким диапазоном устойчивости и принимают участие в разнообразных химических превращениях.

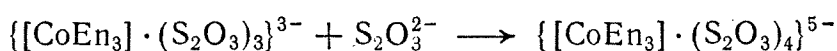
Возможность координации во внешней сфере отмечал еще сам Вернер. В «Новых воззрениях в области неорганической химии» он отвел таким соединениям небольшой раздел.

Сложные соединения, о которых идет речь, чаще всего объединяют под названием *сверхкомплексы*. По строению и характеру связи можно различать три группы сверхкомплексов — внешнесферные, комплексы насыщения лиганда (или комплексы координированного лиганда) и молекулярные.

Лиганды за скобками Даже после полного заполнения внутренней сферы в соответствии с максимальным координационным числом комплексные соединения остаются способными к дальнейшей координации лигандов. Это свойство

обусловлено общим зарядом комплексного иона или возможностью использования свободных молекулярных орбиталей. Например, комплексный ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ при общем заряде $+3$ имеет радиус около 2\AA и по электростатическим свойствам похож на ионы Na^+ или Ba^{2+} . Вот он и образует многочисленные *внешнесферные комплексы* типа $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \cdot \text{I}^-$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$. Как правило, такие комплексы неустойчивы, характеризуются собственными константами устойчивости и координационным числом, которое может быть 1 или больше.

Для многозарядных и легко поляризуемых анионов SO_3^{2-} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ найдена вторичная, третичная и даже четвертичная координация. Присоединение лигандов наблюдалось даже в том случае, когда заряд «центрального иона» был нейтральным или отрицательным:



Прочность таких соединений очень мала, но они возникают и могут участвовать в реакциях в качестве промежуточных соединений.

С другой стороны, многие высокозаряженные ионы не обнаруживают никакого взаимодействия в растворах, хотя электростатический фактор для них очень велик. Например, ионы $[\text{Co}(\text{En})_3]^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, не взаимодействуют, тогда как их заряды не оставляют сомнений в необходимости взаимного притяжения. Напрашивается вывод, что внешнесферная координация может проявляться также и независимо от электростатических сил.

За последнее время внешнесферные комплексы обнаружены для большинства гидратированных ионов, которые представляют собой аквокомплексы: $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot \text{Cl}^-\}$, $\{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-}\}$, $\{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \cdot \text{SO}_4^{2-}\}$.

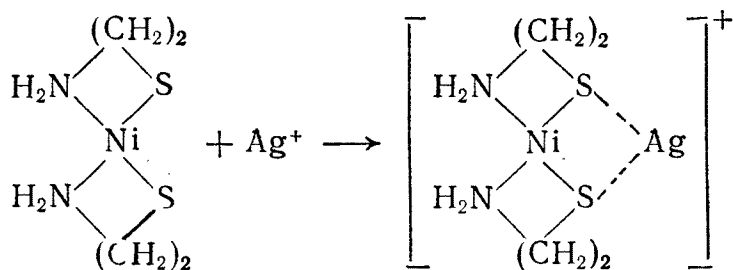
Многие непрочные комплексы металлов с кислотными остатками, считавшиеся раньше внутрисферными, в водном растворе существуют только в виде внешнесферных: $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot \text{Br}^-\}$, $\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot \text{Cl}^-\}$ вместо $[\text{CoBr}]^+$, $[\text{NiCl}]^+$ и др. Такие комплексы играют важную роль в механизмах реакций обмена.

Комплексы насыщения лиганда

Сверхкомплексы этого типа образуются за счет дополнительного «насыщения» свободных электронных пар донорных атомов лиганда, который уже координирован центральным атомом. Фактически вернеровский комплекс играет роль нового лиганда. Естественно, что насыщение лиганда может происходить в этом случае только акцепторами, то есть частицами, обладающими свободными орбиталями.

Возможность образования таких комплексов предсказывал еще Вернер. В соединениях типа $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SCN} \cdot \text{Hg}](\text{NO}_3)_4$ ртуть (II) присоединяется к «ненасыщенному» лиганду SCN^- , поскольку электронные пары на атомах азота у роданид-ионов не используются в первичной координации.

Меркаптоэтиламин — аминотиол состава $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ — практически не образует комплексов с серебром (I), но после первичной координации с никелем (II), такая возможность появляется и образуется очень прочный комплекс за счет участия свободных электронных пар серы в координированном меркаптоэтиламине:

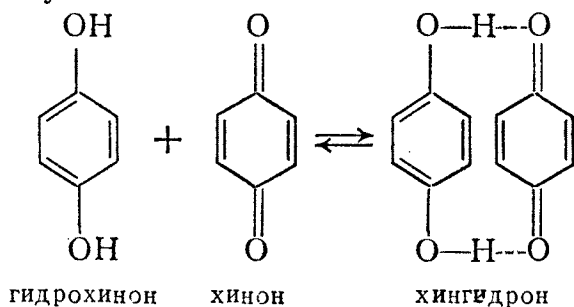


Сверхкомплексы насыщения лиганда по природе связи не отличаются от обычных комплексов, поэтому их устойчивость значительно выше, чем внешнесферных комплексов. Например, комплексы меркаптоаминов никеля (II) с металлами имеют константы устойчивости $10^3 \div 10^9$.

Молекулярные комплексы

Под этим названием, которое происходит еще от теории Кекуле, объединяют давно известные соединения органических веществ между собой или с некоторыми простыми молекулами.

В хингидроне связь образуется за счет атомов водорода, которые становятся общими для обеих молекул, и вследствие переноса заряда от гидрохинона к хинону:



Аналогичные процессы переноса заряда или кислотно-основного взаимодействия наблюдаются и между полностью сформировавшимися вернеровскими комплексами. Образуются молекулярные соединения сложного состава с интересными свойствами.

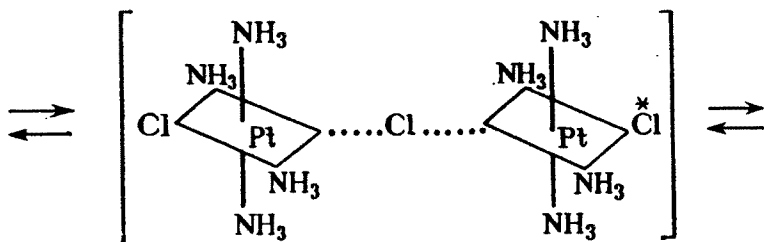
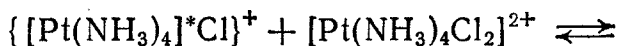
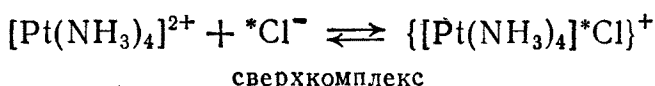
Большинство полученных в кристаллическом виде молекулярных комплексов представляют собою соединения платины (II) и (IV) и палладия (II) и (IV). $\{Pt^{IV}(NH_3)_4(NH_2)Cl\}Cl_2 \cdot \{Pt^{IV}(NH_3)_4Cl_2\}Cl_2$ и $[Pd^{II}(NH_3)_2Cl_2] \cdot [Pt^{IV}(NH_3)_2Br_4]$. Характерными особенностями этих соединений являются полная насыщенность исходных вернеровских комплексов по координационному числу и электронейтральность этих компонентов. Например в приведенном выше молекулярном комплексе $[Pt(NH_3)_4(NH_2)Cl]Cl_2$ и $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ — это комплексы платины (IV), имеющие координационное число 6, причем обе молекулы, образующие далее сверхкомплекс, нейтральны. Еще характернее полная «независимость» молекул проявляется у $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ и $[Pt(NH_3)_2Br_4]$. Оба комплекса содержат максимально возможное число лигандов, но в то же время они нейтральны вследствие внутрисферной компенсации зарядов.

Казалось бы, нет никаких оснований для возникновения связи между такими компонентами. Но вот уж поистине наука не знает застоя! Вновь возникает проблема валентности и химической связи, как она возникла в преддверии координационной химии. Молекулярные соединения еще только удивляют исследователей своим существованием, изучены пока еще очень поверхностно.

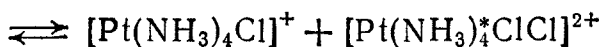
**А кому
они нужны —
сверхкомплексы!**

Все виды сверхкомплексов играют самую первостепенную роль в осуществлении механизма реакций комплексов.

В разделе кинетики мы встретимся с интермедиатами и промежуточными формами, которые возникают в процессах реакций и снижают активационный барьер. Все соединения такого характера должны быть сверхкомплексами, если интермедиаты образуются с увеличением координационного числа. Вот как происходит каталитический обмен меченого иона хлора $^*\text{Cl}^-$ с таким же ионом, входящим в состав соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$. Катализатором служит комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



промежуточный сверхкомплекс



Вероятно, многие биохимические каталитические процессы, которые составляют важнейшую часть жизненных функций, основаны на образовании промежуточных сверхкомплексов.

Сверхкомплексы — это следующая еще только приоткрытая страница бесконечной книги координационной химии, начатой Вернером, и продолженной плеядой замечательных химиков всего мира.

КОМПЛЕКСЫ И АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ

Теория превращает новые факты в новые истины и новые принципы, стремясь построить все более полную, точную, гармоничную и полезную картину мира.

П. Ланжевен

До сих пор мы рассматривали изолированные молекулы комплексных соединений. Но комплексы, так же как и обычные соединения, могут возникать и существовать в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Каждая из этих фаз имеет свои особенности, вытекающие из условий образования, характера взаимодействия и свойств комплексов в зависимости от степени их конденсации.

В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Для характеристики вещества в твердом состоянии мало знать его эмпирическую формулу. Она дает представление лишь о соотношении количеств атомов различного рода. Однако мы не получаем представления о структуре вещества. Многие кристаллические вещества имеют координационную структуру, так как в них можно выделить группы атомов (координационные сферы), ведущие себя как изолированные самостоятельные структурные узлы. Например, периодат калия KIO_4 , нитрат натрия NaNO_3 , карбонат кальция CaCO_3 можно рассматривать как комплексные соединения,

поскольку в них присутствуют тетраэдрические ионы $[\text{IO}_4]^-$, $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{CO}_3]^{2-}$.

Кристаллические FeS_2 , CuS , PCl_5 , PBr_5 вопреки их эмпирическим формулам относятся к комплексным соединениям, так как координационные сферы в их кристаллических формах существуют как самостоятельные узлы: $\text{Fe}[\text{S}_2]$, $\text{Cu}_2[\text{CuS}_3]$, $[\text{PCl}_4][\text{PCl}_6]$, $[\text{PBr}_4]\text{Br}$.

Координация в кристаллах

Понятие о координации оказалось исключительно важным для понимания строения кристаллов. Наиболее важным из параметров, характеризующих строение кристаллической решетки, является координационное

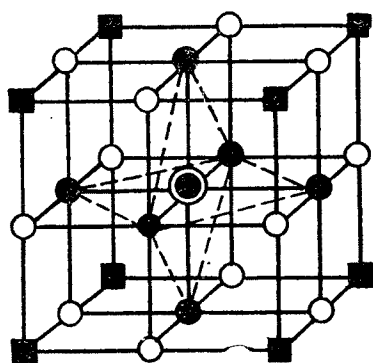


Рис. 11. Координационные сферы в решетке каменной соли:

○ — центр; ● — первая координационная сфера; ○ — вторая; ■ — третья.

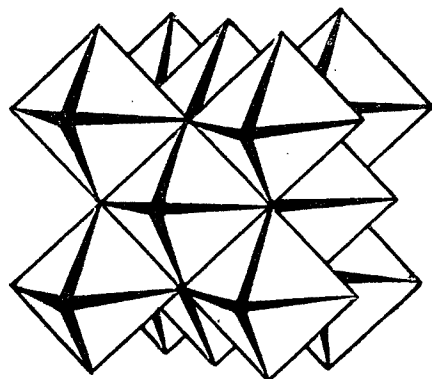


Рис. 12. Структура галенита.

число, под которым понимают число ближайших соседей атома или иона. Для кристаллов характерны координационные числа 2, 3, 4, 6, 8, 12, причем последние два встречаются значительно чаще, чем в обычных комплексных ионах. Раньше различали кристаллографические и аналитические координационные числа. Так, в хлориде натрия кристаллографическое координационное число Na^+ равно 6 (число «соседей», с которыми связан данный ион), а аналитическое, выводимое из формулы NaCl , — единице. Известно, что число соседних атомов, например у иона O^{2-} в различных кристаллах, изменяется в широких пределах: три иона Ti^{4+} в TiO_2 , четыре иона Th^{4+} в ThO_2 , шесть ионов Mg^{2+} в MgO и восемь ионов K^+ в K_2O .

И для кристалла важное значение имеет понятие о координационной сфере, образованной простыми ионами, молекулами или сложными комплексными ионами, ведущими себя как одно целое. В структурах некоторых веществ различают не одну, а несколько координационных сфер, как например, у солей и веществ с солеобразной структурой (рис. 11). Стехиометрический состав координационной сферы зависит от способа соединения атомов в пространстве.

Для описания структур комплексных ионов пользуются понятием о координационных полиэдрах, расположенных вокруг положительных ионов. Если через центры тяжести координированных атомов провести плоскости, образующие выпуклую фигуру, то получится многогранник — координационная фигура или координационный полиэдр. Ими могут быть такие высокосимметричные фигуры как пирамиды, тетраэдр, квадрат, октаэдр, призмы, куб и т. д. (рис. 12).

Ионные кристаллы

В кристалле ионного соединения, состоящего из простых ионов A^+ и X^- , каждый ион окружает себя наибольшим числом противоположно заряженных ионов. Так как каждый ион A и X несет единичный заряд, то чтобы кристалл был электрически нейтральным, должно существовать равное количество этих ионов. Поэтому число ионов A вокруг иона X (координационное число X) должно быть равно числу ионов X вокруг любого иона A . При этом расположение ионов X вокруг иона A является пространственно симметричным.

Тип ионной решетки определяется соотношением размеров катионов и анионов. Структура ионного кристалла устойчива, если каждый ион соприкасается только с ионами противоположного знака. При уменьшении размеров центрального иона последний начинает свободно «болтаться» в пространстве между крупными соседними ионами, что создает неустойчивость структуры и может привести к перестройке с изменением координационного числа центрального иона. Нижний предел устойчивости ионной структуры определяется обычно отношением радиусов катиона и аниона. Откройте страницу 143 — в табл. 4 приведены пределы устойчивости для наиболее часто встречаю-

щихся координационных чисел. Не правда ли, между ионными кристаллами и ионными комплексами можно не делать различий?!

Отношение радиусов не единственный фактор, определяющий координационное число.

Кристалл поваренной соли состоит из бесконечного числа группировок NaCl и построен по законам координации (рис. 13, а). В кристалле присутствуют ионы $[\text{NaCl}_6]^{5-}$ и $[\text{ClNa}_6]^{5+}$. Пространственное симметричное октаэдрическое расположение шести хлорид-ионов вокруг каждого иона натрия и, наоборот, шести

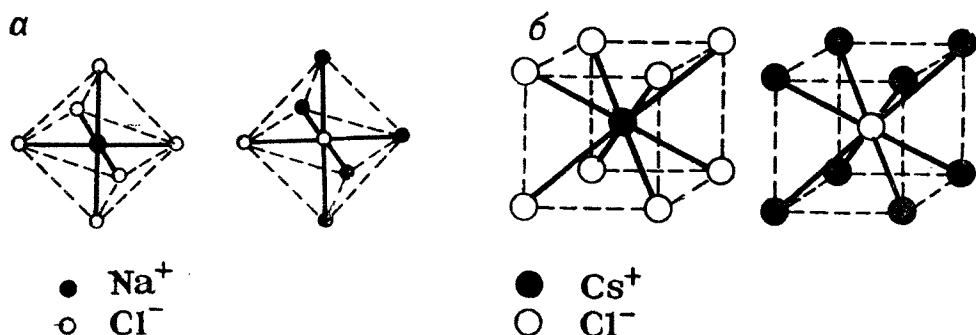


Рис. 13. Взаимная координация ионов в кристаллах NaCl (а) и CsCl (б).

ионов натрия вокруг каждого хлорид-иона прекрасно согласуется с тем фактом, что большинство комплексов с координационным числом шесть имеют октаэдрическую конфигурацию.

В кристалле поваренной соли нет отдельных молекул NaCl , нет пар $\text{Na}-\text{Cl}$. Весь кристалл представляет собой одну гигантскую молекулу.

Галогениды цезия (CsCl , CsBr , CsI) имеют отношение радиусов $r_{\text{K}}/r_{\text{a}} < 0,73$, и для них координационное число ионов равно 8. Каждый ион цезия окружен восемью хлорид-ионами, расположенными в вершинах куба. В свою очередь ионы Cl^- кубически окружены восемью ионами цезия $[\text{Cs}_8\text{Cl}]^{7+}$ (рис. 13, б).

Кристаллы с комплексными ионами

Многие комплексные соединения представляют собой твердые кристаллические вещества. Изменение их агрегатного состояния часто сопровождается глубокими структурными изменениями. Кристаллическая решетка комплекса — это сетка из регулярно

повторяющихся в пространстве и регулярно размещенных узлов, в которых находятся атомы, молекулы или ионы, как простые, так и комплексные.

Размер комплексного иона в кристаллах различных солей исключительно постоянен. Способ упаковки комплексных ионов в кристалле также определяется геометрическими требованиями: их относительным общим размером и, естественно, относительным числом ионов каждого вида. Следовательно, к соеди-

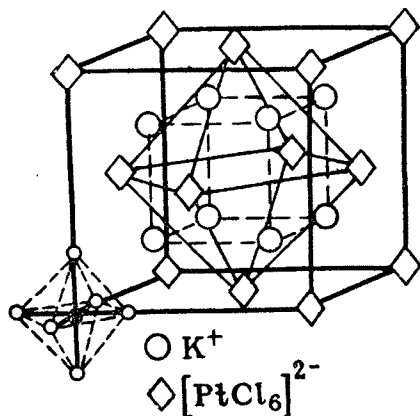


Рис. 14. Кристаллическая решетка $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$.

нениям, содержащим комплексные ионы, как и к простым ионным кристаллам, можно применить критерий отношения радиусов для определения фактически возможных структур.

В кристаллической решетке комплексной соли $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ (рис. 14) комплексные ионы $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ октаэдрической структуры (хлорид-ионы расположены в вершинах правильного октаэдра) находятся в вершинах

и центрах граней куба. Ион $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ является самостоятельной структурной единицей. При растворении этого вещества в воде он сохраняется и в растворе. Так же ведет себя и кристалл $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$.

Большое значение для построения решетки имеет внутренняя структура комплексных ионов.

Некоторые комплексы типа $[\text{AL}_6]\text{X}_2$ например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, кристаллизуются в структуре флюорита. Слегка измененную структуру CsCl имеет комплекс $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SnCl}_6]$.

Теперь мы знаем пространственное расположение атомов в кристаллах многих комплексных соединений. Иногда очень простое, иногда чрезвычайно замысловатое, оно невольно напоминает гармонию и законченность архитектурных шедевров. Внутри кристаллов, как и внутри большого здания, можно иной раз найти обширные «залы», извилистые «переходы», «этажи» и закрученные по спирали «лестницы». И весь

этот интерьер находится в строгом соответствии с фасадом — внешней огранкой кристалла.

Металлы и комплексы

В кристаллах с металлической или ковалентной связью в первой координационной сфере к центральному атому могут присоединяться частицы того же типа.

Структура металлов подчиняется координационным принципам. Например, в кубической объемно-центрированной решетке (рис. 15, а) кристаллизуются щелочные, щелочноземельные металлы, актиноиды,

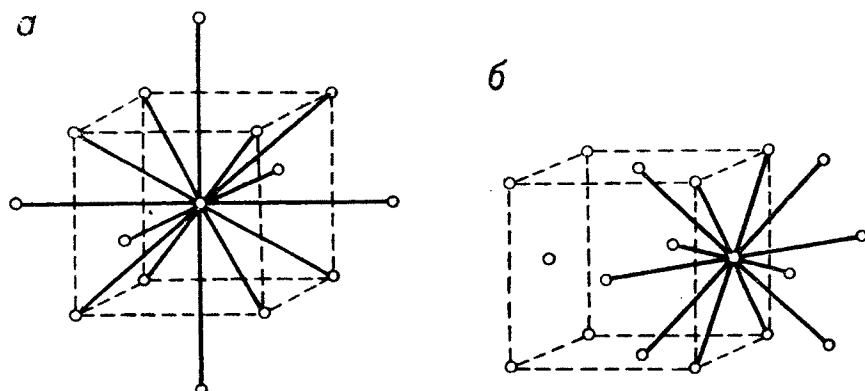


Рис. 15. Кубические структуры:

а — объемноцентрированная; б — гранецентрированная.

хром, молибден, вольфрам и некоторые другие. Атомы металла расположены в вершинах и в центре каждой элементарной ячейки. При этом атом в центре принадлежит полностью этой ячейке, в то время как восемь атомов в ее вершинах принадлежат ей только на $1/8$ часть, поскольку каждый из них в свою очередь связан с семью другими атомами.

В металлической меди каждый атом окружен 12 соседними атомами того же вида, которые отстоят от центрального на расстояние 2,55 Å. Координационным полиэдром здесь является кубооктаэдр. Шесть атомов второй сферы располагаются на расстоянии 3,63 Å, т. е. удалены более чем на 40% по сравнению с атомами первой сферы. Это убедительно свидетельствует в пользу существования координированных групп в металлической решетке меди (рис. 15, б).

Состав сплавов, интерметаллических соединений определяется не валентными соотношениями — например KHg_{12} , KCd_{12} , NaZn_{12} , нитриды (VN , Mo_2N , W_2N ,

CrN), карбиды (Cr_2C_3 , Mn_3C , Fe_3C и др.), бориды (ThB_4 , ThB_6 , PuB_6 , UB_{12}) и т. д. Их можно рассматривать как комплексы, в которых лиганд замещен на простое вещество, металл или неметалл.

Многие сплавы типа латуни, например CuZn , AgZn , AuZn и др., имеют структуру типа CsCl (рис. 8, б). Н. С. Курнаков исследовал «экзотические» сплавы золота с медью. В сплавах CuAu каждый атом золота координационно связан с восемью атомами меди и с четырьмя атомами золота, а каждый атом меди — с четырьмя атомами меди и восемью атомами

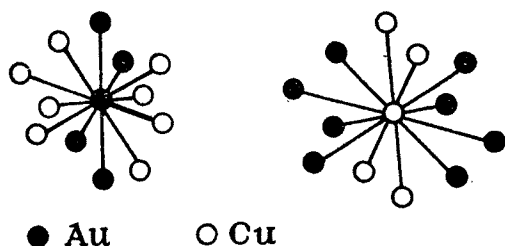


Рис. 16. Ближайшее окружение (координация) атома меди и атома золота в решетке CuAu .

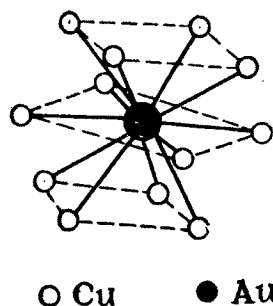


Рис. 17. Координация атомом золота 12 атомов меди в сплаве Cu_3Au .

золота (рис. 16). В соединении Cu_3Au (рис. 17) золото находится в координации с 12 атомами меди, а атомы меди — с четырьмя атомами золота.

В этих интерметаллических соединениях обычные, школьные каноны валентности кажутся нарушенными. В соединении Cu_3Au мы бы сказали, золото — трехвалентно, а медь — одновалентна, а в CuAu — оба металла одновалентны. Но о молекуле CuAu или Cu_3Au , как и в случае NaCl , не может быть и речи. Еще более отступают от канонів валентного штриха Cu_5Zn_8 (латунь), Cu_3Al_4 , Cu_3Sn_8 (бронза), «молекулы» которых изобразить трудно, ибо невозможно их выделить в изолированном виде. Но все эти соединения прекрасно изображаются с помощью координационных связей в пространственной кристаллической решетке.

Многие бинарные соединения переходных металлов (бориды, нитриды, гидриды, карбиды и т. д.), относящиеся к типу бертоллидов, т. е. веществ неопреде-

ленного состава, имеют координационную природу. Например, бориды общей формулы MB_6 имеют структуру типа $CsCl$ с октаэдрами $[B_6]$ вместо ионов Cl^- . Однако октаэдры $[B_6]$ тесно соединены вдоль ребер куба так, что атомы бора составляют трехмерную сетку (каркас) (рис. 18).

Карбиды и нитриды многих металлов можно рассматривать как продукты внедрения атомов углерода

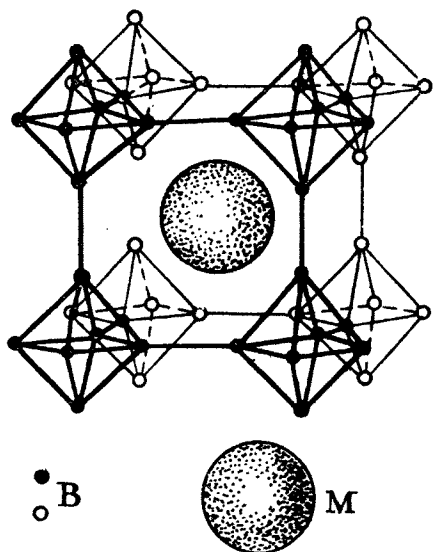


Рис. 18. Структура борида металла.

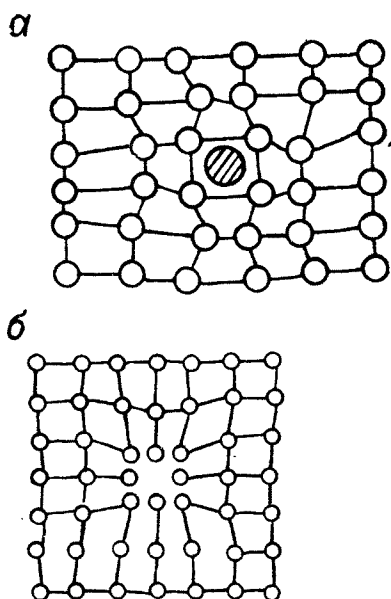


Рис. 19. Искажения решетки кристалла, обусловленные наличием внедренного атома, или электронной дырки (а) и вакансии (б).

и азота в октаэдрические пустоты плотно упакованных структур атомов металла.

Интересным и очень важным видом комплексообразования в твердых телах является возникновение дислокаций или точечных дефектов в кристаллах. В кристаллах возникают нарушения структуры решетки, которые приводят к появлению лишних атомов между узлами или пустот — вакансий (рис. 19). Точечные дефекты обладают донорно-акцепторной активностью и являются причиной возникновения различных ассоциатов, имеющих координационную природу. Например, в кристаллической решетке закиси железа (или вюстита) FeO , имеющей очень высокую

концентрацию катионных вакансий и дырок, возникают комплексные ассоциаты (рис. 20). Внедренный атом становится центром координации вакансий, т. е. частиц или узлов с избытком электронной плотности.

Интересно, что ассоциация создает центры фазового превращения всего кристалла, которые происходят при соответствующих температурных условиях.

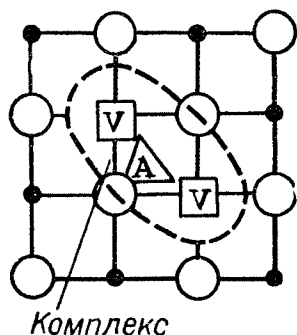


Рис. 20. Образование ассоциата в вюстите:

● — ионы Fe^{2+} ; ○ — ионы O^{2-} ; V — донорные вакансии; А — акцептор.

Поскольку влияние ассоциатов в кристалле распространяется на большой объем, стехиометрические отношения в комплексах оказываются, как правило, не целочисленными. В феррите LiFe_5O_8 , например, при температуре около 750°C в октаэдрических узлах образуются ассоциаты с отношением $\text{Li}:\text{Fe} = 1:3$. Их состав можно передать формулой $\text{Fe}^{3+}[\text{Li}_{0,5}^{+}\text{Fe}_{1,5}^{3+}]\text{O}_4$.

Точечные дефекты и ассоциация в кристаллах играют важную роль в теории твердого тела и объяснении электрических явлений в полупроводниках, проводимости твердых тел, фазовых превращений, оптических свойств, химической связи в кристаллах.

Комплексы в минералах

Многие минералы представляют собой сложные, иногда высокополимерные или агрегированные вещества, координационные по своей природе. И именно их комплексная структура объясняет необычные, порой уникальные свойства (окраска, твердость и т. д.). При помощи координационных представлений рельефнее выявляется химический характер минеральных образований. Мы пользуемся кристаллохимическими формулами, но надо помнить, что они не оттеняют индивидуальных химических свойств элементов, а поэтому в ряде случаев лишены химического смысла. Например, для минерала чкаловита принята формула $\text{Na}_2[\text{BeSi}_2\text{O}_6]$, в которой в квадратные скобки заключен комплексный анион; при такой записи в него попали и бериллий, обладающий основными свойствами, и кремний. Более правильной была бы запись $\text{Na}_2\text{Be}[\text{Si}_2\text{O}_6]$.

Почти все минералы, образующие земную кору (гранит, песок, глина, шпаты и т. д.) относятся к силикатам. Промышленность строительных материалов и керамическая промышленность полностью базируются на силикатах.

Силикаты — это химическая основа минералов, содержащих кремний, кислород, различные металлы и часто воду. Изучение силикатов сыграло важную роль в развитии теории строения химических соединений. Многие силикаты предстают в новом свете, если взглянуть на них с позиций координации.

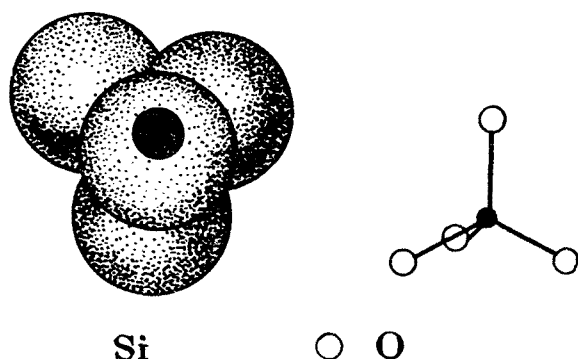


Рис. 21. Кремнекислородный тетраэдр.

Согласно алюмокислотной теории, разработанной В. И. Вернадским и его школой, алюминий и его аналоги играют в силикатах роль кислотного элемента, который вместе с кремнием принимает участие в построении *комплексных алюмокремниевых кислот*. Водород этих кислот может замещаться металлами. В алюмосиликатах существуют комплексные ионы $[\text{AlO}_4]^{5-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$, способные замещать друг друга. Эти ионы имеют тетраэдрическое строение: в центре располагаются ионы Al^{3+} и Si^{4+} , а в вершинах — ионы кислорода.

Наиболее характерным структурным элементом силикатов при обычных давлениях является кремнекислородный тетраэдр. В центре его находится атом кремния, а в вершинах — атомы кислорода ($r_{\text{Si-O}} = 1,62 \div 1,66 \text{ \AA}$; $r_{\text{O-O}} = 2,65 \text{ \AA}$) (рис. 21).

Группы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в силикатах могут находиться в виде изолированных тетраэдров. Такие структуры характерны для ортосиликатов: оливин $(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$ — оливково-зеленого цвета (особенно ценится

его разновидность хризолит — прозрачный, золотисто-зеленый драгоценный камень); топаз $\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})_2[\text{SiO}_4]$, прозрачные модификации которого относятся к драгоценным камням (особенно красивы розовые, голубые и темно-желтые топазы); циркон $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$, прозрачные, красиво окрашенные разновидности которого (гиацинт, старлит и др.) высоко ценятся в ювелирном деле; минералы группы граната общей формулы $\text{M}_3^{2+}\text{Me}_2^{3+}[\text{SiO}_4]_3$, где M^{2+} — Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} ; Me^{3+} — Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} .

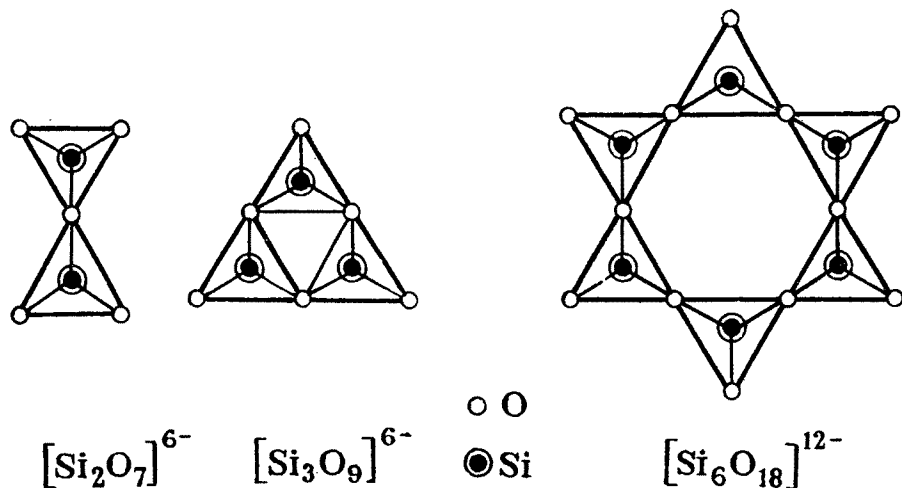


Рис. 22. Типы отдельных групп кремнекислородных тетраэдров.

Гораздо чаще кремнекислородные тетраэдры объединяются через атомы кислорода, обобщая свои вершины с образованием конечных или бесконечных группировок. Кремнекислородный мотив может быть чрезвычайно разнообразным. Тетраэдры через один атом кислорода соединяются вершинами в более сложные замкнутые группы (рис. 22). Кремнекислородные группы соединяются между собой в структуру кристаллов ионами металлов. Например, берилл, составляющий основу целой группы драгоценных камней (изумруд, аквамарин и др.), представляет собой силикат алюминия и бериллия состава $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$.

Если тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ соединяются всеми четырьмя вершинами, то образуются трехмерные каркасные силикаты: кремнезем SiO_2 , полевые шпаты $(\text{K}, \text{Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. В них не только атомы кремния

координируют кислород, но иногда и атомы бора, алюминия, бериллия, заменяющие кремний в структурах его кислородных соединений. Так, в кристаллах нефелина кремнекислородные тетраэдры сосуществуют с алюмокислородными $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Обобщая свои вершины, тетраэдры обоих типов совместно образуют трехмерный каркас, в пустотах которого находятся ионы натрия. Этот каркасный минерал — типичный комплекс $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$.

В группе каркасных минералов большой интерес представляют цеолиты («вскипающие камни»). Эти структуры содержат очень крупные «рыхлые» каркасы $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2]^{x-}$, в каналах и полостях которых обычно располагаются ионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также молекулы воды. Слабо удерживаемые в цеолите частицы могут заменяться другими при помещении цеолитов в соответствующие растворы. На этом основано их применение для умягчения воды. Обезвоженные цеолиты способны поглощать воду или другие вещества, молекулы которых по размерам отвечают сечению каналов цеолита. В связи с этим они известны в технике как «молекулярные сита».

Многими разновидностями полевого шпата люди издревле украшают себя и свои сооружения. Это лунный камень, переливающийся голубоватыми тонами цвета лунного сияния, солнечный камень, сверкающий как металл, лабрадоры, амазонит, лазурит.

Драгоценные и цветные камни

Большинство драгоценных камней по химическому строению относится к классу силикатов, мы говорили о них в предыдущем разделе. Много других ценных камней относится к группе минералов, называемых шпинелями, химический состав которых можно выразить общей формулой $\text{M}^{2+}[\text{Me}^{3+}_2\text{O}_4]$, где $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Be}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$, а $\text{Me}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$. Структура шпинели очень сложная: ионы двухвалентных металлов находятся в тетраэдрическом окружении ионов кислорода, а ионы трехвалентных металлов — в октаэдрическом. В природе встречаются шпинели самого разного цвета: красного, розового, зеленого, синего, фиолетового. Например, александрит — изумрудно-зеленая шпинель состава

$\text{Be}[\text{Al}_2\text{O}_4]$. Этот камень прославился особым свойством менять цвет: при искусственном освещении он из темно-зеленого превращается в фиолетово-красный, и о нем Н. С. Лесков сказал: «У александрита утро зелёное, а вечер красный». К этому же семейству относится хризоберилл, имеющий окраску от золотисто-желтого до зеленовато-желтого.

Небесно-голубая бирюза имеет состав $\text{CuAl}_6(\text{OH})_8 \cdot [\text{PO}_4]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ее структура представлена каркасом из тетраэдров $[\text{PO}_4]^{3-}$ и октаэдров $[\text{AlO}_6]^{9-}$, связанных

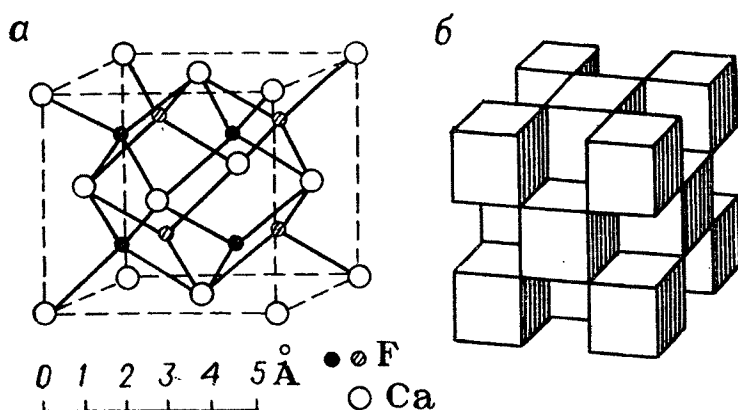


Рис. 23. Структура флюорита:
а — разрешенная модель; б — в виде кубов.

между собой общими вершинами. В полостях этого каркаса располагаются октаэдры $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

По богатству цветовой гаммы не знают себе равных среди драгоценных минералов турмалины, относящиеся к классу боросиликатов, общей формулы $M\text{Me}_2[\text{Si}_6\text{Al}_3\text{B}_3(\text{O}, \text{OH})_{30}]$, где $M = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}$, а $\text{Me} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$.

В малахите состава $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{OH})_2][\text{CO}_3]$ ионы меди находятся в деформированной октаэдричной координации и представлены двумя видами. Это ценный поделочный камень. Уральским малахитом облицованы внутренние помещения Исаакиевского собора в Ленинграде.

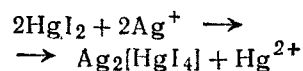
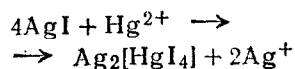
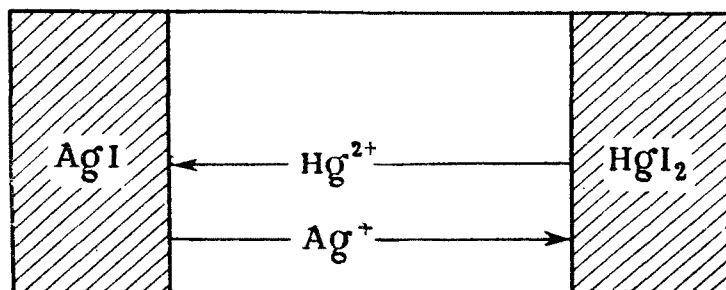
Флюорит состава CaF_2 , несмотря на простую аналитическую формулу, имеет сложную координационную кристаллическую структуру, типичную для многих солей. Чтобы уяснить, как построена его элементарная ячейка (рис. 23), надо представить себе куб,

разделенный на восемь равных кубов. В вершинах большого куба и в центре каждой его грани разместились ионы Ca^{2+} , а в центрах малых кубов — ионы F^- . В элементарной ячейке каждый ион кальция окружен восемью ионами фтора, а каждый ион фтора — четырьмя ионами кальция.

Природа щедро одарила флюорит: немного найдется минералов с такой богатой палитрой красок и оттенков и с такой великолепной гаммой цветного свечения, возникающего при действии всех видов энергии — даже механической и тепловой. Совершенно чистый флюорит прозрачен и бесцветен. Обычно он имеет яркую фиолетовую или зеленую окраску, встречается и других цветов: желтый, пурпурный, белый, розовый, красный и др.

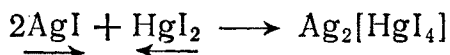
Топохимические реакции Комплексы способны участвовать в реакциях обмена, возникать и исчезать в твердой фазе в отсутствие растворителя и искусственного перемешивания.

В последнее время успешно изучались реакции между твердыми веществами, так называемые *топохимические реакции*. Ряд этих реакций протекает либо через стадию комплексообразования, либо с конечным образованием комплексных соединений. Примером такого взаимодействия в твердой фазе является реакция образования $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$:



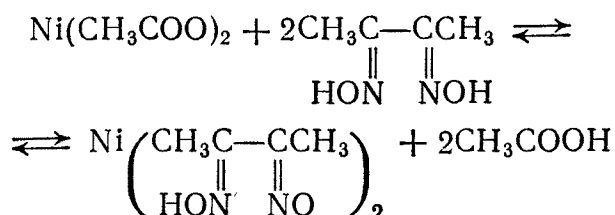
Особенностью топохимических реакций является локализация процесса в пределах реакционной зоны между исходными и полученными твердыми веществами. Чтобы реакция в твердой фазе привела к

образованию твердого продукта, должна иметь место диффузия через твердое тело, так что один или оба реагента должны перемещаться через слой продукта и между ними должен сохраняться контакт:

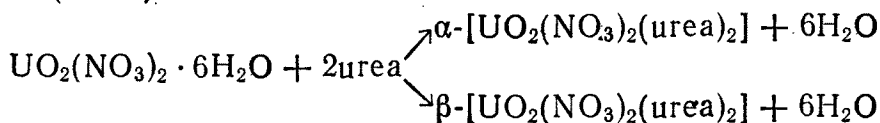


А так как ионы Ag^+ и Hg^{2+} перемещаются в противоположных направлениях, то нет нужды в переносе электронов.

Еще Л. А. Чугаев предложил такой демонстрационный опыт. Если кристаллический уксусноокислый никель сильно растирать в ступке с диметилглиоксимом, то вся масса окрашивается в ярко-красный цвет, и появляется резкий запах уксусной кислоты:



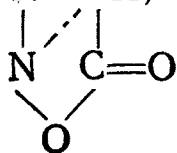
Когда при взаимодействии в твердом состоянии стехиометрических количеств нитрата уранила и мочевины (urea)



реакция выполнялась в сухом боксе, получалась α -форма комплекса уранила с мочевиной. β -Форма возникала, если вода удалялась под уменьшенным давлением. Смеси изомеров никогда не образовывались. При изменении соотношений исходных веществ были получены комплексы, в которых отношение UO_2^{2+} : urea было от 1:2 до 1:5.

Можно привести и другие примеры топохимических реакций, приводящих к образованию комплексных соединений:

— взаимодействие TiCl_4 , SbCl_5 , AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 с сидноном $\text{R}-\text{N}-\text{CH}$;



— взаимодействие сульфата меди с бензоинноксимом (при 150 °С) с образованием зеленого комплекса;
— взаимодействие $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с мочевиной, тиомочевиной, ацетамидом с образованием комплексов, в которых отношение $\text{M}:\text{L}$ может меняться от 1:1 до 1:6.

Синтез комплексов путем взаимодействия в твердом состоянии происходит в ряде случаев быстрее и полнее, чем в растворе, где образуются только наиболее устойчивые формы. Этот способ может применяться также для синтеза комплексных соединений со смешанными лигандами, которые плохо выделяются из растворов.

НА ПОВЕРХНОСТИ

Двуликий Янус В самом начале семидесятых годов появился новый раздел химии комплексных соединений — координационная химия поверхности. Оказалось, что кристаллические решетки металлов, графита могут быть источником координационных центров или лигандов, за счет которых идет образование комплексов на поверхности. Свойства поверхности, природа физико-химических процессов, протекающих на ней, роль внешних факторов до сих пор еще не раскрыта. Научиться управлять хемосорбционными и каталитическими свойствами поверхности — одна из первостепенных задач науки и промышленности. Поверхность, являясь границей между двумя фазами, представляет в то же время, границу между двумя науками. Это двуликий Янус с лицами, обращенными в противоположные стороны — к химии и к физике. Здесь, выражаясь словами Ломоносова, «физика и химия так переплетаются между собой, что одна без другой быть не может». Для изучения механизма процессов, протекающих на поверхности, важное значение имеют координационные представления.

Соединения графита

Хорошо известно, что в графите атомы углерода располагаются слоями, образуя шестиугольную сетку. Расстояние $\text{C}-\text{C}$ в слое составляет 1,41 Å, что близко к длине связи в ароматических углеводородах. Расстояние

между слоями в графите составляет $3,35\text{\AA}$. На таком расстоянии возможно только слабое вандерваальсово взаимодействие. Такое различие в характере связей между слоями и внутри слоя предопределяет многие физические свойства графита (анизотропию магнитных и электрических свойств, смазывающую способность) и химические свойства (способность образовывать соединения на поверхности и слоистые соединения).

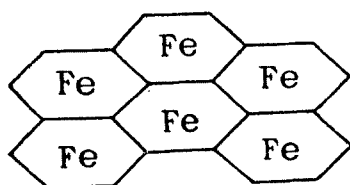
Слоистые соединения графита представляют собой продукты внедрения различных веществ в межслоевые пространства графита*. В настоящее время описаны такие соединения графита со щелочными металлами, галогенами, хлоридами металлов. Особый интерес представляют соединения с хлоридами общего вида $(C_n)(MCl_m)$. Эти соединения получают при нагревании в запаянной ампуле смеси графита с летучими хлоридами металлов ($FeCl_3$, $MoCl_5$, WCl_6) или их смесями. Для получения соединений графита с нелетучими хлоридами металлов подвергали хлорированию смесь графита с металлом. Различное поглощение хлоридов металлов графитом стало основой их разделения (например, хлоридов редкоземельных металлов).

Свойства полученных соединений графита очень разнообразны. Например, соединения алюминия, галлия чувствительны к воде и разлагаются ею, а соединения индия, железа — устойчивы. Предполагается, что связь в этих соединениях ионная. Однако, если рассматривать графит как предельный член ряда ароматических углеводородов, то можно ожидать образования особого типа соединений — комплексов графита с переходными металлами, в которых углеродная сетка графита играла бы роль ароматического лиганда.

С целью синтеза таких соединений М. Е. Вольпин и его ученики восстанавливали сложные соединения графита с хлоридами металлов водородом, ароматическими анион-радикалами, натрием в жидком аммиа-

* Подробнее о соединениях внедрения см. брошюру той же серии: И. Н. Семенов, К. В. Овчинников, «Неожиданные» неорганические соединения, Л., «Химия», 1972, стр. 65.

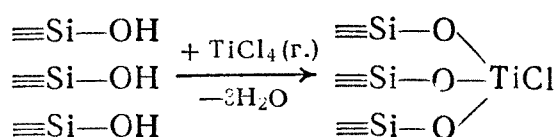
ке, алюмогидридом и боргидридом натрия. В ряде случаев удалось получить новые химические соединения. Так, при действии сильных восстановителей (натрий — нафталин, литий — дифенил) соли железа в слоистых соединениях графита восстанавливались до $\text{Fe}(\text{O})$, причем часть железа оставалась связанной в π -комплексах с графитом. Действие этих же восстановителей на соответствующие слоистые соединения графита с CoCl_2 , NiCl_2 , MnCl_2 , CuCl_2 приводит к восстановлению солей до металла без выхода их из графита. Показано, что часть атомов металла в этих соединениях образует комплексы с углеродными сетками графита. Так, связь между кобальтом и углеродной сеткой графита — этим своеобразным лигандом — осуществляется по типу обычных органических (олефиновых или аллильных) комплексов. А соединения молибдена построены по типу диареновых комплексов переходных металлов (сэндвичструктура). Графит в этом случае ведет себя как полидентатный ароматический лиганд:



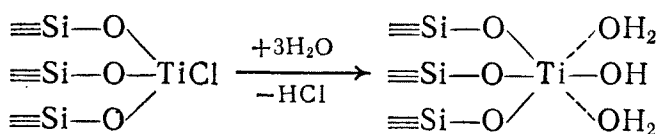
Учитывая своеобразное строение соединений графита с переходными металлами, можно ожидать у них интересных каталитических свойств. Действительно, соединения никеля и кобальта являются селективными катализаторами в реакциях газофазного дегидрирования спиртов, разложения муравьиной кислоты, циклогексана и окисления кумола.

Роль лиганда может играть и гидратированная поверхность кремнезема. Так, взаимодействие с ней хлорида титана происходит по следующей схеме:

**Кремнезем
как лиганд**



Гидролиз этого соединения приводит к образованию поверхностного комплекса титана (IV):



Аналогичные комплексы образуются в процессах ионного обмена на специальных органических смолах.

Комплексы на поверхности металлов

Заметив, что никелевая аппаратура корродируется горячими газами, содержащими окись углерода, Монд и его сотрудники еще в 1890 г. изучили действие окиси углерода на никель при различных условиях. Они получили бесцветную жидкость с резким

запахом состава $\text{Ni}(\text{CO})_4$, положив начало химии карбонильных соединений металлов.

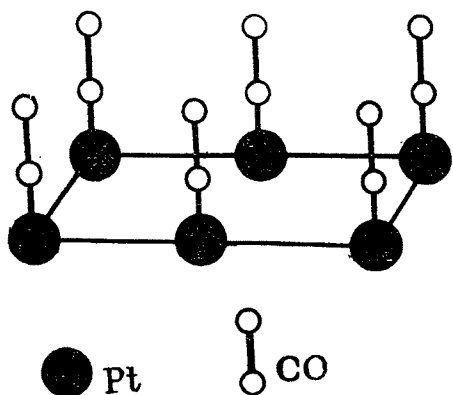


Рис. 24. Структурная группировка хемосорбированной окиси углерода на платиновой поверхности.

Недавно было показано, что металлическая платина взаимодействует с окисью углерода. Методом рентгеновской спектроскопии было обнаружено, что в процессе хемосорбции электронная плотность смещается от металла к карбонильному лиганду, подобно тому, как это происходит при образовании карбониллов металла.

Таким образом, было доказано взаимодействие лиганда с поверхностью металла, играющей роль координационных центров. На рис. 24 показана структурная группировка окиси углерода, хемосорбированной платиновой поверхностью.

Аналогично образуются комплексы платины с алкилами и ароматическими молекулами.

Поверхностные координационные соединения часто возникают в процессах гетерогенного катализа. Так, при каталитическом циклоаминировании моноэтанол-амин в пиперазин в присутствии катализатора $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образуются поверхностные координационные соединения кобальта с аминами.

На поверхности никеля, палладия, платины молекулярный азот N_2 образует комплексы с линейной конфигурацией: $M-N\equiv N$. Канадские химики обнаружили взаимодействие аммиака с поверхностью вольфрама. Образующиеся на поверхности комплексы подчиняются необычной стехиометрии: комплекс вольфрама с аммиаком описывается формулой $[W_2^sNH_3]$, где s — начальная буква английского слова *surface* (поверхность).

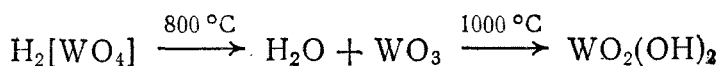
Координационная химия поверхности — еще очень молодая, но интенсивно развивающаяся область науки. В ближайшем будущем здесь можно ожидать новых интересных открытий.

В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

**Не всегда
распадаются** Вследствие относительно малой изученности парообразного состояния укоренилось представление о паре, как о среде, бедной соединениями. Считалось, что переходя в пар при высоких температурах, сложные соединения разрушаются и упрощаются. Однако исследования последних двух десятилетий показали, что и при высоких температурах многие соединения достаточно устойчивы в паре.

Наиболее изучено парообразное состояние простых бинарных веществ (окислов, галогенидов, сульфидов, карбидов и т. д.). Но установлено существование в паре и более сложных соединений, в том числе комплексных. Иногда, испаряясь, соединения даже стабилизируются. Парообразный $RuCl_4$ вполне устойчив при высоких температурах, а твердый существует лишь ниже $-30^\circ C$ в «замороженном» состоянии, и выше этой температуры необратимо распадается на $RuCl_3$ и Cl_2 .

Известны и другие случаи, когда соединение в конденсированном состоянии выше некоторой температуры полностью диссоциирует, а при более высоких температурах вновь образуется, но уже в паровой фазе. При этом природа соединений в паре несколько иная, чем у аналогичных форм в конденсированном состоянии. Например:



Молекула $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ почти в три раза прочнее твердой H_2WO_4 .

Хорошо изучены в паровой фазе галогениды металлов: простые, димерные (Al_2Cl_6), тримерные (Li_3F_3) и даже гексамерные (например, Cu_6Cl_6). В паровой фазе хлорида хрома (II) наряду с мономерами CrCl_2 существуют димеры Cr_2Cl_4 и тримеры Cr_3Cl_6 . При температурах порядка 1000°C и выше в паре обнаружены и комплексные соединения типа двойных солей: $\text{Na}[\text{AlF}_4]$; $\text{K}[\text{AlCl}_4]$; $\text{Li}[\text{ZrF}_5]$; $\text{Na}[\text{V}_2\text{F}_7]$.

Электроннографическое изучение структуры некоторых из этих комплексных молекул показало, что такие их структурные фрагменты, как $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{AlF}_4]^-$, $[\text{YCl}_4]^-$, $[\text{InCl}_4]^-$, обладают конфигурацией правильного тетраэдра, а фрагменты типа $[\text{BeF}_3]^-$ — правильного треугольника. Атомы щелочных металлов располагаются на перпендикуляре к одному из ребер тетраэдра или треугольника.

В газовой фазе получены комплексные соединения типа $\text{MCl}_x \cdot \text{POCl}_3$, где $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta}$. Они вполне устойчивы, их содержание в газовой фазе составляет до 90% по объему. Аналогичные соединения получены с POBr_3 .

Аммиакат алюминия состава $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ обнаружен в газовой фазе, но быстро разрушается в твердой.

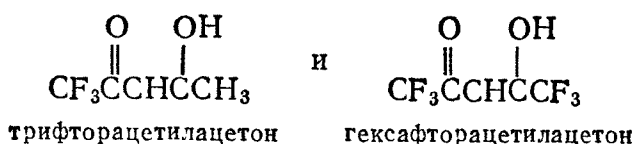
Летучие хелаты Особую устойчивость и разнообразие форм комплексных соединений в газовой фазе проявляют хелаты металлов. Наиболее интересны среди них комплексы, имеющие в качестве лигандов β -дикетоны. Эти хелаты хорошо растворимы, летучи и термически устойчивы, т. е. удовлетворяют требованиям газовой хроматографии. Применение газовой хроматографии к таким хелатам позволяет легко разделить многие металлы.

Ацетилацетон (асас) — простейший представитель β -дикетонов, которые в енольной форме образуют устойчивые шестичленные циклы с атомами металлов. Ацетилацетонаты бериллия и алюминия можно нагреть до температуры более высокой, чем та, при которой начинает разлагаться сам ацетилацетон.

Метод газовой хроматографии успешно применяется для разделения ацетилацетонатов бериллия

($t_{\text{кип}} = 270^\circ\text{C}$), алюминия ($t_{\text{кип}} = 314^\circ\text{C}$) и хрома ($t_{\text{кип}} = 340^\circ\text{C}$) (рис. 25).

Очень прочные в газовой фазе комплексные соединения образуют фторзамещенные β -дикетоны, например:



Можно предположить, что присутствие на периферии комплексов электроотрицательных атомов фтора нарушает плотную упаковку кристаллической решетки и тем самым может способствовать большей летучести. Некоторые из хелатов гексафторацетилацетонатов, например хелаты хрома (III), родия (III), железа (III), алюминия (III) настолько летучи, что их легко разделить перегонкой.

Замечательная стабильность гексафторацетилацетоната хрома (III) заслуживает специального упоминания. Комплекс устойчив в атмосфере азота вплоть до 375°C . Он не обнаруживает тенденции к восстановлению или разложению в газовой фазе, легко перегоняется с водяным паром и отгоняется без изменений из кипящей царской водки или концентрированной серной кислоты!

Известны и другие летучие хелаты. Например, комплексы многих металлов с 8-оксихинолином возгоняются в вакууме в интервале температур $250\text{--}500^\circ\text{C}$.

Уникальные свойства летучих хелатов могут быть использованы для очистки веществ от примесей.

В отличие от твердых или растворенных, комплексы в газовой фазе исследованы еще очень мало. Так же как и для комплексов на поверхности, здесь ожидаются важные для практики открытия.

Очень интересным случаем комплексообразования в газовой фазе, по-видимому, является шаровая

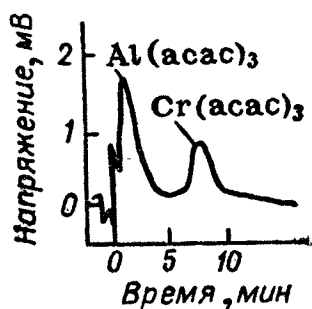


Рис. 25. Разделение ацетилацетонатов алюминия (III) и хрома (III).

Новое о шаровой молнии

молния. Как недавно сообщалось, шаровая молния может быть создана как сгусток ионизованных молекул и электронов. Поскольку она образуется при разряде обычной молнии во влажном воздухе, молекулы воды, имеющие большой дипольный момент, быстро притягиваются к положительным и отрицательным ионам, образуя вокруг них плотные защитные оболочки, совершенно идентичные обычным сольватным. Именно эти оболочки и не дают ионам рекомбинировать — соединяться в нейтральные молекулы. Однако если температура плазмы быстро поднимается выше 10 000 К (например, когда шаровая молния попадает в закрытое помещение), то равновесие в такой системе нарушается. Развивающаяся неустойчивость приводит к еще более быстрому росту температуры и к цепной реакции разрушения сольватных оболочек, то есть к взрыву. При таком взрыве выделяется около 100 000 джоулей — такова энергия, заключенная в шаровой молнии. Теория «сольватных оболочек» объясняет и многие другие свойства шаровой молнии. Хотя теория еще не подтверждена экспериментально, «координационное» объяснение этой загадки природы, возможно, окажется новым триумфом комплексных представлений в новых разделах знания.

Из фазы в фазу Межмолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие во многих случаях обуславливает переход вещества из газового состояния в жидкое или твердое. Например, в газовом состоянии дифторид бериллия находится в виде простых линейных молекул BeF_2 . Поскольку в этой молекуле атом бериллия имеет свободные валентные орбитали, а атом фтора — неразделенные электронные пары, между молекулами BeF_2 возможно донорно-акцепторное взаимодействие. Эта возможность реализуется при понижении температуры, при этом молекулы BeF_2 ассоциируются с образованием $(\text{BeF}_2)_n$.

В РАСТВОРАХ

Одним из самых интересных свойств комплексов является способность возникать и существовать в растворах. Вернер особо отметил это свойство при описании комплексов.

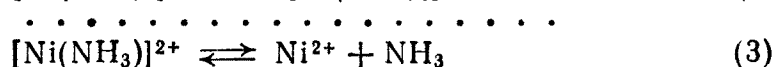
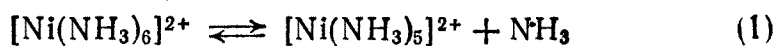
Существование комплексов в растворах зависит от их прочности и взаимодействия с растворителями. Наблюдения за поведением комплексов в растворах служат источником важнейшей информации о составе, прочности, реакционной способности и других свойствах координационных соединений.

О равновесии Комплексные соединения, подобно всем электролитам, подвергаются диссоциации в водных или неводных растворах. В конечном итоге устанавливается равновесие, которое характеризуется количественно.

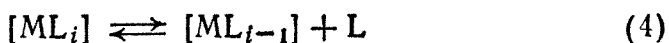
Комплексное соединение общего вида $[ML_n]X_m$ диссоциирует в растворе на комплексные ионы $[ML_n]^{m+}$ и ионы внешней сферы mX^- , если таковые имеются.

Этот вид диссоциации соответствует свойствам сильного электролита. Сам комплексный ион $[ML_n]^{m+}$ также способен диссоциировать — уже как слабый электролит. В зависимости от устойчивости комплекса такая диссоциация будет глубокой или слабой, и всегда протекает ступенчато. Этот принцип обосновал датский химик Я. Бьеррум. Его теория ступенчатой диссоциации комплексных соединений поставила химию комплексных соединений на прочную количественную базу.

Согласно теории, комплексные соединения последовательно теряют лиганды под действием растворителя. Например, гексаммин никеля (II) в ходе диссоциации образует последовательный ряд равновесий:



В общем виде:



(Молекулы растворителя, замещающие молекулы лигандов, обычно не записывают. Для простоты также опускают и заряды.)

Доля ступенчатых равновесий различна в суммарном процессе и также последовательно зависит от статистических факторов. Количественно каждое

ступенчатое равновесие и участвующий в нем комплекс характеризуются константами равновесия k_i и обратными им величинами — константами устойчивости κ_i :

$$k_i = \frac{[ML_{i-1}][L]}{[ML_i]} = \frac{1}{\kappa_i}; \quad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

Здесь κ_i — последовательные (ступенчатые) константы устойчивости, а β_n — общие константы устойчивости.

Эти константы характеризуют термодинамическую прочность комплексных частиц, взаимное соотношение комплексных и свободных частиц, находящихся в растворе в условиях определения величин κ_i или β_n .

**Статистика,
вероятность
и ступени
образования**

Бьеррум доказал теоретически, что при условии выполнения закона действия масс константы устойчивости должны соответствовать статистическим вероятностям образования комплексов, и ввел понятия о максимальном и характеристическом координационных числах.

Посмотрим, какие значения принимают константы устойчивости аммина кадмия (II) при температуре растворов 30 °C и 0,5 н. концентрации электролитов:

Комплексный ион	κ_i	β_i	κ_{i+1}/κ_i	
			экспер.	теор.
$[Cd(NH_3)]^{2+}$	$0,45 \cdot 10^3$	$0,45 \cdot 10^3$	—	—
$[Cd(NH_3)_2]^{2+}$	$1,26 \cdot 10^2$	$5,6 \cdot 10^4$	0,28	0,417
$[Cd(NH_3)_3]^{2+}$	$2,76 \cdot 10$	$1,55 \cdot 10^6$	0,22	0,533
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$0,85 \cdot 10$	$1,32 \cdot 10^7$	0,31	0,562
$[Cd(NH_3)_5]^{2+}$	0,48	$6,25 \cdot 10^6$	0,056	0,533
$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$	0,028	$1,33 \cdot 10^5$	0,058	0,417

Очевидно, «прочность» последовательных комплексов снижается при замещении молекул воды на аммиак во внутренней сфере иона кадмия (II). Две последние графы показывают, что до тетракоординированного комплекса последовательные константы устойчивости закономерно уменьшаются. Теоретически образование, например, комплексного иона $[Cd(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ при замещении воды на аммиак менее вероятно, чем образование $[Cd(NH_3)(H_2O)_5]^{2+}$. В первом случае переход от $[Cd(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$ к $[Cd(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ пропорционален вероятности $3(H_2O)/4(NH_3) = 0,75$, а во втором — переход от $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ к $[Cd(NH_3)(H_2O)_5]^{2+}$ пропорционален

$6/1 = 6$. Отношение вероятностей соответствует теоретическим отношениям ступенчатых констант устойчивости. Однако эксперимент не дает точного совпадения, и это указывает на влияние других факторов.

Пятая и шестая молекулы аммиака, как показывает эксперимент, координируется к кадмию (II)¹ очень слабо. Константы устойчивости пента- и гексамминов значительно меньше остальных, отношения ступенчатых констант k_{i+1}/k_i и β_n/β_{n-1} сильно отличаются от теоретических. Таким образом, ион Cd^{2+} обладает двумя координационными числами — 4 и 6. Первое относится к прочным тетракоординированным комплексам и было названо Бьеррумом *характеристическим*, второе — характеризует полное комплексообразование и называется *максимальным*.

**Информация,
заключенная
в константах**

Теория ступенчатого комплексообразования оказалась очень плодотворной. С помощью констант устойчивости устанавливают относительную роль лигандов и металлов в комплексообразовании. Например, объяснить преобладающий характер связи в рядах однотипных комплексов удалось путем изучения равновесий. Константы устойчивости ионов щелочных и щелочноземельных металлов, металлов первого ряда переходных элементов, лантаноидов и актиноидов с галогенидными лигандами уменьшаются в ряду F^- , Cl^- , Br^- , I^- по мере увеличения радиуса ионов-лигандов. С другой стороны, ионы более электроотрицательных элементов: Pt, Au, Hg, Pb, Tl и других — образуют комплексы, константы устойчивости которых увеличиваются по ряду от F^- к I^- . Это было объяснено преобладанием ковалентной составляющей связи.

Зная k_i и β_n , можно рассчитать равновесные концентрации всех компонентов реакции с участием комплексов и сделать выводы о реакционной способности соединений в различных условиях, об аналитических возможностях комплексов, об осаждении или растворении соединений в химических процессах и многие другие. На практике подобные расчеты очень широко применяются. Например, очистка воды для тепловых машин производится комплексоном III — натриевой солью ЭДТА, которая связывает в прочные комплексы загрязняющие воду катионы щелочноземельных

металлов, главным образом кальций. Константы устойчивости позволяют заранее рассчитать степень такого связывания, а значит и количество необходимого реагента.

Однако пропорциональности между константами устойчивости и энергией связи в комплексах не наблюдается.

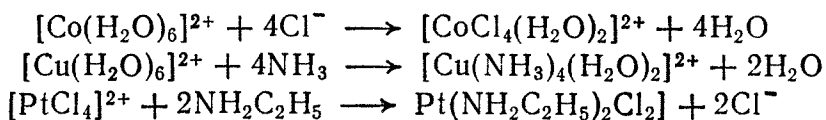
Значение энергии связи $M-L$, определяемое для газообразных ионов, не учитывает множества побочных мешающих сравнению величин. Главные из них — это величины, характеризующие процессы с участием растворителя.

Константы устойчивости характеризуют термодинамическую прочность комплексов, которую не следует смешивать с кинетической прочностью. Первая относится к равновесиям и характеризует энергетическую сторону процессов, а вторая показывает, насколько быстро образуются соединения и устанавливаются равновесия. Несколько подробнее мы изложим эти вопросы в главах шестой и седьмой.

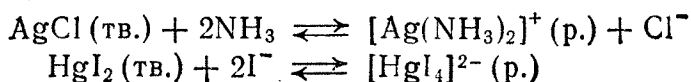
Все известные и наиболее точные величины констант для комплексов собраны в специальные таблицы. В двух вышедших пока изданиях представлено около трех тысяч постоянных.

Константы устойчивости, определенные для единых стандартных условий, унифицируют наши знания о соединениях, позволяют ориентироваться среди бесконечного числа комплексов.

Реакции в растворах В растворах комплексные соединения вступают в реакции взаимного обмена с растворителем и между собой. С помощью таких реакций синтезируются многочисленные новые соединения. Вот реакции синтеза, записанные в ионном виде:

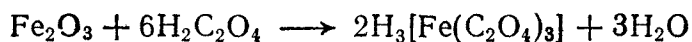


Реакции могут протекать и гетерогенно. Тогда комплексообразование сопровождается растворением малорастворимого соединения:

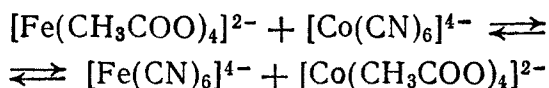


Иодид ртути изменяет свою окраску и из красного нерастворимого соединения переходит в бесцветный и хорошо растворимый тетраиодид-ион.

Хорошо известна реакция гетерогенного комплексообразования с растворением осадка при удалении ржавых пятен с ткани. Щавелевая кислота связывает железо (III) в комплекс и переводит его в раствор:



Реакции обмена протекают также между комплексами, если новые продукты окажутся более прочными:



Внешнесферные ионы не играют существенной роли в реакциях внутрисферного обмена. Если же сочетание комплексных и внешнесферных ионов может дать нерастворимую соль, то соответствующий комплекс появляется в осадке. Этим пользуются для отделения комплексов от других соединений. Интересно, что растворимость комплексов зависит от соотношения радиусов комплексного и внешнесферного ионов. Если это соотношение $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}$ находится в пределах 0,7—1,2, то комплекс обычно плохо растворяется. Иными словами, чтобы комплекс был нерастворим, размеры составляющих его ионов должны быть близкими. Такая закономерность распространяется и на простые соли. Например, KCl, RbCl и другие галогениды калия, рубидия и цезия хорошо растворимы, а KClO₄, RbClO₄ — очень плохо. Радиусы их ионов очень близки. Точно так же [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ в 600 раз более растворим, чем [Co(NH₃)₅NO₂](CrO₄). Совершенно очевидно, что радиусы крупных ионов [Co(NH₃)₅NO₂]²⁺ и CrO₄²⁻ ближе, чем радиусы ионов [Co(NH₃)₅NO₂]²⁺ и Cl⁻.

Это нехитрое правило используется химиками при синтезах комплексов и выделении их из растворов.

Выше уже упоминалось, что серную кислоту, строение которой в начале XIX в. записывали SO₃·H₂O, можно рассматривать как комплексное соединение: сера расположена в центре тетраэдра, построенного из ионов кислорода, а ионы водорода находятся во внешней

**Оксоний,
аммоний и др.**

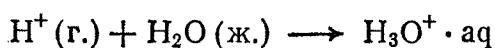
сфере: $\text{H}_2[\text{SO}_4]$. Аналогично можно представить и другие кислоты $\text{H}[\text{NO}_3]$, $\text{H}[\text{ClO}_4]$, $\text{H}[\text{MnO}_4]$ и т. д.

Вода, столь обычное и широко распространенное вещество, в небольшой степени самоионизируется:



Ион водорода в водном растворе существует в виде иона оксония $[\text{H}_3\text{O}]^+$, что можно обосновать следующим образом: малый по размеру протон обладает большой поляризующей способностью и, как следствие этого, может притягивать отрицательно заряженный конец диполя молекулы воды. При этом между ними возникает координационная (донорно-акцепторная) связь с образованием $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})]^+$, т. е. иона $[\text{H}_3\text{O}]^+$.

Теплота реакции



равна примерно 1212 Дж/моль, откуда рассчитанная вероятность существования в водном растворе негидратированного протона равна только $1 : 10^{190}$. Ион оксония очень прочен.

Существование иона $[\text{H}_3\text{O}]^+$ доказано экспериментально: при электролизе раствора бромистого водорода и воды в жидкой двуокиси серы (растворитель) вода перемещалась лишь к катоду, что свидетельствовало о наличии в этом растворе оксониевого соединения $[\text{H}_3\text{O}]\text{Br}$. Ион оксония как таковой встречается и в твердых кристаллических ионных веществах, например в $[\text{H}_3\text{O}]\text{NO}_3$ и $[\text{H}_3\text{O}]\text{ClO}_4$.

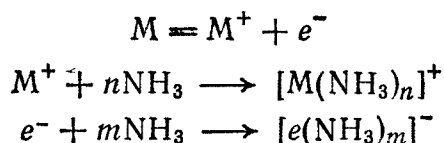
Продолжительность жизни иона $[\text{H}_3\text{O}]^+$ в воде очень мала (10^{-7} с), так как все протоны очень быстро мигрируют от одного атома кислорода к другому.

Известно, что процесс гидратации в водном растворе идет еще дальше и приводит к образованию таких ионов как $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$, $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$, которые можно, соответственно, записать в виде $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ и $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. Последний ион имеет тетраэдрическое строение.

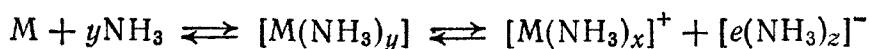
Аналогично в жидком аммиаке при растворении в нем кислот образуется ион аммония $[\text{NH}_4]^+$. Большая доступность неподеленной электронной пары аммиака облегчает координацию этой молекулы протоном.

Щелочные и щелочноземельные металлы легко растворяются в жидком аммиаке, причем разбавлен-

ные растворы имеют характерную синюю окраску, а концентрированные — бронзовую. Эти растворы обладают необычайно высокой электропроводностью; при больших концентрациях она приближается к электропроводности самих металлов. Предполагают, что в жидком аммиаке атом металла диссоциирует на ион металла и свободный электрон, которые затем сольватируются аммиаком:

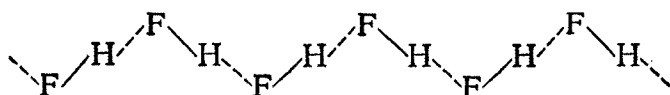


Этот процесс сольватации суммарно можно представить следующими равновесиями:



Концентрированные растворы металлов в аммиаке напоминают расплавленные металлы и являются хорошими источниками электронов, а следовательно, сильными гомогенными восстановителями.

Фтористый водород во всех агрегатных состояниях полимерен:



Он образует комплексные ионы $[\text{HF}_2]^-$ и $[\text{H}_2\text{F}_3]^-$. В ионе $[\text{HF}_2]^-$ ион водорода связывает два фторид-иона с образованием очень устойчивого комплексного аниона. Известен и менее устойчивый ион фторония $[\text{FH}_2]^+$, т. е. $[\text{H}(\text{HF})]^+$.

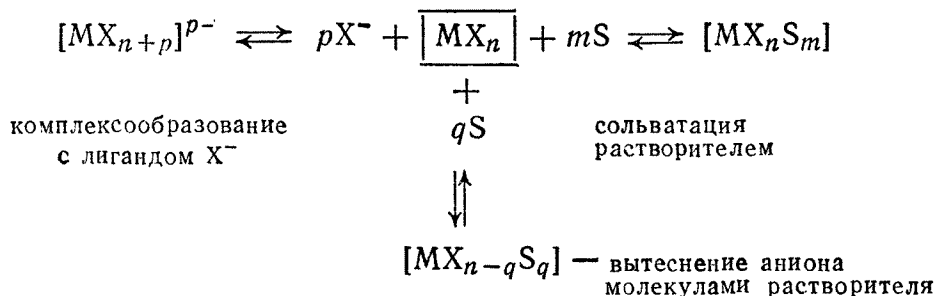
Общие закономерности образования комплексов для жидких тел такие же, как и при образовании твердых тел, только нет той жесткости и дальнего порядка в расположении частиц. Структура и физические свойства жидкости зависят от химической индивидуальности образующих ее частиц, а также от характера и интенсивности действующих между ними сил.

**Не только
в воде**

В настоящий момент зарождается координационная химия в неводных растворителях. Неводные, главным образом органические, растворители отличаются от воды полярностью и сольватирующей способностью. Поэтому

в них часто можно получить комплексы, которые в воде легко разрушаются. Многие растворители, например диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, диметилформамид $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, пиридин $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, сами играют роль комплексообразователей.

Основные процессы комплексообразования в неводной среде можно изобразить схемой:



В неводных растворителях создается новая химия таких элементов как Ti, Zr, Nb, Al, Ba, Ge и др. В воде соединения этих элементов испытывают сильное конкурирующее действие растворителя и легко гидролизуются. Многие элементы в неводных растворителях образуют более прочные комплексы, чем в воде, например галогениды серебра (I) или галогениды ртути (II) в диметилформамиде. Изучение комплексов в неводных средах сулит новые достижения в координационной теории и химической технологии.

**Расплав —
тоже комплекс**

К комплексам в жидкой фазе относятся и соединения, образующиеся в расплаве. Упомянем лишь некоторые. Методами высокотемпературной электронной и инфракрасной спектроскопии показана координация у 3d-металлов [Cr (II), Fe (II), Co (II), Cu (II), Zn (II), Ni(II)] в расплавах нитратов, роданидов, хлоридов, сульфатов и фосфатов щелочных металлов. Обнаружены следующие комплексные ионы: $[\text{M}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$; $[\text{MCl}_4]^{2-}$; $[\text{M}(\text{NCS})_6]^{4-}$, для $\text{M}^{2+} = \text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ и $[\text{M}(\text{NCS})_4]^{2-}$ для $\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$.

Расплавы солей и их смесей составляют очень интересный и важный класс неводных растворителей. В них растворяется большинство металлов, которые могут находиться в них как в атомарном состоянии, так и в виде сольватированных ионов. Эти интенсивно

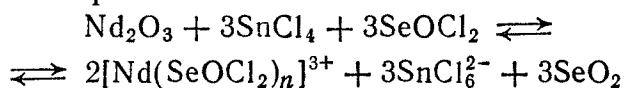
окрашенные растворы являются очень сильными восстановителями.

При растворении в расплавленных солях других солей образуются соответствующие сольватированные ионы. Например, при растворении CoCl_2 в расплавленной эвтектике $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$ образуется сольватированный ион $[\text{Co}(\text{NO}_3)_6]^{4-}$, а при добавлении к этому раствору KCl — ион $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

**Для лазера
и люминофора**

В последнее время интерес к жидким комплексам особенно вырос. Расширяется их применение в различных устройствах. Например, для оптических квантовых генераторов нужны жидкие активные материалы. Их преимуществом является возможность работы в режиме циркуляции с теплообменом и даже с фильтрацией или регенерацией активного материала вне рабочего элемента.

Впервые генератор с циркуляцией рабочей жидкости предложили американские исследователи: это был раствор *о*-хлорбензоилтрифторацетоната европия в ацетонитриле. Большинство жидких генерирующих систем приготовлено с использованием комплексных соединений редкоземельных элементов с различными β -дикетонами. В 1966 г. предложена одна из лучших генерирующих систем, полностью состоящая из неорганических компонентов. Она получена при растворении соединений неодима Nd_2O_3 или NdCl_3 в растворителе $\text{SeOCl}_2\text{—SnCl}_4$. Суммарная реакция, протекающая в этой системе, может быть представлена следующим образом:



Во внешней сфере комплексного иона координируются ионы SnCl_6^{2-} или анионы других подобных апротонных кислот (например, SbCl_6^-).

Описаны лазерные системы, использующие в качестве циркулирующей активной среды систему $\text{Nd—POCl}_3\text{—MX}$, где MX — различные галогениды металлов.

В сольватном комплексе неодима первая координационная сфера состоит из молекул POCl_3 , координированных неодимом через кислород.

Неорганические жидкие люминофоры получены на основе систем, содержащих комплексы ионов уранила и редкоземельных элементов с полифосфорными кислотами.

В концентрированных растворах последние взаимодействуют с ионами-комплексобразователями по типу ионообменников с образованием смешанных полиядерных комплексов состава $MH_{(n+2)-2}[P_nO_{3n+1}]_q$, где q может принимать различные значения в зависимости от координационного числа, координационной емкости, стерических факторов. В полифосфатных растворах ионы UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ga^{3+} ярко люминесцируют. Связи $—O—P—O—$ являются каналом для передачи энергии от люминесцирующего иона к ОН-группам, присутствием которых обусловлено тушение люминесценции. Это свойство важно для получения люминофоров с хорошими люминесцентными свойствами.

Координационная теория, гармоничная, как и сами явления координации, многое объяснила и многое смогла предсказать. В значительной части она была гениальным, но интуитивным предвидением. Истинную физическую сущность процесса координации теория не вскрывала. В то время это было невозможно, как невозможно было изобрести ружье, не зная пороха. Более того, решение поставленных теорией Вернера задач продолжается и по сей день.

Вспомним еще раз, в какое время теория родилась.

1893 год. Всего 24 года прошло с момента опубликования периодического закона и 33 года после первого съезда химиков в Карлсруэ, утвердившего победу атомно-молекулярной теории. О строении атомов известно очень мало. Еще не пришли к своим открытиям Беккерель, Резерфорд и Бор. Теория химической связи еще ждет Косселя и Льюиса. К этому нужно добавить полное господство идей органической химии.

Каковы причины координации? Что вызывает определенное пространственное расположение лигандов? Почему возникает октаэдр,

тетраэдр, плоскость, а не другие фигуры комплексов? Чем определяется координационное число? Это только главные вопросы, волнующие каждого химика. Многого нам стало яснее со времен Вернера, но многое еще только открывается.

О ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Химическая связь в комплексных соединениях — наиболее общий вид связи между атомами элементов. Определив ее природу, можно ответить на большинство вопросов, поставленных выше. Химическая наука идет этим путем, и вопрос о химической связи является центральным для координационной химии.



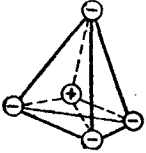
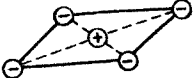
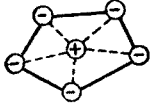
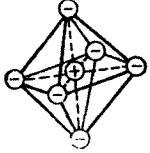
Истинные причины образования и пространственного строения комплексов дают нам теории связи. Пока еще не удалось создать единую теорию химической связи, полностью объясняющую все свойства химических соединений. Задача решается по частям. Различные теории используют различные основания и принципы и, естественно, обладают своими преимуществами и недостатками. В конечном итоге произойдет ассимиляция всех теорий и найдется простое и понятное объяснение. Но это дело будущего.

Простое притяжение

Наиболее простая причина образования соединений, в том числе и комплексных, — электростатическое взаимодействие между заряженным центральным ионом и ионами противоположного знака или дипольными молекулами, т. е. *ионная связь*. Оказалось, что нейтрализация зарядов после образования обычных простых молекул, например HgI_2 , AlF_3 или AgI не является препятствием для последующего присоединения лигандов — HgI_3^- , AlF_4^- или AgI_2^- . Если лиганды заряжены или полярны, то взаимное расталкивание приведет к линейному, треугольному, тетраэдрическому, октаэдрическому, кубическому расположению. Силы притяжения разноименных зарядов до некоторого предела преобладают над силами отталкивания одноименно заряженных частиц. Несложные расчеты, произведенные на основе закона Кулона, показывают, что электростатическое взаимодействие может играть существенную роль в комплексообразовании. Например, для

комплексов, состоящих из однозарядных ионов Cu^+ , Ag^+ и Cl^- , Br^- , I^- , CN^- и представляемых в виде упругих шаров определенного радиуса, координационное число 4 должно быть максимальным.

Таблица 4 Соотношение сил отталкивания f_o и притяжения f_{π} в комплексах с ионным типом связи при единичных зарядах частиц

Число координированных ионов	Геометрическое расположение лигандов	r_k/r_a	f_o/f_{π}
2	Прямая 	—	0,25
3	Треугольник 	0,15	0,58
4	Тетраэдр 	0,22	0,92
4	Квадрат 	0,41	0,96
5	Равносторонний пятиугольник 	0,38	1,38
6	Октаэдр 	0,41	1,66

Действительно, до координационного числа 4 силы притяжения преобладают над силами расталкивания. Интересно, что простой расчет показывает более благоприятное строение комплекса в виде тетраэдра, чем в виде плоскости, хотя силовые различия невелики (табл. 4).

Согласно закону Кулона, энергия взаимодействия заряженных частиц обратно пропорциональна расстоянию между ними, которое зависит от их радиусов.

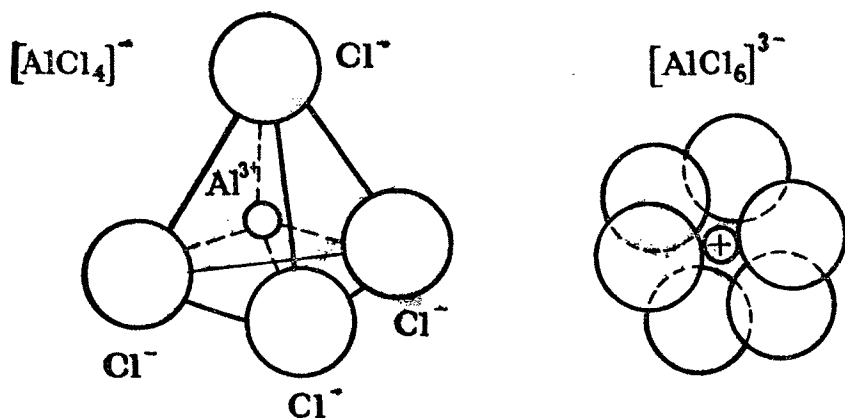


Рис. 26. Почему существует комплекс $[\text{AlCl}_4]^-$ и невозможен $[\text{AlCl}_6]^{3-}$.

В самом деле, типично ионные комплексы хорошо подчиняются такой закономерности. Например, прочность фторидных комплексов алюминия и редкоземельных металлов уменьшается в соответствии с увеличением радиусов ионов металлов:

Ионы	Al^{3+}	Sc^{3+}	Y^{3+}	La^{3+}
Радиусы ионов, Å	0,57	0,81	1,06	1,22
Относительный ряд прочностей комплексов	$[\text{AlF}_6]^{3-} > [\text{ScF}_6]^{3-} > [\text{YF}_6]^{3-} > [\text{LaF}_6]^{3-}$			

Наблюдается также соответствие между радиусами лигандов и прочностью комплексов. Очень маленькие центральные ионы не могут разместить в контактном окружении большие ионы лигандов. Например, комплекс $[\text{AlF}_6]^{3-}$ существует, а $[\text{AlCl}_6]^{3-}$ — нет, поскольку шесть хлорид-ионов не могут разместиться в пространстве относительно иона Al^{3+} . Однако четыре хлорид-иона умещаются в пространстве и комплекс $[\text{AlCl}_4]^-$ удается получить (рис. 26). Предельные отношения

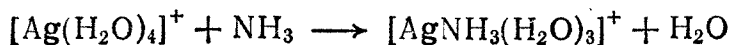
радиусов катионов и анионов, при которых еще может образоваться комплексное соединение определенной пространственной структуры, занесены в табл. 4.

Электростатическое объяснение связи успешно применяется, главным образом, для комплексов элементов главных подгрупп с малыми и «жесткими» ионами. К таковым, например, можно отнести катионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{+} и анионы F^{-} , Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} , SO_4^{2-} . Крупные, легко деформирующиеся ионы дают при теоретических расчетах энергии связи отклонение от экспериментальной величины. Невозможно объяснить существование плоскоквадратных комплексов при координационном числе четыре. Для комплексных соединений переходных металлов наблюдаются большие отклонения в прочности, предсказываемой электростатической теорией.

Деформация ионов

Возможности теории электростатического взаимодействия при объяснении связи несколько расширяются, если принять в расчет поляризацию. Тогда повышенную прочность соединений по сравнению с прочностью, предсказываемой простой электростатической теорией можно объяснить возникновением диполей или увеличением полярности соединений и ионов, если они находятся в поле других ионов. Интересно упомянуть, что электростатические поля вблизи маленьких по размерам ионов настолько велики, что пока еще не могут быть получены искусственно. Например, интенсивность электростатического поля на расстоянии одного нанометра (10 ангстрем) от центра однозарядного иона составляет приблизительно 10^7 вольт/см. Такое поле способно очень сильно воздействовать на другие ионы или полярные молекулы, вызывая их поляризацию. Диполь, наведенный поляризацией, в свою очередь дает дополнительный вклад в силу взаимодействия с ионом.

Например, без учета поляризации полярных молекул воды и аммиака в поле иона серебра энергия образования $[AgH_2O]^+$ превосходит таковую для $[AgNH_3]^+$ приблизительно на 2% и, следовательно, $[AgNH_3]^+$ не должен получаться в водном растворе по реакции:



Однако с учетом поляризации энергия образования комплекса $[\text{AgNH}_3]^+$ на 10% превосходит энергию образования $[\text{AgH}_2\text{O}]^+$. И действительно, реакция вытеснения воды аммиаком из внутренней сферы акваиона серебра протекает довольно легко в водном растворе.

Все же электростатическая теория, даже с привлечением поляризации, дает только качественное объяснение образования связи.

Ионы

не так просты

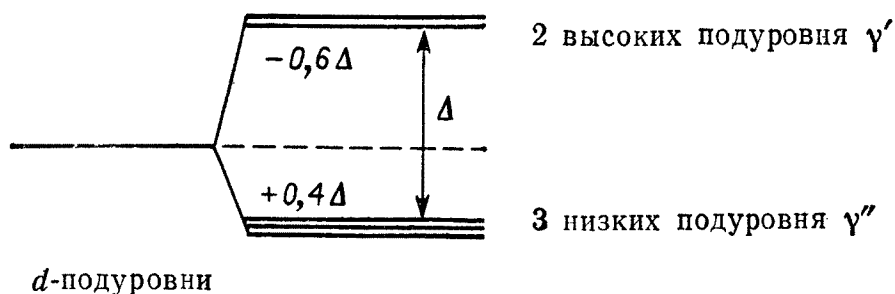
Следующий шаг развития учения об электростатической связи — появление *теории кристаллического поля*. На этом этапе теория химической связи опирается уже на достижения квантовой механики и становится более количественной. Кроме простого электростатического вклада в энергию взаимодействия учитывается также энергетическое положение электронов центрального атома, которое изменяется при образовании комплекса. Это изменение вносит дополнительный вклад в энергию связи, называемый *эффектом стабилизации кристаллическим полем*. С этого момента начинается проникновение квантово-механических методов в теорию химической связи. Взаимодействующие частицы уже не представляются жесткими заряженными шариками, в расчет принимается квантово-механическая природа электронов.

Представим себе центральный атом, обладающий суммарным зарядом и электронными орбиталями, которые мы можем характеризовать определенными энергетическими уровнями. Например, у ионов переходных металлов имеются *d*-орбитали, содержащие пять «вырожденных» подуровней, т. е. уровней с одинаковой энергией. Под влиянием электростатического или кристаллического поля лигандов эти уровни изменяют свое положение. Происходит своего рода поляризация орбиталей, и их энергетические уровни приобретают новое положение в соответствии с их квантово-механическими свойствами. Это новое положение находится в прямой зависимости от структуры комплекса — октаэдрической, тетраэдрической, плоской, — т. е. от симметрии поля лигандов. Например, под влиянием октаэдрического поля наблюдается расщепление пяти *d*-подуровней атомов переходных металлов на два подуровня с более высокой энергией, чем

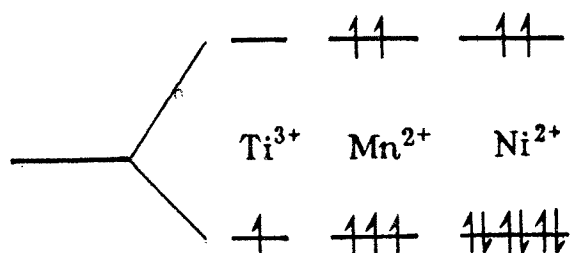
исходные, и три — более низких. Энергетическое положение орбиталей можно представить изображенной ниже диаграммой.

На исходных орбиталях ионов переходного металла обычно имеется некоторое количество электронов, которые после расщепления могут оказаться на верхних или нижних уровнях. Естественно, их энергия будет отличаться от исходной. На нижних уровнях она будет ниже и связь приобретет некоторую дополнительную прочность — *экстрастабилизацию кристаллическим полем*, так как общая энергия системы уменьшится. Положение электрона на верхних уровнях будет уменьшать силу связи. Общий выигрыш от влияния поля лиганда будет зависеть и от величины расщепления Δ , и от количества электронов на нижних γ'' и верхних γ' орбиталях.

Подсчитаем величину экстрастабилизации в условных единицах для ионов-комплексообразователей Ti^{3+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} в октаэдрическом поле. Если энергия расщепления подуровней γ'' и γ' в относительных единицах составляет Δ , то стабилизация от попадания электронов на нижнюю орбиталь γ'' будет равна $0,4\Delta$ для каждого электрона. Нахождение электрона на верхней γ' орбитали будет уменьшать прочность связи на величину $0,6\Delta$:



Для ионов Ti^{3+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} получим следующее распределение электронов:



Значения экстрабилизации в единицах $\Delta: 0,4 \cdot 1 = 0,4$; $0,4 \cdot 3 - 0,6 \cdot 2 = 0$ и $0,4 \cdot 6 - 0,6 \cdot 2 = 1,2$, соответственно, для Ti^{3+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} . Максимальную энергию стабилизации связи получаем для Ni^{2+} , меньшую для Ti^{3+} и нулевую для Mn^{2+} . Эти теоретические выводы находят экспериментальное подтверждение.

Если представить себе пространственное строение комплекса в виде октаэдра, то расщепление электронных уровней и экстрастабилизация будут соответствовать «выталкиванию» электронов из области нахождения лигандов. Максимальные электронные плотности,

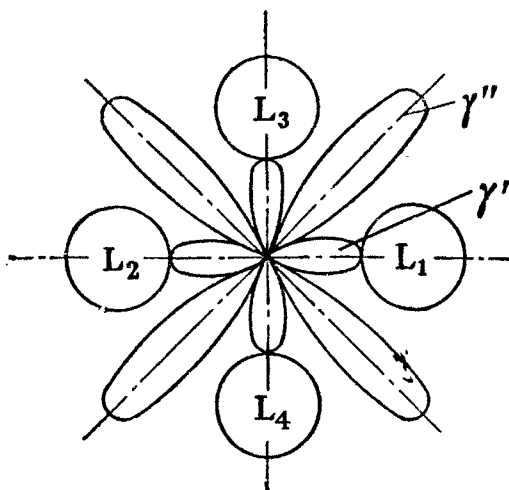


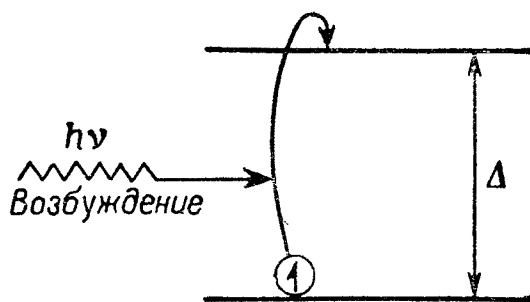
Рис. 27. Орбитали с повышенной (γ') и пониженной (γ'') энергией.

располагающиеся по осям связей октаэдрического комплекса, «сожмутся» и их энергетические уровни возрастут (γ'). Другие орбитали, располагающие электронные плотности между связями, будут вытеснены лигандами и их уровни энергии понизятся (γ'').

На рис. 27 изображены преобразованные в результате действия четырех лигандов пространственные орбитали, согласованные с энергетической диаграммой.

Теория кристаллического поля позволила получить более точные значения для энергий связи в комплексах, чем это было возможно по предшествующим электростатическим теориям. Величина расщепления Δ совпала с энергией перехода электронов, что соответствует поглощениям или излучениям энергии и обнаруживается по спектрам поглощения комплексных

соединений. Механизм возникновения спектра в видимой области легко понять из диаграммы:

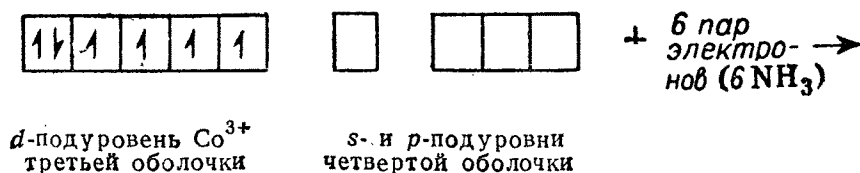


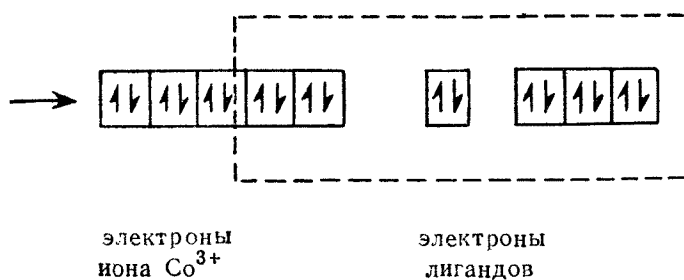
Объяснение спектров было очень большим успехом теории. Но все же теория кристаллического поля является слишком упрощенной. Сама причина связи не вскрывается теорией, причем ее объяснение касается электронов, как раз не принимающих участия в связи непосредственно. Все это ограничивало применение теории и поиски продолжались.

Электроны в ячейках

Параллельной ветвью развития учения о связи в комплексах является *ковалентная связь*. Основой такой связи является обобществление электронной пары, донорно-акцепторное взаимодействие.

Исторически раньше всех видов ковалентной связи был предложен метод валентных связей. Приложение этого метода к комплексным соединениям связано с именем замечательного ученого, лауреата Нобелевских премий Л. Полинга. Хорошо известно, что различаются *s*-, *p*-, *d*-, *f*-подуровни и *s*-, *p*-, *d*-, *f*-электроны, находящиеся на соответствующих подуровнях. Полинг предложил считать, что связь образуется при заполнении свободных подуровней центрального атома парами электронов лиганда, что, собственно, полностью отвечало принципам донорно-акцепторной связи. Картина связи для комплексов получалась очень наглядной. Например, аммиакат кобальта (III) — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ формируется следующим образом:





Электроны исходного иона кобальта при координации освобождают две d -орбитали для неподделенных пар лигандов и занимают свободные вакансии.

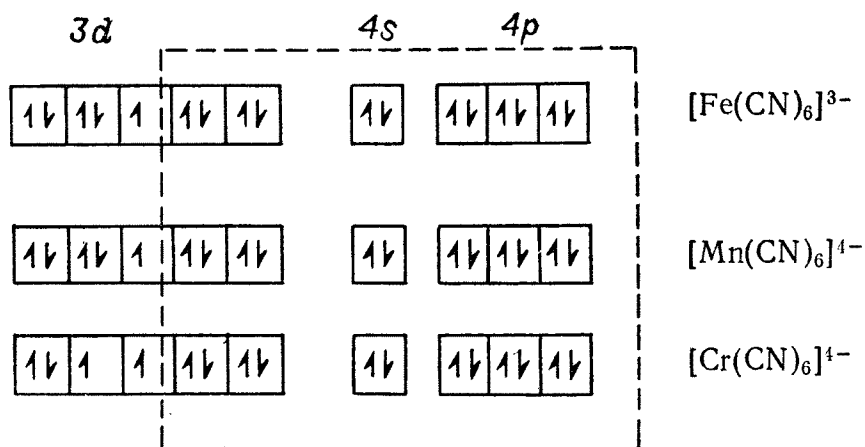
Гибридизация и строение

Энергетические уровни состояний электронов в молекуле выравниваются, что было объяснено Полингом путем введения понятия гибридизации — образования новых смешанных равнозначных орбиталей из разноэнергетических старых. В нашем примере из двух $3d$ -, одной $4s$ - и трех $4p$ -орбиталей образовалось шесть новых гибридных. Тип гибридизации так и обозначается d^2sp^3 . Новые орбитали занимают пары электронов лигандов, и образуется «валентная» или точнее ковалентная связь. Расчеты энергетического состояния новых орбиталей и пространственного распределения электронных плотностей показывают выигрыш энергии в системе центральный ион — лиганд при гибридизации и связывании и, с другой стороны, помогают определить стереохимию соединений. Полинг доказал, что sp^3 -гибридизация приводит к тетраэдрическому расположению лигандов, например, как в комплексах $[\text{NH}_4]^+$, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. dsp^2 -Гибридизация порождает плоскую конфигурацию, например, для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, а d^2sp^3 — октаэдрическую, как у $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Электроны и магнетизм комплексов

Образование валентной связи влияет на состояние электронов центрального атома. Они могут образовать пары в пределах своего подуровня или же остаться непарными. Об этом расскажет нам электронная формула комплекса, и можно будет сразу оценить его магнитные свойства. Большое количество свободных непарных электронов создает высокий парамагнетизм соединения. Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ будет диамагнитным, а вот $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$,

$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ — парамагнитными, т. е. будут обладать высокими магнитными моментами и сильно взаимодействовать с магнитным полем. Вот их электронные конфигурации:



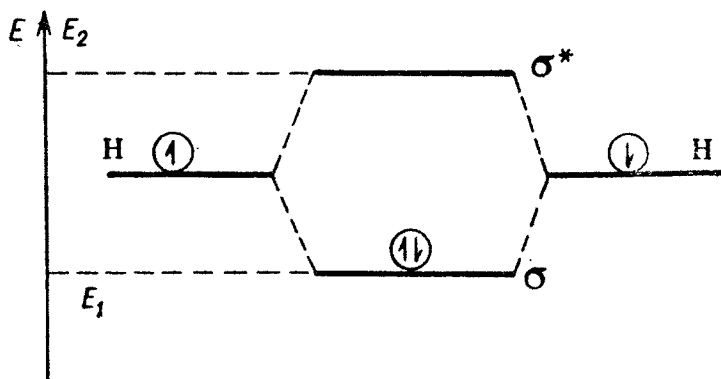
Октаэдрические цианиды железа (III) и марганца (II) обладают одним непарным электроном, а цианид хрома (II) — двумя. Эксперимент подтвердил сильные магнитные свойства соединений хрома (II). Для октаэдрических комплексов железа (III) и марганца (II) эти свойства проявляются несколько слабее. Наглядность и удобство использования, стехиометрические и магнитные критерии завоевали теории валентных связей большую популярность. Ею и в настоящее время продолжают пользоваться химики, особенно при простых и наглядных объяснениях. Но, к сожалению, и в этой теории есть изъяны.

Ее нельзя назвать количественной, скорее полуквантитативной. С ее помощью трудно получить оценки энергий связи, объяснить оптические свойства комплексов; она нуждается в дальнейшем развитии, углублении и совершенствовании.

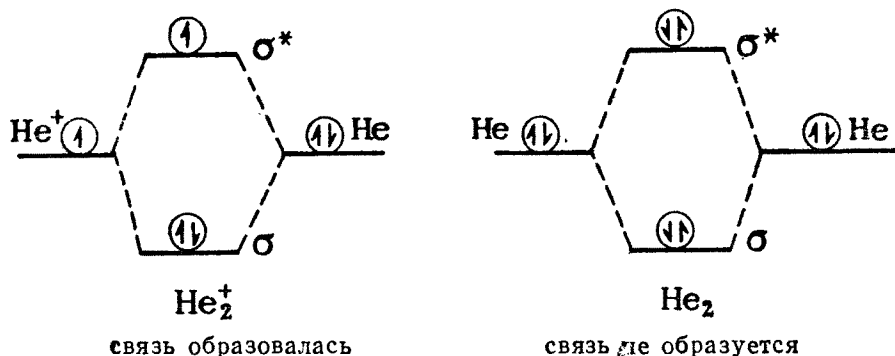
**Орбитали
связывают
и разрушают**

Наиболее совершенной теорией связи является *теория молекулярных орбиталей* (МО). Она основывается на взаимодействии орбиталей атомов, которое приводит к образованию сложных многоцентровых молекулярных орбиталей. Молекулярные орбитали располагаются на различных энергетических уровнях. Каждая комбинация атомных орбиталей двух

атомов дает две молекулярные орбитали с высокой и низкой энергией. Например, атомные орбитали водорода образуют две молекулярные орбитали:



Орбитали с более высокой энергией названы разрыхляющими σ^* , с низкой — связывающими σ . Связь возникает при помещении электронов на связывающие орбитали. Если электроны попадают на разрыхляющую орбиталь, то связь ослабляется или вообще разрушается, т. е. атомы расталкиваются. Таким образом, наличие электронов, конечно, необходимо для связи, но их избыток может даже ослабить связь. Например, возможен ион гелия He_2^+ , но нет молекулы He_2 :



Причиной образования связи является выигрыш энергии при образовании молекулярных орбиталей и помещении на них электронных пар. Эти пары становятся общими для двух атомов, между которыми возникает химическая связь. Конечно, связь может образоваться, если на связывающей орбитали будет всего один электрон. Прочность связи можно рассчитать, если учесть все возможные взаимодействия

атомных орбиталей. Теория МО напоминает внешне теорию кристаллического поля, однако причины связи и роль электронов здесь совсем иная. Именно электроны на связывающих орбиталях играют здесь главную роль. Так же как и в теории кристаллического поля, новые орбитали и их энергетическое положение объясняют наблюдаемые в спектрах электронные переходы. Величины расщепления орбиталей равны величинам энергетического «расстояния» между МО. В то же время, если теория кристаллического поля объясняет появление подуровней «расталкиванием», «разбеганием» электронов от лигандов, то по теории МО новые орбитали, наоборот, концентрируют на себе электронную плотность, которая возрастает вследствие перекрывания, пересечения симметричных орбиталей.

Образование связи в комплексных соединениях удастся наилучшим образом объяснить с использованием метода МО. Этому способствовали синтезированные в 50-х годах новые соединения — ферроцены типа $(C_5H_5)_2Fe$, $(C_6H_6)_2Cr$. Связь в них никак не удалось объяснить без использования метода МО.

**И ионы,
и орбитали** Картина связи еще проявляется, если одновременно с теорией молекулярных орбиталей использовать идеи кристаллического поля. Такая объединенная теория для комплексов получила название *теории поля лигандов* (ПЛ).

Приведем качественное описание связи в одном примере для комплексного соединения с позиций самой совершенной квантово-механической теории связи — теории поля лигандов.

**Связи
на энергетической
диаграмме** Плоский платиновый комплекс $[PtCl_4]^{2-}$ в соответствии с симметрией атомных орбиталей платины может образовать при комбинации с орбиталями лигандов 18 молекулярных орбиталей, девять из которых связывающие и девять — разрыхляющие. На этих новых орбиталях размещаются электроны лигандов, образующих σ -связи. Кроме этих связывающих, заполнены также восемь π -орбиталей, на которых размещаются p -электроны хлорид-ионов и образуют π -связи. Таким образом, от четырех хлорид-ионов на молекулярных орбиталях находится $4 \cdot 2(\sigma) + 4 \cdot 4(\pi) = 24$ электрона.

Часть свободных разрыхляющих орбиталей заполнена электронами, первоначально имеющимися у иона платины. Таких электронов восемь, и они вносят разрушающий эффект в связи центрального иона с лигандами. На рис. 28 показана для примера несколько упрощенная энергетическая диаграмма атомно-молекулярных уровней комплексного иона $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Четыре пары электронов занимают самые низкие уровни энергии молекулярных орбиталей и образуют σ -связи.

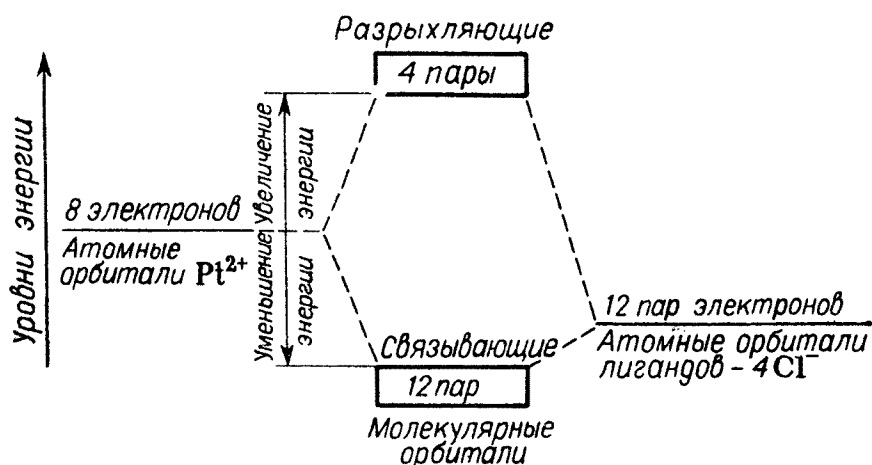
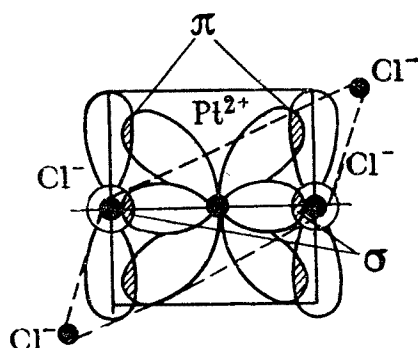


Рис. 28. Энергетическая диаграмма атомно-молекулярных уровней иона $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

Кроме них восемь пар электронов осуществляют π -связи. Уровни энергий этих орбиталей несколько выше, и π -связи менее прочны, чем σ -связи. Остальные электроны занимают разрыхляющие орбитали и пропорционально количеству уменьшают прочность связи. Поскольку все электроны спарены, соединение не обладает магнитной активностью. $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ — диамагнитный комплекс. Положение электронов на молекулярных уровнях может изменяться под воздействием внешней энергии — световой, тепловой и т. п. Переходы электронов обуславливают появление спектров поглощения или испускания. Разница в энергиях уровней очень точно соответствует энергетическим переходам, которые обнаруживаются в спектрах комплексов. Такие переходы обозначаются как переходы между уровнями: $\sigma_d \rightarrow \pi_d$, $\pi_d \rightarrow \pi_d^*$ и т. д.

Пространственное распределение связей обусловлено расположением молекулярных орбиталей. Кван-

тово-механическое описание этих орбиталей указывает на плоскостное расположение четырех σ -орбиталей, а π -орбитали располагаются в перпендикулярных к σ -орбиталям плоскостях:



Однако центры атомов лигандов расположены в одной плоскости, которая определяется σ -орбиталями. Таким образом, теория способна указать строение комплексов, силу связи, магнетизм, спектральные свойства и реакционную способность.

Наконец-то теория Вернера получила полное физическое обоснование! И в самом деле, принципиально нет никаких препятствий для теоретического расчета всех свойств любых комплексов. Сложных и простых, известных и еще не открытых. Но... только принципиально. Практически решение сложнейших уравнений, связывающих электронные функции со свойствами комплекса, пока не под силу даже ЭВМ. Простые химические принципы и новые синтезы пока в большей степени руководят развитием химии, чем теоретические достижения. И слова великого Резерфорда о том, что «нет смысла возвращаться к химии, если Бор скоро рассчитает все, что мы сможем найти», звучат слишком оптимистично даже в наше время. И еще долго химики будут использовать качественные, простые и общие представления для рассуждений, поисков и предсказаний.

ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Маскировка

Образование комплексов в растворах может проходить без выделения обособленного соединения и без заметных изменений свойств раствора: цвета, температуры, концентрации.

Но свойства исходных компонентов, конечно, резко меняются. Происходит своего рода *маскировка* обычных свойств ионов металлов или неметаллов.

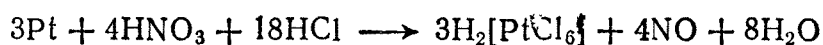
Интересно проследить наиболее общие свойства комплексов.

Прежде всего, меняется реакционная способность ионов при комплексообразовании. Все химики хорошо знают, что серебро (I) легко осаждается ионами Cl^- , Br^- , I^- . Комплексообразование затрудняет или вовсе устраняет этот процесс. Например, комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ уже не осаждается ионом Cl^- , а $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ или $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ невозможно осадить даже I^- . Точно так же хлорид-ион не осаждается серебром (I), если он связан платиной (II) или кобальтом (III) во внутренней сфере: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$.

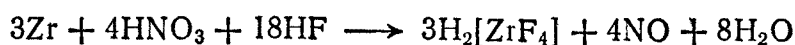
Повышается кислотная реакция среды (pH) при осаждении нерастворимых гидроокисей металлов из комплексных соединений. Прочные комплексные соединения большинства металлов с ЭДТА настолько «маскируют» центральные ионы, что они вовсе не образуют гидроокисей под действием щелочей.

Растворимость Устойчивость и высокая растворимость комплексов играет важную роль в процессах растворения малорастворимых веществ. Здесь термин «растворение» включает в себя сложный химический процесс, главной реакцией которого является комплексообразование.

Все реакции перевода в раствор благородных или относительно инертных металлов основаны на комплексообразовании. Химикам хорошо известен способ «растворения» золота и платины в азотной кислоте в присутствии соляной кислоты:

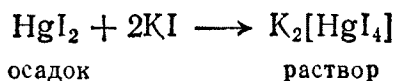


Аналогично действие фтористоводородной кислоты:



Многие соли, нерастворимые в воде, легко переходят в раствор в присутствии избытков осадителя. В этом случае комплексообразование происходит, ми-

ную процесс окисления центрального атома, как при растворении некоторых металлов:

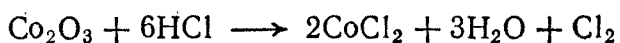


Всем знакомо неприятное ощущение оскомины. Содержащиеся в фруктах органические кислоты — прекрасные комплексообразователи. Зубная эмаль с ее, казалось бы, нерастворимыми компонентами — производными фосфора и кальция — подвергается действию комплексообразователей и разрушается.

Экстракция При комплексообразовании растворимость соединений в водной и неводной фазе часто непропорционально изменяется. Например, у солей галлия (III), индия (III), таллия (III), ниобия (V), тантала (V) и других металлов резко повышается растворимость в эфирах при образовании галогенидных комплексов типа HGaCl_4 . Применение различных растворителей дает неограниченные возможности для разделения металлов.

Окраска Изменение свойств центрального иона при комплексообразовании связано часто с появлением характерной окраски. Например, открытый Чугаевым бисдиметилглиоксимат никеля (II) — красный, диглицинат меди и оксихинолят алюминия — зеленые. Такие свойства комплексов широко применяются в аналитической практике.

Окислительные свойства Окислительно-восстановительный потенциал комплексных соединений, а значит и их *окислительно-восстановительная активность*, не те, что у исходных ионов. Хорошо известно, что кобальт в трехвалентном состоянии является сильным окислителем. Он легко восстанавливается даже соляной кислотой:



Однако в присутствии комплексообразователей, наоборот, двухвалентный кобальт легко окисляется до трехвалентного и образует комплексы:



Многочисленные комплексы трехвалентного кобальта устойчивы при обычных условиях и участвуют

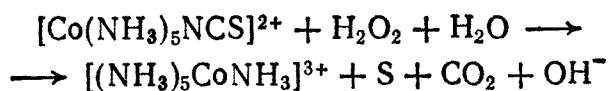
в обменных реакциях без восстановления. Так же и платина в состоянии окисления +4 существует только в виде комплексных соединений: $K_2[PtCl_6]$, $[Pt(NH_3)_2Br_4]$, но не $PtCl_4$, $PtBr_4$. Благодаря стабилизации состояния окисления при комплексообразовании удалось получить большое количество комплексов для ионов металлов в необычных валентных состояниях. Вот некоторые примеры: $K_3[Cu^{III}F_6]$, $[Ag^{II}Py_4](NO_3)_2$, $K_2[Ni^{IV}F_6]$, $K_2[Fe^{-2}(CO)_4]$.

**«Неизменные»
лиганды**

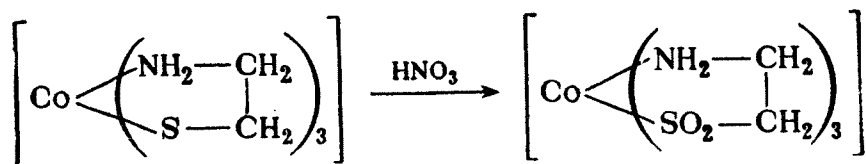
Многие из комплексов оказались активными катализаторами. Хотя в большинстве реакций комплексообразования, в отличие от других реакций, лиганды не разрушаются и не меняют окислительного состояния, все же, попадая во внутреннюю сферу, они сильно изменяют свои свойства. То они участвуют в реакциях, которые для них нехарактерны, то, наоборот, происходит торможение активности свободных лигандов.

Изменение свойств лигандов во внутренней сфере служит основой каталитического действия комплексов. В частности, реакции координированных лигандов лежат в основе ферментативного катализа природных процессов.

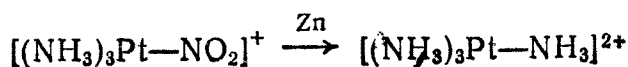
Взаимодействие роданид-иона или других азотсодержащих соединений с перекисью водорода в обычных условиях не идет до образования аммиака. Но во внутренней сфере комплекса такой переход происходит легко:



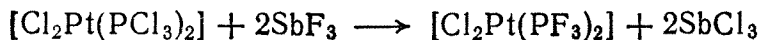
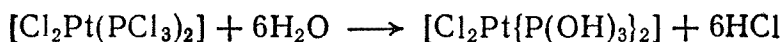
Подобное явление окисления можно наблюдать и для серусодержащих лигандов:



Возможно и восстановление:



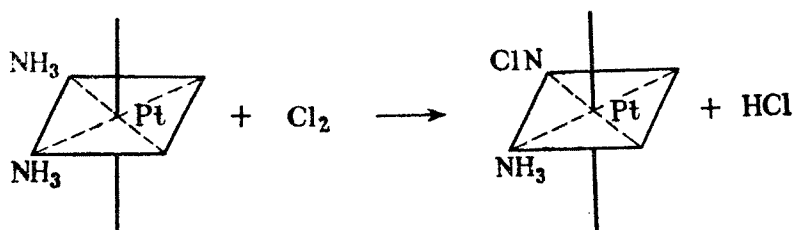
гидролиз, фторирование и другие реакции замещения:



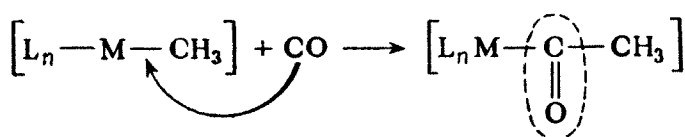
Интересные и необычные продукты образуются при окислении амминов платины галогенами. Как известно, свободный аммиак окисляется хлором до свободного азота:



Во внутренней сфере комплексов при таком окислении образуется хлористый азот:



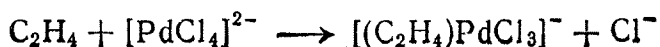
Способность некоторых небольших молекул, например CO , C_2F_4 , SO_2 , внедряться между лигандами и металлом приводит к целому ряду важных реакций, которые трудно осуществить непосредственно:



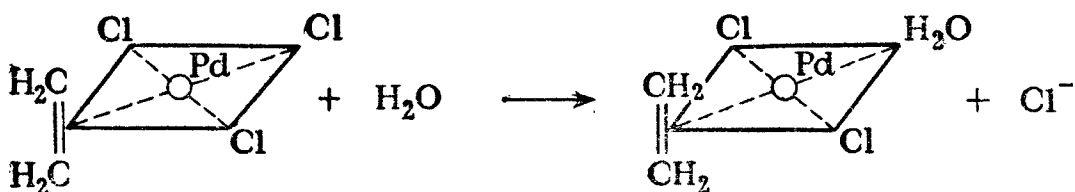
**Альдегид
из этилена**

Приведем интересную реакцию прямого превращения этилена в уксусный альдегид, которая недавно была детально исследована. Катализатором реакции служит комплекс тетрахлоропалладий (II).

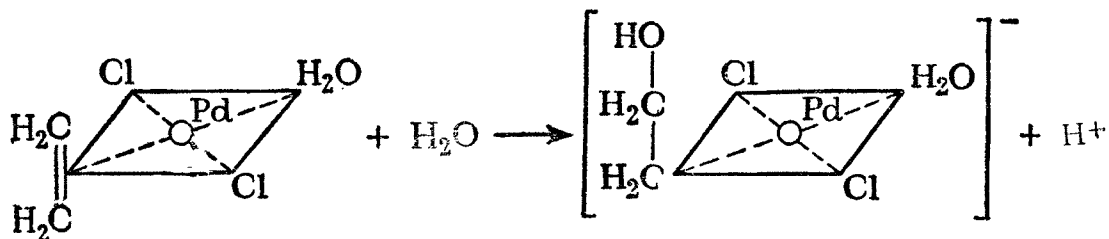
Вначале образуется сложный комплекс по реакции обмена:



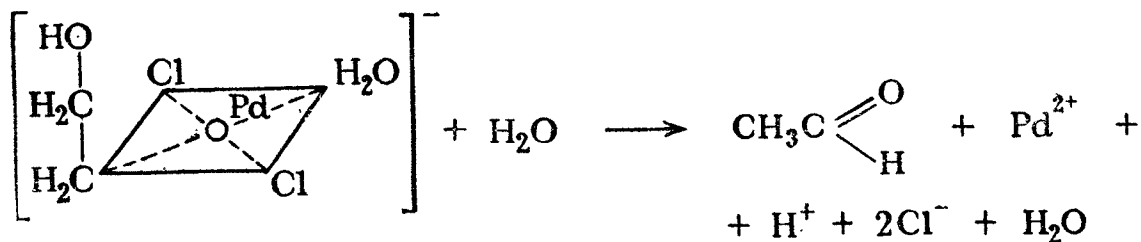
а затем внедряется вода:



Двойная связь разрывается и образуется металло-органическое соединение палладия:

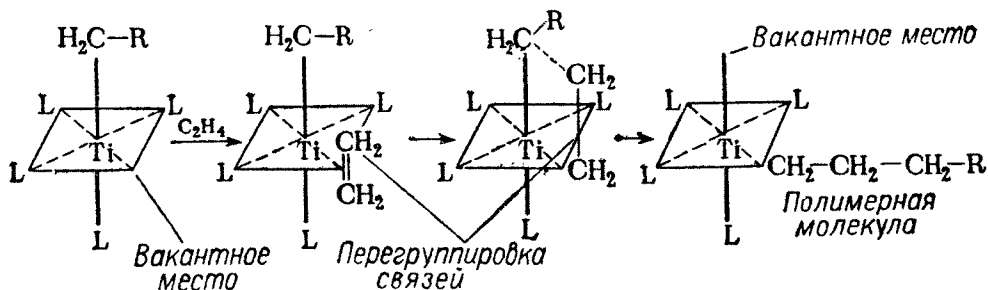


После этого комплекс распадается с выделением альдегида:



Полимеризация

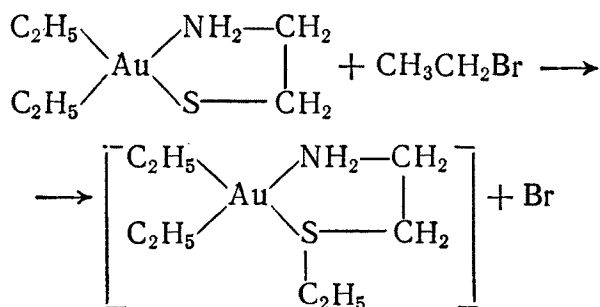
Применение такого рода реакций привело к настоящей революции в промышленности полиэтилена. Процесс полимеризации основан на повышении активности лигандов при координации. Схематически это можно изобразить последовательными реакциями:



Комплексы алюминия и титана, применяющиеся для полимеризации этилена при комнатной темпера-

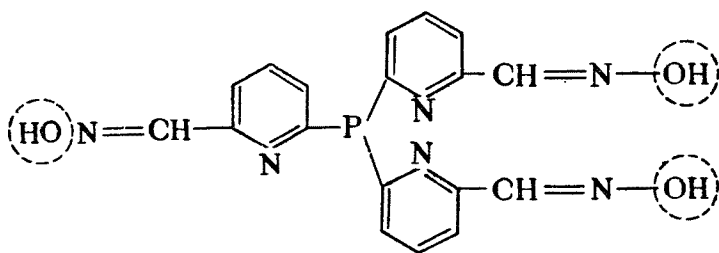
туре и давлении, найдены Циглером, получившим Нобелевскую премию за свое открытие.

Алкилирование, нитрование Координированные лиганды могут при- соединить органические радикалы и образовать новые соединения. Напри- мер, таким путем можно очень эффективно проводить алкилирование органических молекул:

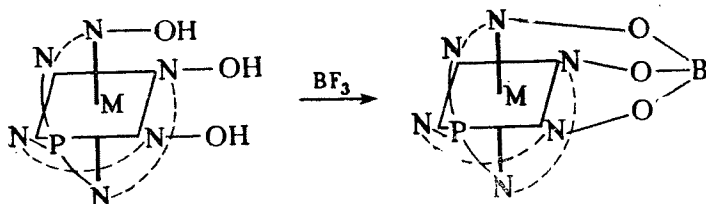


Нитрование *o*-фенантролина проходит в среде олеу- ма при 170°C. Но фенантролин, координированный кобальтом (III), легко нитруется при комнатной температуре. Скорость реакции в этом случае почти в 100 раз выше!

Комплекс «орех» Координированные лиганды могут уча- ствовать в таких необычных реакциях, которые трудно даже представить в отрыве от ком- плексов. Мыслимо ли, чтобы гидроксильные группы соединились между собою, находясь в таком поло- жении?



После координации с металлом гидроксильные группы сближаются, и их можно «замкнуть», напри- мер, с помощью BF_3 :



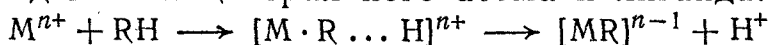
Образовалось удивительное соединение, напоминающее орех, ядрышком которого является ион металла, а скорлупой — замкнутый по всем концевым атомам лиганд. Свойства этого соединения пока неизвестны, но они, конечно, окажутся зеркалом его необыкновенной структуры!

**Взаимное
влияние атомов**

Способность координированных лигандов к реакциям, нехарактерным для свободных лигандов, свидетельствует о глубоких изменениях в их внутренней электронной структуре. Эти изменения обусловлены взаимным влиянием атомов — центрального иона и лигандов. Именно оно приводит к ослаблению и усилению окислительной способности центрального иона или лиганда, активации лигандов, к новым взаимодействиям.

**Комплексы-
кислоты**

Наиболее существенный вклад в изучение этого вопроса сделали Л. А. Чугаев и его ученик академик А. А. Гринберг. Последний обобщил многочисленные эксперименты и предложил теорию кислотных свойств комплексов. Суть этой теории состоит в том, что кислотоподобные лиганды после координации усиливают свои кислотные свойства вследствие поляризационного взаимодействия центрального атома и лиганда:



Кислотные свойства лиганда могут возрасти в миллиард раз и более. Например, вода и аммиак очень слабо диссоциируют в свободном состоянии. Их константы диссоциации составляют 10^{-16} и 10^{-21} . В поле центральных ионов диссоциация резко усиливается. Для комплексов *транс*- $[Pt(C_2H_4)H_2OCl_2]$ и *цис*- $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$ кислотная диссоциация оценивается константами 10^{-5} и 10^{-10} . Интересно, что такое типичное основание, как этилендиамин (En) может полностью потерять свойства основания и даже превратиться в кислоту. Комплексы $[OsEn_2]^{4+}$, $[PtEn_3]^{4+}$ являются сильными кислотами.

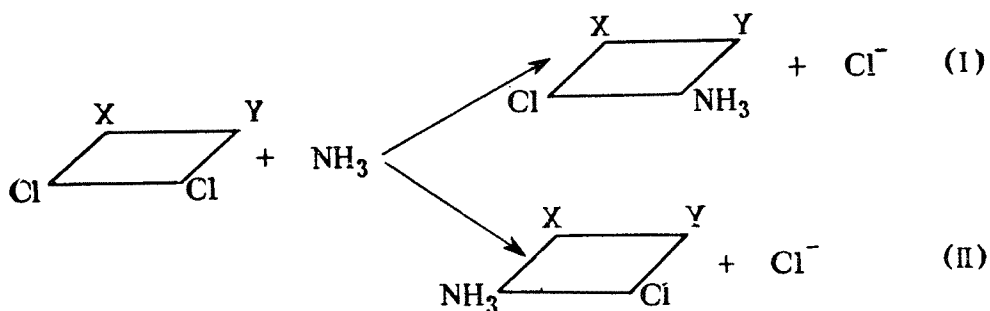
**Аммиак —
тоже кислота!**

Химики хорошо знают, что отщепление водорода от аммиака действием щелочи провести невозможно, так как аммиак обладает основными свойствами. Однако во внутренней сфере комплексных соединений платины

(IV) из координированных молекул аммиака легко образуются аминогруппы NH_2 :



Принципы влияния Взаимное влияние групп во внутренней сфере обобщено *принципами транс- и цис-влияния*. Скорости реакций зависят не только от *транс*-партнера в комплексе, но, хотя и в меньшей степени, и от *цис*-партнера. В реакции обмена между комплексами и лигандами:



если лиганд X — более сильный *транс*-влияющий агент, чем Y, то осуществляется реакция (I). В противном случае идет реакция (II). Но скорость каждой из этих реакций будет неодинаковой, если в *цис*-положении к замещаемому лиганду (Cl^-) будет находиться вместо X или Y какой-либо другой лиганд.

Продолжая после смерти Чугаева совместную работу по гидросиламиновым соединениям платины, Черняев обнаружил, что гидросиламины *транс*-изомера $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2]$ неспособны замещаться другими аминами, а гидросиламины *цис*-соединения того же состава очень легко замещаются аммиаком, пиридином и этилендиамином. Далее Черняев отметил, что в других соединениях платины всегда легко отщепляется амин, стоящий против нитрогруппы.

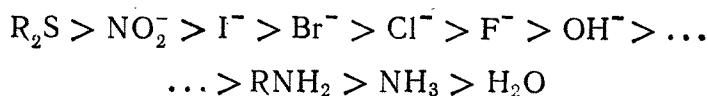
Протекание различных реакций в соединениях двухвалентной платины всегда в *транс*-положении к нитрогруппе и устойчивость последней нитрогруппы послужила Черняеву основанием для того, чтобы свести все эти превращения к единому принципу *транс*-влияния.

Для объяснения *транс*-влияния следует допустить, что у внутрисферных заместителей имеется некоторая

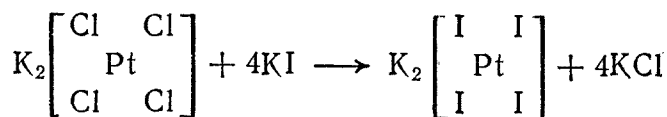
направляющая активность, способность передавать влияние через посредство центрального атома — комплексообразователя. Это взаимное влияние *транс*-заместителей может быть очень слабым, тогда каждый из них прочнее связан с центральным атомом и, следовательно, менее реакционноспособен. Например, координата $\text{NH}_3\text{—Pt—NH}_3$ характеризуется меньшей способностью к реакциям вытеснения одного из лигандов, чем Br—Pt—Br . В случае повышенного влияния *транс*-заместителей друг на друга один из них ослабляет связь другого, увеличивая его подвижность, т. е. способность к реакциям замещения.

По мнению Черняева, *транс*-влияние свойственно всем без исключения атомам или молекулам (и электрону) и различие между ними только количественное.

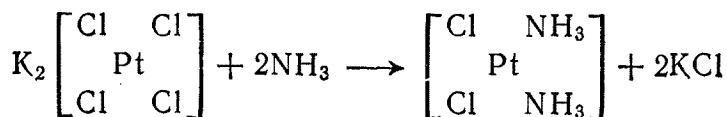
При сопоставлении поведения разных внутрисферных заместителей в реакциях взаимного вытеснения оказалось, что по степени активности их можно расположить в ряд, начиная с наиболее активных и кончая слабо влияющими на подвижность *транс*-партнеров. Наиболее активными в таком ряду оказываются серусодержащие лиганды R_2S , затем идет нитрит-ион и т. д. Черняев расположил координируемые лиганды в порядке убывания *транс*-влияния в следующий ряд:



Приведем примеры, иллюстрирующие различную *транс*-активность лигандов. Из внутренней сферы комплексного соединения, например платины, хлорид-ион легко вытесняется иодид-ионом:

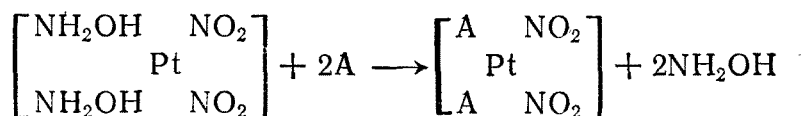


При действии аммиака на ацидокомплекс всегда образуется *цис*-изомер:

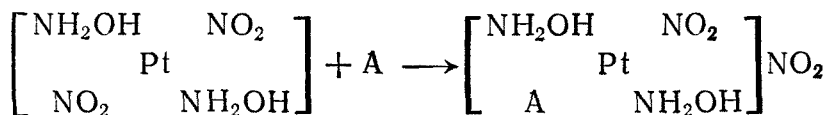


Это происходит потому, что *транс*-влияние иона Cl^- выше, чем NH_3 . В тетрахлоороплатинате калия четыре кислотных остатка равнозначно расположены вокруг центрального атома платины. Поэтому первая молекула амина может занять любое место из четырех. *транс*-Координата $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{NH}_3$ будет относительно более прочной вследствие малого *транс*-влияния аммиака, и следующий этап реакции замещения возможен по координате $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}$ вследствие повышенного *транс*-влияния ионов хлора друг на друга.

Применяя закономерность *транс*-влияния, можно объяснить причину, вызывающую течение многих реакций, а самое главное, предвидеть их направление. Например, при действии на *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2]$ аммиаком или другим амином наблюдается вытеснение двух молекул гидроксиламина, а нитрогруппы остаются незатронутыми:



При взаимодействии *транс*-изомера происходит замещение на амин только одной нитрогруппы:



**Правило
в действии**

Принцип *транс*-влияния широко использовался для синтеза различных соединений платины (II) и (IV). Только применение этого правила позволило получить соединения платины (IV) с шестью различными лигандами $[\text{PtPyNH}_3\text{ClBrINO}_2]$. Для соединений такого рода координационная теория предсказывала возможность существования 15 геометрически изомерных форм и двух оптических антиподов для каждой формы. Черняев и его ученики синтезировали семь изомеров.

Закономерность *транс*-влияния с успехом применялась и к ряду комплексных соединений платины (IV), палладия (II), иридия (III), родия (III), кобальта (III) и некоторых других металлов. Для каждого металла выведен свой ряд *транс*-активности.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Термодинамический потенциал

Термодинамика характеризует процессы и вещества с их энергетической стороны. Она способна независимо от способа или источника получения продукта указать его энергетическое место среди других соединений.

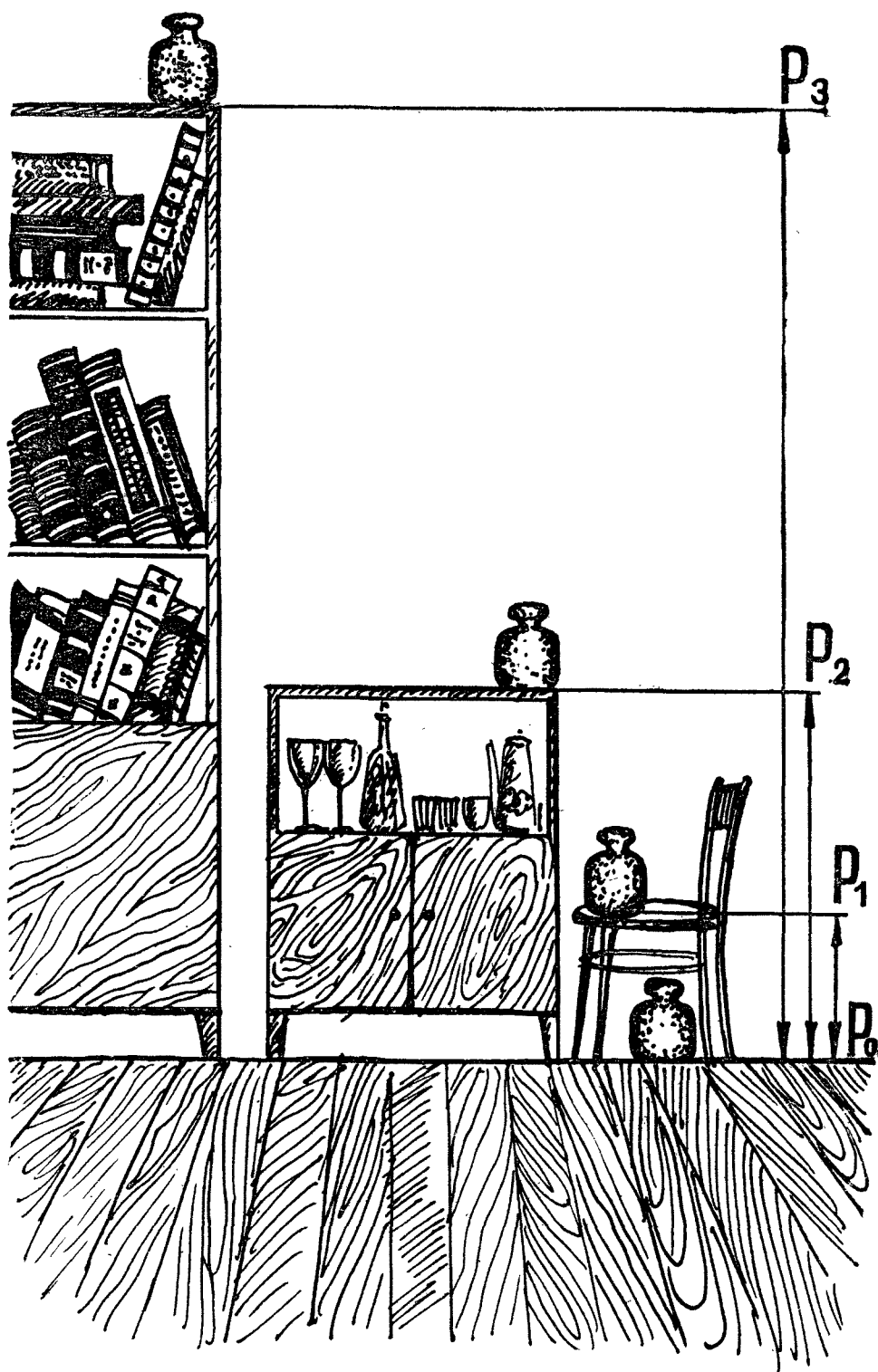
Одной из главных термодинамических величин является термодинамический изобарно-изотермический потенциал. Мы его будем просто называть термодинамическим потенциалом и обозначать ΔG [G взято от первой буквы фамилии основателя химической термодинамики Гиббса (Gibbs), Δ означает изменение функции в данном процессе].

Само слово «потенциал» означает энергетическое состояние объекта по отношению к другим. Чтобы можно было сравнивать различные потенциалы, т. е. различные объекты по энергиям, удобно и необходимо иметь общее начало отсчета. Посмотрите на рисунок. Скажем, потенциал тела, лежащего на стуле, будет иметь определенную величину P_1 , выраженную в единицах энергии. Для этого же тела, лежащего на серванте, — потенциал P_2 , на шкафу — P_3 и т. д. Если за уровень отсчета потенциальной энергии принять пол, то все эти потенциалы очень удобно сравнивать: $P_3 > P_2 > P_1$.

Если на полу неизвестная нам энергия тела будет равна P_0 , то каждый уровень энергии можно характеризовать разностью $P_1 - P_0 = \Delta P_1$; $P_2 - P_0 = \Delta P_2$ и т. д. Мы можем сказать, что если $\Delta P_3 > \Delta P_2$, то тело обладает большей энергией на шкафу, чем на серванте и тем более на стуле.

Аналогичные соотношения используются в химической термодинамике. Величина ΔG характеризует изменение энергий в процессе образования данного вещества. Поскольку пути образования веществ не отражаются на конечном состоянии, то ΔG можно вычислить различными путями. Величина ΔG характеризует максимальную работу, которую можно получить от химического процесса.

Знак величины ΔG указывает направление процесса. Если обратиться к примеру, то совершенно очевидно, что гиря самостоятельно не прыгнет со



ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ГИРИ

стула на книжный шкаф, а вот свалиться на сервант, на стул или на пол она может. При этом она способна выполнить некоторую работу, переколотив, например, посуду в серванте. В принятых обозначениях изменение энергии составит от ΔP_3 до ΔP_1 на стуле и до 0 на полу; $0 - \Delta P_3 = -\Delta P_3$. Так же обстоит дело и со знаком термодинамического потенциала. Минус ($-\Delta G$) означает самопроизвольное протекание процесса в том направлении, которое выбрано для рассмотрения. В обратном направлении реакция самопроизвольно не пойдет.

Гидратированный ион Co(II) характеризуется значением $\Delta G = -53,5$ Дж/моль, а для комплексного соединения $[\text{CoL}]^{2-}$, где L^{4-} — анион ЭДТА, $\Delta G = -89,3$ Дж/моль. Изменение ΔG в этом случае отрицательное, следовательно в водном растворе реакция самопроизвольно пойдет в сторону образования комплекса из исходных продуктов:



Величина ΔG , взятая в стандартных условиях, непосредственно связана с константой равновесия химической реакции или также с константой устойчивости комплекса:

$$\Delta G^\circ = RT \ln K_n = -RT \beta_n$$

где ΔG° — изменение термодинамического потенциала при стандартных условиях; K_n — константа нестойкости комплекса; β_n — константа устойчивости комплекса.

Так, через константы мы получаем важнейшие термодинамические величины для комплексных соединений.

Хотя величина ΔG характеризует процесс с энергетической стороны и указывает его направление, но она же, только косвенно, указывает и на относительную прочность данного соединения и на прочность его связей. Как правило, большой термодинамический потенциал соответствует прочному соединению и, следовательно, прочным химическим связям в нем. Например, одготипным соединениям амминов $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ соответствуют

значения — ΔG в Дж/моль: 29,7; 39,3; 50,2 и прочность связей растет в том же порядке. Но для комплекса другого типа, например $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $\Delta G = -113,2$ Дж/моль, хотя связи в нем значительно слабее. Образование последнего соединения в водном растворе обусловлено не столько прочностью связей, сколько другим важным фактором — изменением энтропии.

Энтальпия и энтропия

Изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG включает в себя две составляющих — изменения энтальпии ΔH и энтропии ΔS . При этом ΔH характеризует тепловой эффект процесса, а ΔS — вероятное состояние вещества в тех или иных условиях. Часто встречаются такие вещества, которые образуются с поглощением тепла, но их структура, их состояние более вероятно, чем исходное, и поэтому процесс направлен в сторону их образования. Простая формула связывает все величины:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Видно, что ΔG составляется из двух компонентов с разными знаками. Произведение $T\Delta S$ — связанная теплота, которая не может быть превращена в работу, но сама также определяет характер процесса, поскольку является составляющей ΔG .

Например, для $[\text{AlF}_6]^{3-}$ $\Delta G = -113,2$ Дж/моль, причем вклад ΔS в эту величину в 30 раз выше, чем ΔH .

Энтропию принято интерпретировать, как изменение порядка в системе. Чем меньше порядок, тем больше вероятность существования системы. В то же время меньший порядок появляется при увеличении степени свободы частиц. Поскольку большая часть реакций происходит в растворах, то и главный вклад в энтропию вносят процессы сольватации — десольватации. Положительное изменение энтропии $+380,3$ Дж/(моль·К) при образовании $[\text{AlF}_6]^{3-}$ в водном растворе обусловлено преобладанием десольватации гидратированных ионов Al^{3+} и F^- при комплексообразовании. Если же учесть побочные процессы, то можно рассчитать ΔG , ΔH и ΔS для газообразного иона $[\text{AlF}_6]^{3-}$. В этом случае величина ΔH непосредственно характеризует прочность химических связей между Al^{3+} и F^- . Однако такие данные получить очень

трудно и для большинства комплексных соединений они еще не найдены.

Хелатэффект Хелатообразующие агенты дают более устойчивые комплексы, чем их монодентатные аналоги. Так, аммиак и этилендиамин координируются ионом металла через аминный азот. По количеству теплоты, выделяющейся в реакции комплексообразования, две молекулы NH_3 эквивалентны одной молекуле этилендиамина. Однако комплексы этилендиамина значительно устойчивее аналогичных аммиакатов: для $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $\kappa_1\kappa_2 = 6 \cdot 10^4$, $\kappa_3\kappa_4 = 5 \cdot 10^2$, $\kappa_5\kappa_6 = 3$; а для $[\text{NiEn}_3]^{2+}$ $\kappa'_1 = 2 \cdot 10^7$, $\kappa'_2 = 1,2 \cdot 10^6$, $\kappa'_3 = 1,6 \cdot 10^4$, где κ_i — ступенчатые константы устойчивости. Для хелата получаем $\kappa'_1 > \kappa_1\kappa_2$.

Хелатный эффект становится понятным, если обратиться к соотношениям между ΔG , ΔH и ΔS . Тогда видно, что константа устойчивости может возрасти как из-за более отрицательного ΔH , так и вследствие того, что ΔS становится более положительным.

Кроме вклада ΔH увеличению числа хелатных связей соответствует возрастающее положительное значение ΔS при образовании комплексов. Следовательно, хелатный эффект должен быть, главным образом, энтропийным.

Таблица 5 Изменения термодинамических параметров для комплексов хелатного и нехелатного типов

Комплекс	$-\Delta G$, Дж/моль	$-\Delta H$, Дж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	28,5	87,78	—194,3
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	50,16	102	—175,5
$[\text{Cd}(\text{ЭДТА})]^{2-}$	92,2	37,8	185,4
$[\text{Ni}(\text{ЭДТА})]^{2-}$	104,4	31,6	248,3

Как видно из табл. 5, величины ΔH при образовании шестикоординированных хелатов с ЭДТА становятся меньше, чем при образовании нехелатов. Но

значительное увеличение термодинамической прочности ΔG обусловлено сильным положительным ростом изменения энтропии ΔS .

**Преимущества
циклов**

Почему энтропия благоприятно влияет на реакции образования циклического соединения? Если атомы лиганда проникают в координационную сферу гидратированного иона, молекулы воды неизбежно вытесняются. Таким образом, одной из составляющих возрастания энтропии (неупорядоченности системы) является увеличение числа свободных молекул. В нециклической системе каждая молекула воды замещается молекулой лиганда, и общее число частиц в системе остается неизменным. При образовании циклического комплекса одна молекула лиганда замещает две или больше молекул воды, так что суммарное число независимых молекул в системе возрастает. Три-, тетра- и другие полидентатные лиганды могут заменить большее число координированных молекул воды с образованием более устойчивых комплексов.

Качественное объяснение благоприятного эффекта для образования хелата выглядит так. Замена первой координационной молекулы воды при комплексообразовании молекулой аммиака или этилендиамина равновероятна. Однако замена второй молекулы воды другой аминной группой уже координированной молекулы этилендиамина более вероятна, чем замена ее свободной молекулой аммиака из раствора, так как свободный конец молекулы этилендиамина уже находится в непосредственной близости от молекулы воды, которую он заменяет. Следовательно, больше шансов на образование $[\text{NiEn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, чем устойчивого $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

Такой подход позволяет объяснить уменьшение хелатного эффекта с возрастанием размеров кольца. Если кольцо, которое должно образоваться, достаточно велико (семичленное или еще больше), то другой конец молекулы лиганда, способный к образованию кольца, скорее будет взаимодействовать со вторым атомом металла и не пойдет к первому атому с замыканием цикла.

Скорость, энергия, механизм Кинетические свойства, а проще говоря, скорости образования и разложения комплексных соединений не зависят от их термодинамических параметров. Химики знают, что энергетически, казалось бы, осуществимая реакция (отрицательное значение ΔG) кинетически может идти годами и даже десятилетиями. Смесь водорода и кислорода — гремучий

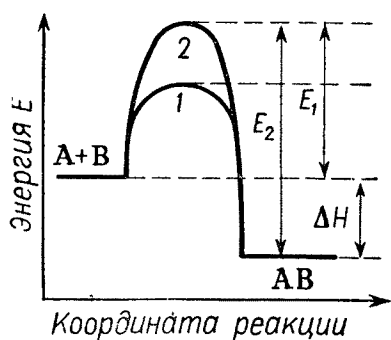


Рис. 29. Энергетическая диаграмма реакции.

газ — превращается в воду со взрывом и выделением большой энергии, если смесь поджечь или ввести катализатор. Но при обычной температуре без поджигания или катализатора гремучий газ будет реагировать 10^6 лет без всякого грома! Миллион лет — и тысячные доли секунды. И в том и другом случае энергия процесса одинакова.

Почему так происходит? Дело в том, что для протекания реакции мало запаса энергии — необходима возможность реального пути, механизма, который и реализует термодинамические возможности химической системы. Огромная энергия, заключенная в недрах Земли, к счастью, очень редко проявляет себя в виде землетрясений или извержений. Она дремлет, так как отсутствует механизм протекания процесса. Камень может сотни лет пролежать на склоне без движения. Но если неосторожный путник заденет его, «реакция» может вырасти в камнепад, лавину, обвал. Нашелся механизм процесса и начальный импульс. На языке химии это именуется *активацией процесса*, а энергия, необходимая для начала реакции, — *энергией активации*.

Энергетические соотношения могут быть переданы графиком зависимости энергии процесса от координаты реакции (рис. 29). Координата реакции пропорциональна межатомным расстояниям в реагирующих молекулах.

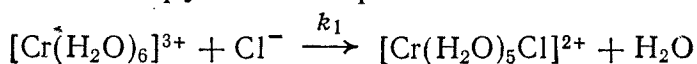
Энергия частиц в реакции

Чтобы началась реакция между *A* и *B*, необходимо сообщить системе энергию активации E_1 . Для начала разложения вещества *AB* требуется энергия активации E_2 . Разность энергий активации равна тепловому эффекту реакции ΔH . Чем выше активационный барьер реакции, тем меньше скорость реакции (кривые 1 и 2). При этом тепловой эффект будет одинаковым, поскольку $E_2 - E_1 = \Delta H$ не изменяется. Быстрые реакции имеют активационный барьер 20—40 кДж/моль, а медленные 100—120 кДж/моль.

Из этого качественного объяснения становится понятным, что термодинамические и кинетические параметры не связаны непосредственно. Быстро образующееся соединение не обязательно будет прочным и, наоборот, очень прочное соединение может разлагаться очень быстро.

Лабильные и инертные

При всем разнообразии комплексных соединений существует довольно грубое, но очень полезное деление комплексов по скоростям диссоциации и ассоциации. Если диссоциация или замещение лигандов в комплексе совершается наполовину за время меньше 1 минуты, его относят к быстрым или лабильным комплексам. Если же период полуреакции больше 1 минуты, то это инертные комплексы. Например, замещение воды в аквохроме $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ галогенид-ионами, кислотными или аминными группами происходит очень медленно:



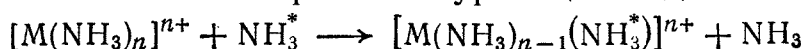
и гексаквохром (III) является инертным комплексом. Время полуреакции $\tau_{1/2}$ составляет около 10^6 с. Подобная же реакция у хрома (II), кобальта, никеля и большинства других металлов протекает мгновенно: $\tau_{1/2} \approx 10^{-7}$ с. Последние комплексы очень лабильны в своих реакциях.

К инертным относятся комплексы трехвалентного хрома, кобальта (III), платины (II) и (IV), других платиновых металлов, а также некоторые комплексы железа. Все они принадлежат к внутриорбитальному типу, т. е. содержат связи, в которых участвуют кроме самых высоких также и предшествующие орбитали центрального атома (например, 5s, 5p и 4d или 4s, 4p и 3d).

Большинство комплексов металлов лабильные и, как правило, внешнеорбитальные. Из двух фенантролиновых (Phen) комплексов железа (II) $[\text{Fe Phen}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Fe Phen}_3]^{2+}$ первый внешнеорбитальный и лабильный (образуется при участии $4s$ -, $4p$ - и $4d$ -орбиталей атома железа), второй — внутриорбитальный ($3d$, $4s$, $4p$) и инертный. Более глубокое объяснение кинетических различий в связи со строением и химической связью комплексов пока не найдено и на этом пути можно ждать очень важных открытий.

**Комплексы
смотрят на часы**

Даже у очень близких по своему строению комплексов сходные реакции протекают с весьма различными скоростями. Сопоставим время полуреакции вида:

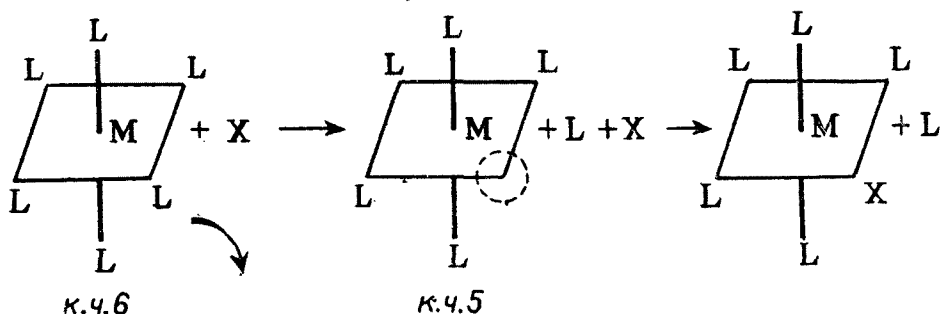


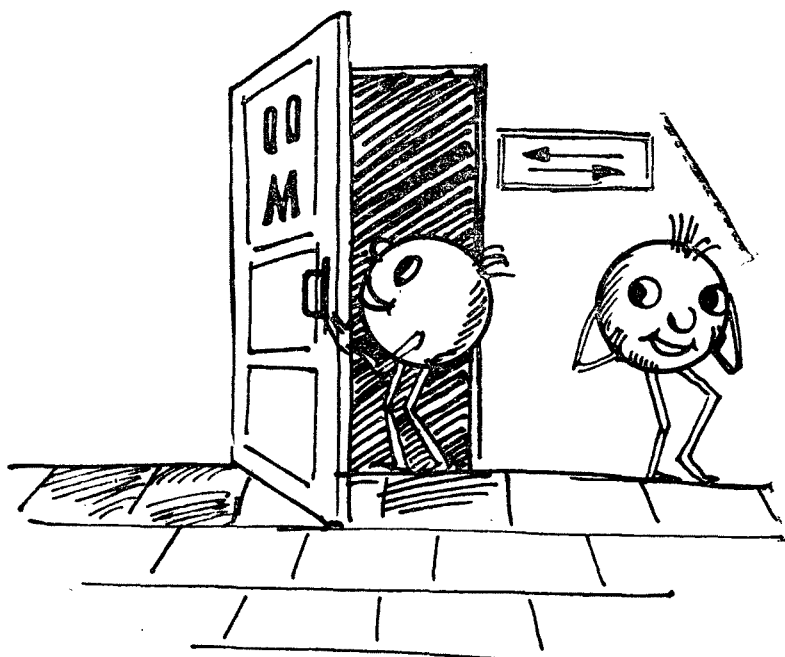
Комплекс	$\tau_{1/2}$
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	25 ч
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	11 ч
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	11 мин
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	20 с
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	3 с

Два механизма

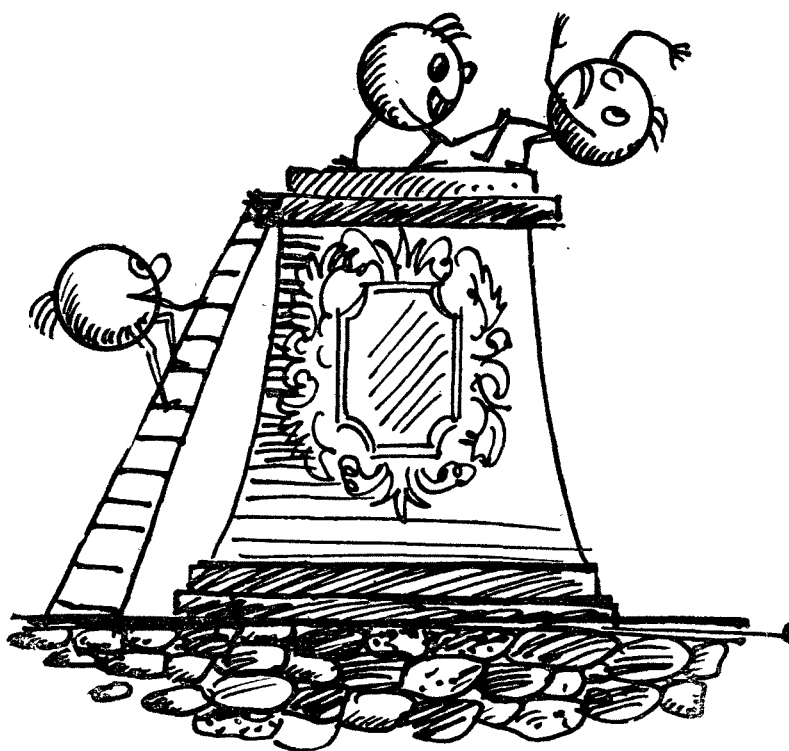
Механизм и скорость реакции зависят от строения самого исходного координационного соединения, от природы «атакующего» агента и от природы замещаемого лиганда. Это, конечно, только главные факторы.

С учетом перечисленных свойств все реакции замещения комплексов можно разделить по механизму на два крайних вида: диссоциативный S_N1 и ассоциативный S_N2 . Реакция, протекающая по механизму диссоциации, выглядит так:



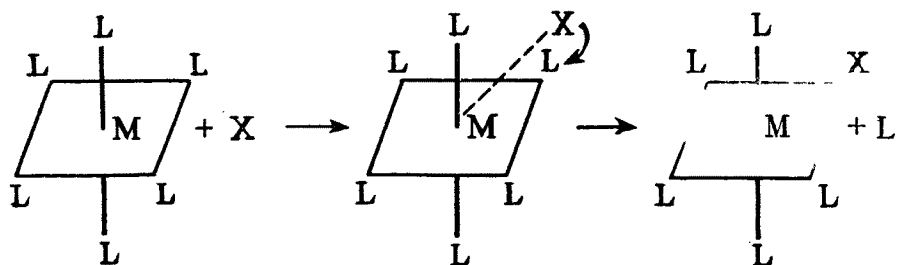


ПО МЕХАНИЗМУ S_{N1}



ПО МЕХАНИЗМУ S_{N2}

Ассоциативный механизм осуществляется через стадию образования промежуточного ассоциата:



Если замещение претерпевает центральный атом, то соответствующие реакции обозначаются как S_{E1} и S_{E2} . Индексы N и E являются первыми буквами слов «нуклеофильный», т. е. обладающий сродством к электроположительным частицам, и «электрофильный» — присоединяющийся к электроотрицательным частицам. Числа 1 и 2 относятся к молекулярности реакции. S — первая буква английского слова substitution — замещение.

При диссоциативном механизме скорость определяется стадией с участием одного вида частиц, т. е. самого комплекса, а при ассоциативном — двумя видами реагентов (комплексом и атакующей частицей).

Активный комплекс

По обоим механизмам в общем случае образуется активный комплекс, обладающий энергией активации. Он может перейти в промежуточное устойчивое состояние (интермедиат) и затем образовать конечный продукт.

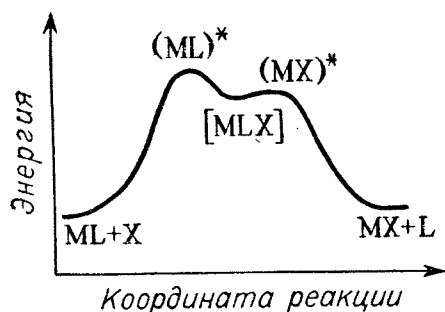


Рис. 30. Энергетическая диаграмма реакции с образованием интермедиата.

Активный комплекс, или промежуточный, приобретает различные формы ассоциата, простые или сложные. График энергий для реакций комплексов показан на рис. 30. Интермедиат MLX занимает минимальное положение на гребне кривой. Все высокоэнергетические образования именуются переходным состоянием.

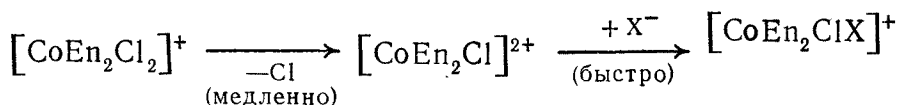
В начале координаты реакции относительно невысокий энергетический уровень занимают исходные реагенты — комплекс и атакующий

лиганд ($ML + X$), а в конце — продукты реакции $MX + L$.

Итак, скорость реакции определяется в целом энергетическим фактором — величиной энергии активации, а в деталях — характером переходного состояния, т. е. типом механизма реакции и строением химических форм переходного состояния.

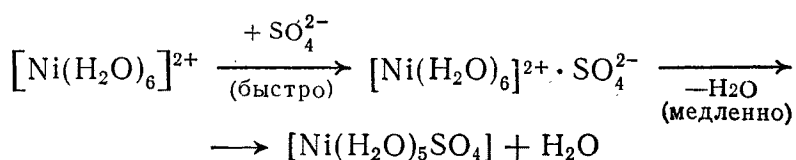
Пока невозможно привести строгую классификацию комплексов по их кинетическим свойствам. Слишком много вариантов реакций можно осуществить, и в то же время у нас мало экспериментальных фактов для обобщений. Особенно это касается быстрых реакций, время полупревращения которых составляет милли- и микросекунды.

О роли строения Причина различий в скоростях реакций комплексов открывается в их начальном строении — октаэдрическом, тетраэдрическом, плоском с координационными числами 6, 4 или других. Исследованные октаэдрические комплексы в своих реакциях преимущественно проявляют механизм S_{N1} . Промежуточное состояние — пятикоординированный комплекс с вакантной связью, которую и занимает атакующий агент:

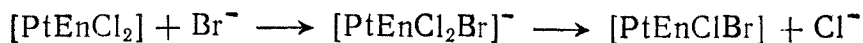


Здесь $X^- = NO_3^-, Cl^-, Br^-, NCS^-$.

Реже встречается механизм S_{N2} :



Плоские и тетраэдрические комплексы реагируют по механизму S_{N2} , ассоциативному. Промежуточные активные комплексы для них — пятикоординированные сверхкомплексы с участием атакующего лиганда:



И все же такую классификацию механизма реакций нужно воспринимать как примерную, ибо встречаются и другие. Например, для октаэдрического

комплекса трехвалентного кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ можно предположить образование семикоординированного интермедиата $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_4]^+$ в реакции обмена с ионом SO_4^{2-} . Во всяком случае, образование ионной пары $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$ точно установлено и скорость реакции замещения воды на сульфат-ион находится в прямой зависимости от концентрации этого аниона. Образование внешнесферных комплексов обнаружено для большинства комплексных соединений. Но пока еще нельзя утверждать, что они во всех случаях определяют скорость и механизм реакций.

Глава VII

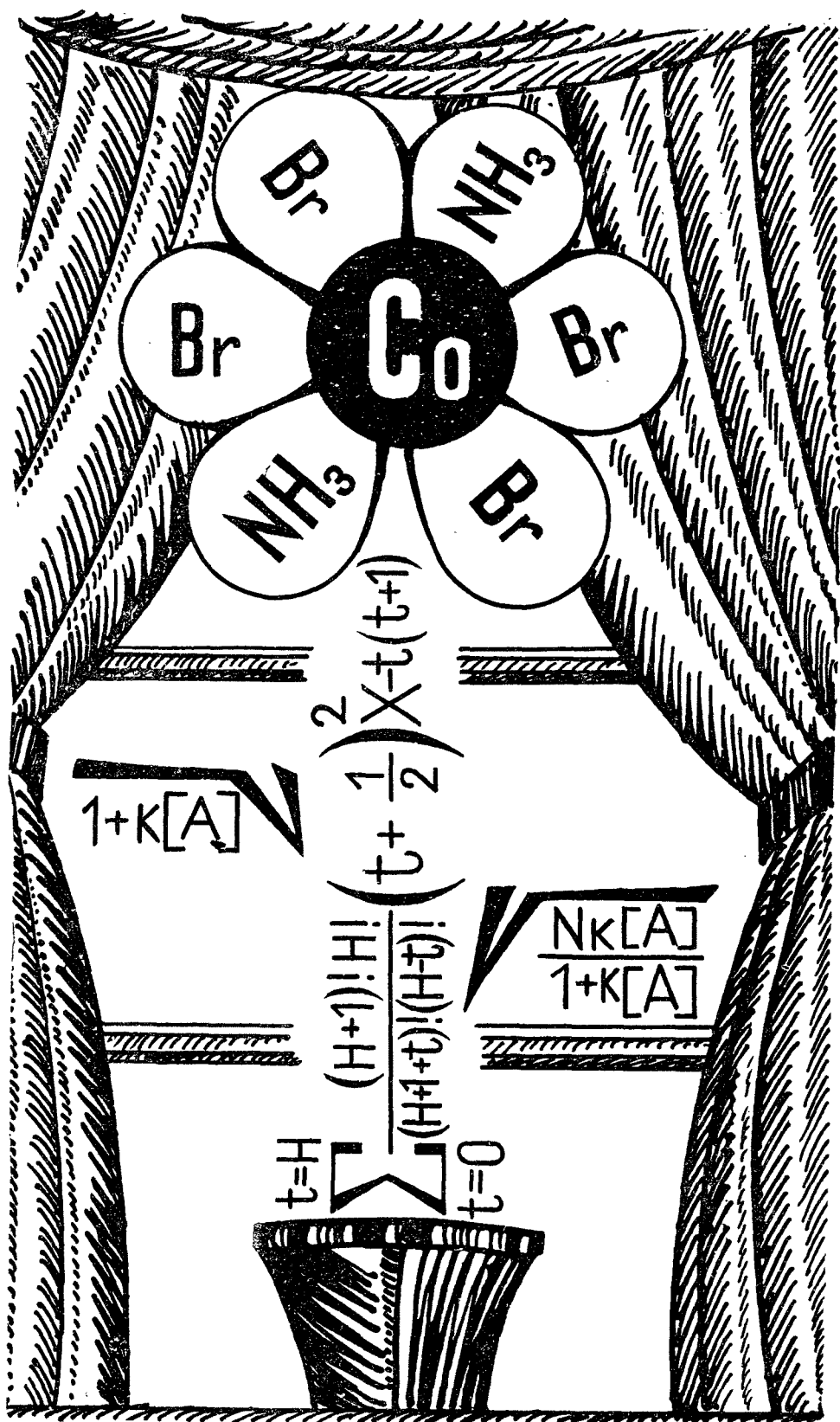
МАТЕМАТИКА И КОМПЛЕКСЫ

Никакой достоверности нет в науках там, где нельзя приложить ни одной из математических наук, и в том, что не имеет связи с математикой.

Леонардо да Винчи

Наука о комплексных соединениях помимо разнообразных физических методов исследования потребовала также точных методов обработки результатов. Такие методы стали необходимыми во всех областях координационной химии, в стереохимии, теории связи и даже при изучении комплексов в растворах.

Особенно удивительно широкое применение математических методов в последнем случае. Каждый школьник воспитывается в убеждении, что химия обращается к таблице логарифмов разве что при расчетах состава соединений или молекулярных масс. Однако современная химия соединений в квадратных скобках наполовину состоит из математики. Именно математика позволяет установить состав, концентрации, устойчивость и скорость образования комплексного соединения. Для множества комплексов в растворах характерно применение математических терминов: «функция образования», «функция закомплексованности», «статистическая константа устойчивости» и др. Язык точной науки становится обычным в химии комплексных соединений.



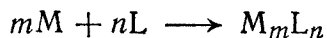
Математические методы, применяемые в координационной химии растворов, очень разнообразны и варьируют в зависимости от экспериментальных величин и условий опытов. Однако все они служат одной цели — определению состава комплекса и его главной характеристики — константы устойчивости.

**Метод
изомолярных
серий**

При максимальном значении какого-либо свойства, характеризующего соединение, например светопоглощения, электропроводности, отношение компонентов отвечает составу соединения. При этом необходимо соблюдать условие численного постоянства состава смеси. По этой причине метод исследования и получил свое название *изомолярных серий*.

Если реагируют M и L и свойство системы R зависит от реакции, то при условии, что $C_M + C_L = C = \text{const}$, получим состав M_mL_n , когда $R = \text{max}$.

На рис. 31 по оси ординат отложены значения R — физического свойства, пропорционального $[M_mL_n]$ в условных единицах, а по оси абсцисс — величина N , равная доле компонента M или L в смеси исходных реагентов, которые составляют раствор, т. е. $N = C_M / (C_M + C_L)$. Полученный максимум при $N = 0,5$ дает нам состав комплекса, образующегося в растворе. В самом деле, если при реакции



образуется соединение с отношением компонентов n/m , то мы можем экспериментально получить это отношение. Математические зависимости, объясняющие полученную кривую, позволяют строго обосновать этот вывод.

Метод изомолярных серий очень часто применяется комплексниками. Благодаря ему многие комплексы железа (III), никеля (II), меди (II) и других металлов, очень важные для аналитических определений,

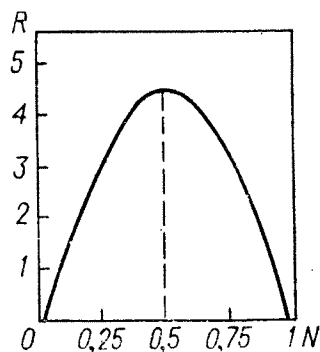


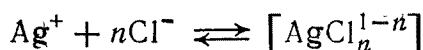
Рис. 31. Диаграмма изомолярной серии для комплекса состава 1:1 ($M:L$).

но никогда не наблюдавшиеся в виде кристаллов, попали в справочные таблицы.

Из математических приемов при изучении равновесий комплексов широкое распространение получил *метод прямой линии*. Для получения сведений о составе и концентрациях в растворах комплексов уравнения равновесий и материального баланса «спрямляют», т. е. приводят к математическому виду прямой линии:

$$y = a + bx$$

При этом коэффициенты a и b являются характеристиками комплекса. Например, потенциометрические измерения позволяют предполагать существование следующего равновесия ионов серебра (I) и хлора:



Коэффициент n неизвестен. Определив его, мы узнаем состав и, возможно, прочность комплекса. Выручает метод прямой линии.

По закону действия масс константа равновесия данного процесса запишется так:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]^n}{[\text{AgCl}_n^{1-n}]}$$

После логарифмирования получим:

$$\lg K = \lg \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{AgCl}_n^{1-n}]} + n \lg [\text{Cl}^-]$$

Обозначим $[\text{Ag}^+]/[\text{AgCl}_n^{1-n}] = 1/\Phi$ и произведем перестановку членов. $\lg \Phi = n \lg [\text{Cl}^-] - \lg K$. Здесь $[\text{Cl}^-] = C_{\text{Cl}}$, так как комплексообразование протекает при избытке хлорид-ионов над ионами серебра.

Вот оно — уравнение прямой линии! Тангенс угла наклона зависимости $\lg \Phi$ дает для n величину 3. Теперь мы можем утверждать, что в растворе образуется комплекс $[\text{AgCl}_3]^-$.

Константа устойчивости рассчитывается уже для комплекса известного состава по величине ординаты, отсекаемой прямой. В нашем примере она равна $4 \cdot 10^{-6}$. Трудно было бы получить столь исчерпывающие сведения о составе нового соединения без мате-

матики. Может показаться, что всю информацию о комплексном соединении мы получаем путем математических операций. Но это только внешнее впечатление. Часто «вычисленные» соединения удавалось выделить в кристаллическую фазу и даже «пощупать» рентгеновскими лучами. Свойства полностью отвечали математическим выводам о составе и строении комплексов, обнаруженных математически.

Химико-математическая функция Очень сложная ситуация возникает при ступенчатом комплексообразовании. Например, в растворах никеля (II) и аммиака обнаруживается шесть весьма схожих соединений: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, ... $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Только скрупулезное исследование концентрационных зависимостей и математическая обработка могут дать надежные результаты. Создатель теории ступенчатого комплексообразования Я. Бьеррум одним из первых провел такие исследования. Он тщательно измерил рН в растворах никеля (II) и аммиака при их различных соотношениях. Математическая обработка Бьеррума оказалась настолько изящной, глубокой и действенной, что впоследствии завоевала всеобщие симпатии и ныне носит название метода Бьеррума.

Бьеррум ввел в координационную химию новое понятие — функцию образования \bar{n} , которая по своему физическому смыслу представляет среднее число связанных с металлом лигандов в растворе. Эта функция оказалась прямо-таки волшебной. Во-первых, она легко и понятно определяется как отношение концентрации лиганда в растворе (без равновесной) к общей концентрации металла:

$$\frac{C_L - [\text{L}]}{C_M} = \bar{n}$$

Во-вторых, она может быть составлена из сумм концентраций лиганда и металла с учетом всех видов комплексов:

$$\begin{aligned} C_L - [\text{L}] &= [\text{ML}] + 2[\text{ML}_2] + 3[\text{ML}_3] + \dots = \sum_n n [\text{ML}_n] \\ C_M &= [\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + [\text{ML}_3] + \dots = \sum [\text{ML}]_n \end{aligned}$$

Эти суммы в свою очередь легко преобразовать согласно закону действия масс:

$$C_L - [L] = \beta_1[M][L] + 2\beta_2[M][L]^2 + 3\beta_3[M][L]^3 + \dots$$

$$C_M = [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \beta_3[M][L]^3 + \dots$$

Тогда функция образования равна:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} = \frac{\beta_1 [L] + 2\beta_2 [L]^2 + 3\beta_3 [L]^3 + \dots}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \dots} = \frac{\sum_{n=1}^N n\beta_n [L]^n}{1 + \sum_{n=1}^N \beta_n [L]^n}$$

Итак, имеется очень хорошая функция \bar{n} и ее зависимость от равновесной концентрации лиганда. Решение системы уравнений для $\bar{n} = f([L])$ принципиально не имеет препятствий, но составляет значительный труд. Сейчас уже этим занимаются ЭВМ, но наиболее простое решение предложено тем же Бьеррумом и с успехом применяется химиками.

**Решение
функций
образования**

На рис. 32 вы видите зависимость функции образования аминов никеля (II) от равновесной концентрации аммиака.



Рис. 32. Функция образования \bar{n} для комплексов Ni^{2+} с NH_3 .

График показывает, что при концентрациях аммиака меньше 10^{-3} моль/л комплексообразование незначительно, и ион никеля находится в растворе в виде гидратированного $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. При содержании аммиака больше 10 моль/л весь никель (II) переходит в комплекс $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, так как \bar{n} достигает значения 6. Если проанализировать уравнение для \bar{n} , то получим, что при $\bar{n} = 0,5; 1,5; 2,5$ и т. д. величины $\lg[\text{NH}_3]$ приблизительно будут равны $-\lg\kappa_1, -\lg\kappa_2, -\lg\kappa_3 \dots$, т. е. логарифмам ступенчатых констант образования отдельных комплексов. Для нашего при-

мера получим 2,80; 2,24; 1,73; 1,19; 0,75; 0,03. Последние две константы, как это видно и из графика, определены с меньшей точностью. Все величины можно уточнить аналитическим способом решения уравнений $\bar{n} = f([L])$. Приведенный здесь способ также может дать точные результаты при заметном преобладании одного из соединений, т. е. при $\kappa_i \gg \kappa_{i+1}$.

Другая возможность

Большое распространение нашла также другая величина, характеризующая суммарное комплексообразование — «функция закомплексованности» или просто «закомплексованность». Обычно эту величину обозначают

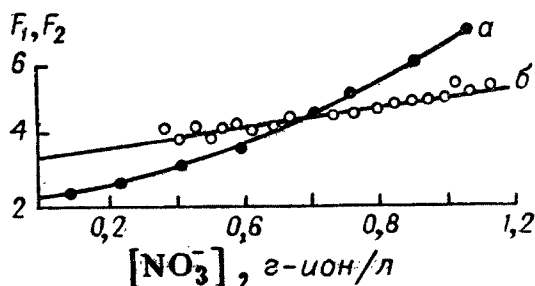


Рис. 33. Графическое определение константы устойчивости комплексов:

$a - [Pb(NO_3)]^+$; $b - [Pb(NO_3)_2]^0$.

буквой Φ . Она равна отношению общей концентрации металла к равновесной:

$$\Phi = C_M/[M]$$

Так же как и функция образования \bar{n} , закомплексованность связана с константами устойчивости комплексов. Вот как ее получают.

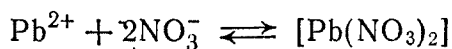
Концентрация металла включает в себя концентрации всех форм комплексов, которые образуются в растворе. Например, если комплексы одноподъядерные, т. е. содержат только по одному иону металла, то для C_M можно записать уравнение:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots$$

Заменяя $[ML_n]$ через $\beta_n[M][L]^n$ и разделив обе части равенства на $[M]$ получим:

$$C_M/[M] = \Phi = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots$$

Если экспериментально измерить равновесную концентрацию металла $[M]$, например потенциометрически, то решение уравнений $\Phi = f([L])$ поможет достичь цели. Особенно часто используются графические методы. Для этого по экспериментальным результатам вычисляют Φ и L . Полученные данные представляются в виде графика зависимости $F_1 = (\Phi - 1)/[L]$ от $[L]$. Экстраполяция кривой к $[L] = 0$ дает величину β_1 , учет которой вновь приводит к исходной зависимости, только место β_1 занимает β_2 и графическая операция $F_2 = (F_1 - \beta_1)/[L] = f([L])$ повторяется. На рис. 33 приведен пример определения констант устойчивости для комплексов при образовании $[\text{Pb}(\text{NO}_3)]^+$ и $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$



Кривая *a* отражает зависимость F_1 от $[L]$ (в данном случае от $[\text{NO}_3^-]$) и дает возможность определить β_1 . Зависимость F_2 от $[\text{NO}_3^-]$ представляет собой прямую с небольшим наклоном. Это свидетельствует о том, что в растворе присутствует еще один комплекс— $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_3]^-$, кроме $[\text{Pb}(\text{NO}_3)]^+$ и $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$. Устойчивость этого комплекса характеризуется величиной β_3 , которую можно найти по тангенсу угла наклона прямой *b*. Система уравнений $\Phi = f([L])$ решается также и аналитически, например с помощью определителей.

Между двумя важнейшими функциями, характеризующими комплексообразование в растворе, существует вполне понятная генетическая связь:

\bar{n} и Φ —ближайшие родственники

$$\bar{n} = \frac{d \lg \Phi}{d \lg [L]} \quad \text{или} \quad d \lg \Phi = \bar{n} \cdot d \lg [L]$$

Использование этих уравнений позволяет найти \bar{n} или Φ при одной известной функции и равновесной концентрации.

Сначала неизбежно идет мысль, фантазия, сказка. За ними шествует научный расчет. И уже в конце концов — исполнение.

К. Э. Циолковский

Важная роль комплексов в нашей жизни связана не только с применением отдельных соединений или процессов комплексообразования, но и с их естественным назначением в неживой и особенно в живой природе. Этим вопросам может быть посвящена специальная книга, мы же проиллюстрируем их лишь отдельными примерами из разных областей человеческой деятельности.

КОМПЛЕКСЫ И НАУКА

Химия комплексных соединений является своеобразным мостиком между общей, неорганической, органической, физической, аналитической и теоретической химией, чем утверждает единство химии как науки, изучающей структуру и свойства вещества. В свою очередь координационная химия пользуется методами физической, теоретической и органической химии.

Особую роль играют комплексы для объединения неорганической и органической химии в элементарно-органическую, тесно примыкающую к координационной химии.

Мы уже видели, как комплексы вызвали к жизни новую теорию валентности, основанную на принципе координации.

В предшествующих главах говоря о кинетике химических реакций, теориях связи, растворах, кислотно-основных равновесиях, мы уже встречались с комплексами. Следует напомнить об их применении в аналитике, в химической технологии, о комплексах-катализаторах — всего и не перечислить.

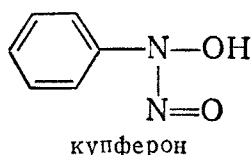
В ЛАБОРАТОРИИ

В любой химической лаборатории можно встретиться с комплексными соединениями. Их применяют для обнаружения, идентификации и количественного определения веществ в весовом и объемном анализе, для разделения компонентов смеси.

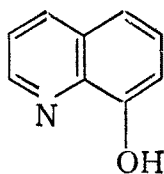
Анализируют Во многих качественных и количественных определениях комплексные соединения используются в качестве исходных аналитических реагентов. Реактив Несслера $K_2[HgI_4]$ служит для определения аммиака и иона аммония, кобальтнитрит натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ — для определения ионов калия. Гораздо чаще то или иное определение основано на образовании нового комплекса. Примерно треть характерных реакций на катионы всех аналитических групп связана с получением или применением в качестве реагентов комплексных соединений.

Качественные реакции высокой чувствительности основаны на реакциях образования внутрикомплексных соединений, которые, как правило, представляют собой интенсивно окрашенные вещества. Так, обычные соединения никеля имеют зеленую окраску, тогда как при действии диметилглиоксима они превращаются в малиново-красные комплексы (стр. 99). Купферон (нитрозофенилгидроксиламин) образует с рядом ионов металлов осадки характерного цвета. 8-Оксихинолин применяется при открытии и определении свыше тридцати элементов. Избирательность его действия достигается регулированием pH и применением подходящих маскирующих реагентов. Способность его комплексов флуоресцировать в ультрафиолетовом свете применяется в криминалистике и позволяет обнаружить даже следы металла, которые оставляет, например, оружие на руке преступника. Дитизон — один из наиболее ценных реактивов, применяемых в анализе

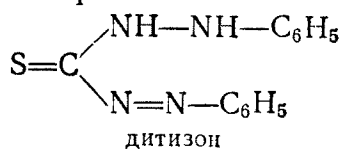
металлов. Интенсивно окрашенные дитизоновые комплексы металлов обладают большой прочностью.



купферон



8-оксихинолин



дитизон

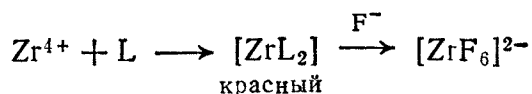
Из органических комплексообразователей особое значение приобрели полиаминополикарбоновые кислоты (комплексоны), и среди них — этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА). Комплексоны образуют прочные растворимые в воде комплексы с большинством катионов.

Путем введения характерных групп можно «конструировать» органические молекулы, которые повысят или понизят растворимость комплекса с этим лигандом, улучшат его экстрагируемость или изменят окраску.

Один из путей повышения избирательности — создание лигандов, в которых донорными атомами были бы фосфор, сера, селен, мышьяк.

В последнее время предложено много фосфорорганических комплексонов; гексаметилфосфамид, этилендиамино-*N,N,N',N'*-тетраметилфосфоновая кислота и многие другие. Их уникальная способность образовывать прочные комплексы с большим числом катионов обеспечила их применение в различных областях аналитической химии. Специфика взаимодействия таких комплексонов с Be^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Th^{4+} позволяет определить их в присутствии большого числа мешающих катионов.

Комплексные соединения используются для обнаружения и определения анионов. Так, фторид-ион может быть определен по степени ослабления им окраски красного комплекса циркония с ализарин-3-сульфокислотой. Метод основан на конкурирующем комплексообразовании этих лигандов с цирконием:



В щелочных растворах сульфид-ион взаимодействует с ионом «нитропруссид» с образованием

Найдено несколько комплексообразователей, пригодных для такого выделения: лимонная, щавелевая, молочная кислоты, ЭДТА и др. Опыт показывает, что ионы р. з. э. различаются как тенденцией к поглощению ионитом, так и устойчивостью комплексов, образуемых ими с вымывающим агентом. Обычно катионы, сильнее сорбирующиеся ионитом, образуют при вымывании менее прочные комплексы. Кроме того,

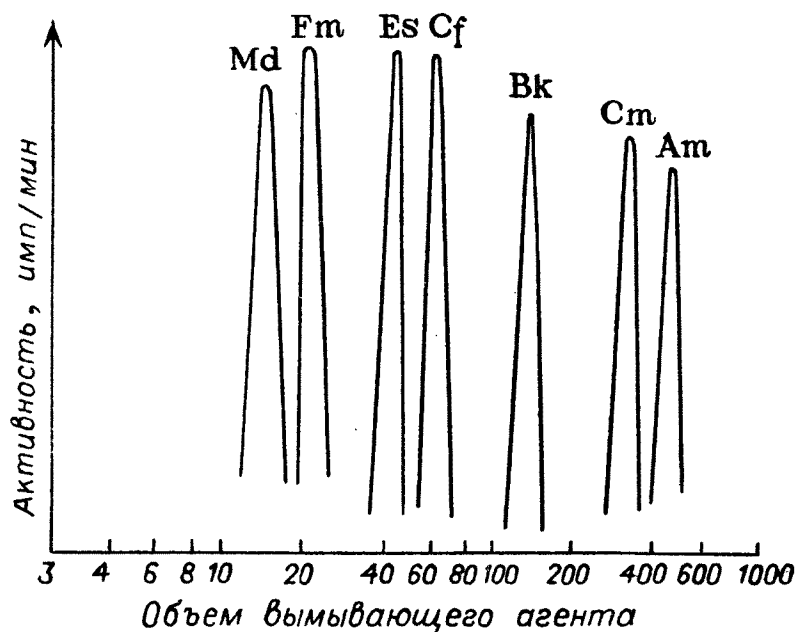


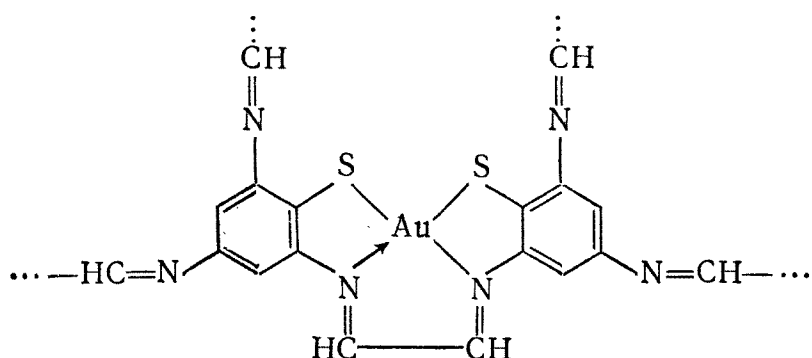
Рис. 34. Разделение актиноидов.

десорбция идет тем легче, чем больше атомный номер элемента. Таким образом осуществляется эффективное разделение.

Когда в 1955 г. в лаборатории Сиборга в Беркли Гиорсо и Гарвей бомбардировали α -частицами золотую мишень с нанесенным на нее элементом № 99 — эйнштейнием, то для обнаружения новых элементов, период полураспада которых исчислялся минутами и секундами, а количественный выход был мал, использовали высокоскоростную комплексообразовательную хроматографию. Мишень растворяли в царской водке и раствор переносили в колонку с катионитом. Комплексообразующим элюентом служил α -гидро-

ксиизомаляноокислый аммоний. Первая выходная кривая принадлежала элементу № 101, названному менделевием. Далее следовали фермий, эйнштейний, калифорний, берклий, кюрий и америций (рис. 34). Выход элементов определялся по активности излучения, поэтому по оси ординат отложены числа импульсов в минуту. Было получено всего 17 атомов менделевия. И это количество было обнаружено и выделено с помощью комплексообразующих агентов.

В течение двух последних десятилетий повысился интерес к хелоновым смолам — ионообменникам с хелатообразующими группами. Такие смолы используются для удаления следов комплексообразующих металлов из органических растворителей, из воды и водных растворов. Так, путем конденсации ди- и триаминотиофенола с глиоксалем получены иониты, обладающие селективными свойствами при количественном удалении следов золота из морской воды:



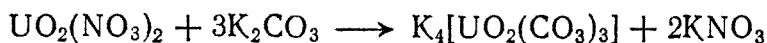
В газовой хроматографии

Еще более эффективно применение комплексов в газовой хроматографии органических соединений. Например, при хроматографическом разделении изомеров бутена C_4H_8 , очень близких по химическим свойствам, успешно используются π -комплексы серебра $[Ag(C_4H_8)_2]NO_3$. Соединения быстро образуются и разрушаются в среде этиленгликоля. Различная устойчивость комплексов бутенов с серебром (I) позволяет достичь высокой степени разделения. По точности этот метод сравним с масс-спектрометрическим, где происходит разделение буквально по молекулам!

Металлургия и комплексы

Современная технология, в частности создание атомных реакторов, ракет, спутников, космических кораблей, потребовала пересмотреть химию многих металлов, найти лучшие способы их очистки, получить новые материалы, пригодные для продолжительного использования в напряженных физических условиях. Сплавы на основе алюминия, никеля, кобальта уже не удовлетворяют запросов практики, и на первый план выходят молибден, ниобий, тантал и бериллий. В получении чистых и сверхчистых веществ и в контроле их чистоты важная роль принадлежит комплексным соединениям.

Для атомной энергетики нужны чистый уран и конструкционные материалы (цирконий, молибден, ниобий, тантал). Для отделения примесей от урана широко используется его способность образовывать комплексные карбонаты. Примеси железа, алюминия, меди, кальция при реакции с содой дают малорастворимые карбонаты, гидроокиси или основные соли, тогда как уран остается в растворе в виде комплекса:



Аналогичным образом очищают от примесей торий и плутоний.

Все методы выделения из раствора, разделения и очистки металлов платиновой группы основаны на использовании свойств соответствующих комплексных соединений. Например, для отделения платины, палладия, родия, иридия от примесей железа, никеля, меди используется реакция нитрования. Раствор, содержащий благородные металлы и примеси, обрабатывают нитритом натрия NaNO_2 . При этом вследствие гидролиза примеси осаждаются в виде гидроокисей или основных солей, а платиновые металлы образуют легко растворимые нитритные комплексы, состав которых отвечает формулам: $\text{Na}_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{NO}_2)_4]$ и $\text{Na}_3[\text{M}^{\text{III}}(\text{NO}_2)_6]$, где $\text{M}^{\text{II}} — \text{Pt, Pd}$; $\text{M}^{\text{III}} — \text{Rh, Ir}$.

Комплексы и электрохимия

Всем известны декоративные и защитные покрытия на металлических изделиях — оцинкованных, луженых, никелированных, хромированных, медненных, золоченых, посеребренных. Оказалось, что особенно плотные ровные покрытия получают при электролизе растворов комплексных солей. Комплексные соединения электролизуются медленнее, чем обычные, и это способствует отложению мельчайших зерен металла, плотно покрывающих поверхность всего катода.

Практически при электролитическом осаждении широко используются соединения с комплексными цианидными анионами: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ и др.

Что может быть надежнее иридиевого покрытия! Однако долгое время не было способа нанесения иридия на поверхность металлов. Сейчас перспективным считают химический способ нанесения. При этом используются растворы комплексных солей иридия с органическими веществами, например с фенолом. Удалив затем органику (процесс идет при 350—400 °C), получают надежные иридиевые пленки на металле и керамике.

Большую службу в получении сплошных металлических покрытий несут карбонилы металлов. Если направить струю газообразного карбонила никеля на нагретую до 180—200 °C твердую поверхность, то получим плотную пленку металла в виде зеркала. Такое покрытие можно наносить не только на металл, но и на стекло, керамику, пластмассу.

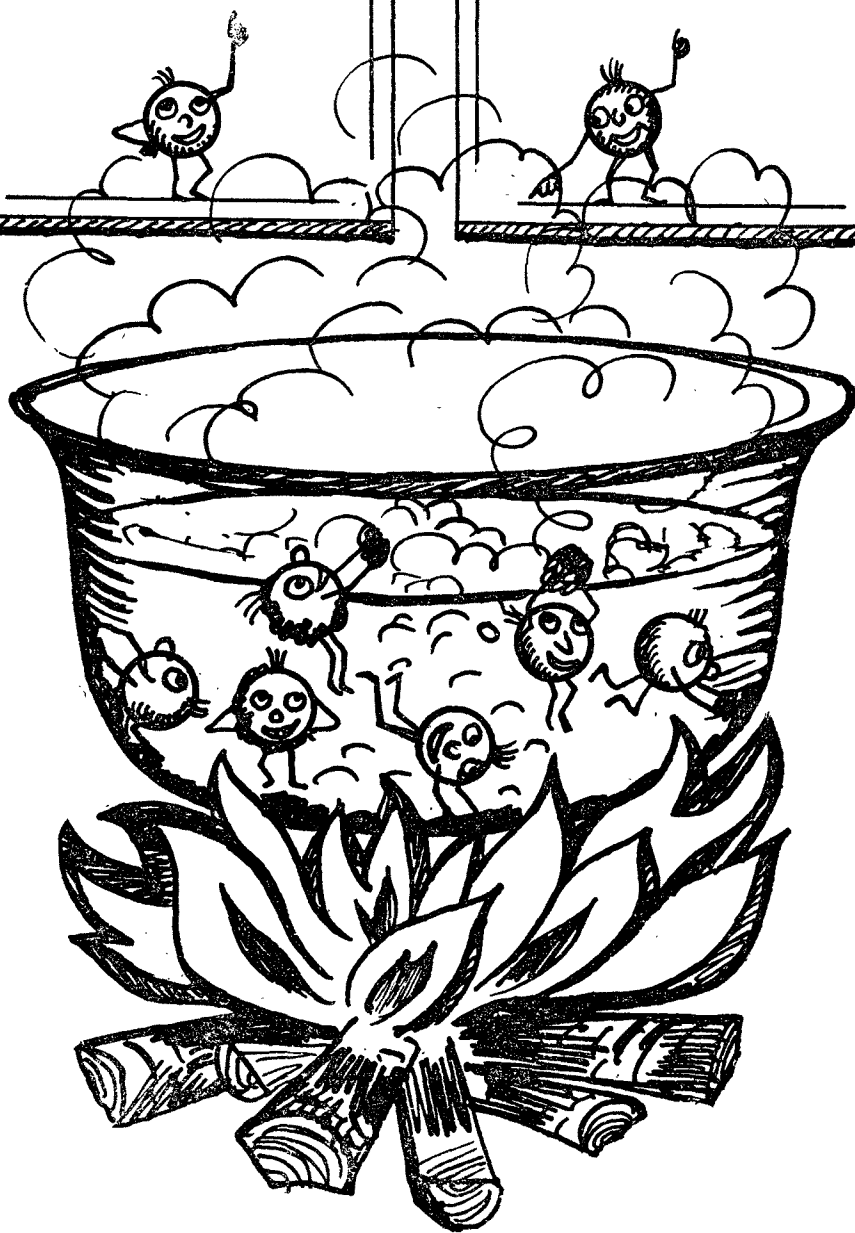
Комплексы, краски и лаки

В давние времена крашение было скорее искусством, чем наукой. Вернер доказал на ряде соединений связь координации как с возникновением окраски, так и с самим процессом крашения. Вслед за ним ряд ученых, особенно англичанин Морган, основательно исследовали явления координации в процессе крашения.

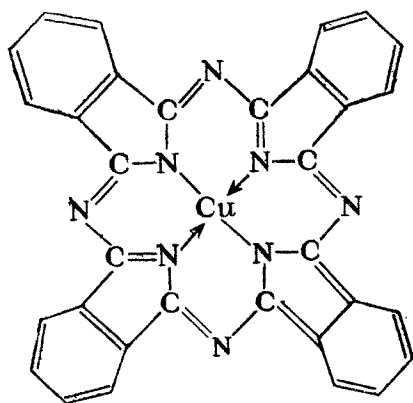
Цвет хаки, например, возникает при обработке хлопчатобумажных тканей солями железа и хрома, а затем щелочными растворами. При этом идет осаждение на ткани многоядерных гидроксокомплексов.

НАКИПЬ
НЕ
ПРОЙДЕТ!

КОМПЛЕКСОНЫ!
ОЧИСТИМ
КОТЛЫ
НА 100%

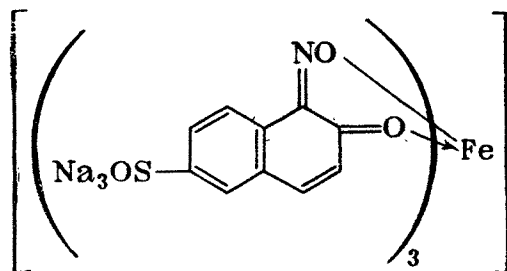


Фталоцианин меди, монастраль голубой



ценится блестящим оттенком, высокой красящей способностью, прочностью и нерастворимостью в воде, устойчивостью к нагреванию. Сверкающие на солнце изящные «Волги» и «Жигули» покрыты краской, содержащей фталоцианин меди.

В крашении часто используются протравные красители, требующие дополнительного применения некоторых веществ. В последнее время к этому типу красителей относят так называемые «красочные лаки», которые содержат две группы с донорными атомами ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $=\text{O}$, $=\text{NOH}$, $-\text{NH}_2$ и др.) в *орто*- или *пара*-положениях одна к другой. При крашении с такими красителями получают различный цвет или оттенок в зависимости от иона металла, присутствующего в **ванне** или на волокне. Например, нафтол зеленый



или алюминиевый красный лак с ализарином придают тканям красивые оттенки, отличающиеся прочностью и устойчивостью.

Раздел комплексов-красителей достойно заключит алый диметилглиоксимат никеля (II), с которым имеют дело женщины всего мира. Он входит в состав губной помады.

Ионный контроль

В различных производствах возникают мешающие ионы металлов, которые удаляются или маскируются комплексами. Например, при синтезе гидразина по методу Рашига выход продукта уменьшается, если присутствуют ионы Cu^{2+} , катализирующие побочные реакции. Добавлением комплексонов, обычно ЭДТА, их влияние устраняется.

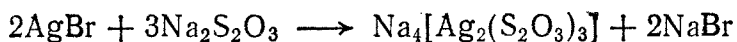
Содержащиеся в «жесткой воде» ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} (именно они вызывают осаждение мыла) связывают в растворимые комплексы (умягчают воду) полифосфатами и полиаминокислотами, например ЭДТА.

При консервировании пищи присутствие даже одной части на миллион ионов металлов ускоряет окисление кислородом воздуха, и вот разрезанное яблоко становится коричневым, масло горкнет, из апельсинового сока исчезают витамин С и аромат, портятся зеленые овощи. А если добавить всего 0,01 % ЭДТА, качество продуктов сохранится. И не только продуктов. Так же сохраняют от окисления латекс каучука и ракетное горючее.

ЭДТА добавляют к красителям, чтобы избавиться от следов железа и других металлов, которые могли бы изменить или ослабить цвет или даже послужить причиной образования ржавчины на тканях.

Желтая кровяная соль — ферроцианид калия — используется в виноделии: ее добавляют к созревшему вину для очистки и осветления.

В основе обработки фотоматериалов лежит комплексообразование. Прежде всего, оно используется в процессе фиксирования, где неэкспонированное серебро (I) связывается и переводится в раствор:



В процессе стабилизации изображения:



При неорганическом проявлении:



Аналогичные процессы используются также при подготовке воды для растворов, цветном проявлении,

усилении изображения. Заметим, что светочувствительный иодид серебра, применяемый в фотографии,— также соединение комплексное. Последующие ступени координации $[\text{AgI}_2]^-$, $[\text{AgI}_3]^{2-}$ найдены в растворе и хорошо изучены. Первая ступень AgI мало изучена из-за очень плохой растворимости.

Катализ Комплексные соединения непереходных и особенно переходных металлов катализируют самые различные реакции: полимеризацию, окисление олефинов в альдегиды и кетоны, образование эфиров.

Сейчас в большей части технологических процессов используется гетерогенный катализ, в котором также участвует комплексообразование. Но гомогенный комплексообразовательный катализ имеет важные преимущества, и по прогнозам ученых к 1990 году к нему перейдет больше половины технологических процессов.

Двойные связи легче рвутся Говоря о свойствах лигандов, мы рассматривали реакции, основанные на каталитической активации двойных связей в процессе координации. С помощью комплексообразовательного катализа уже теперь проводятся десятки реакций: окисление этилена, полимеризация алкенов и др.

Все они имеют общую схему:

исходные реагенты \longrightarrow π -комплекс \longrightarrow (σ -металлорганическое соединение) \longrightarrow продукт

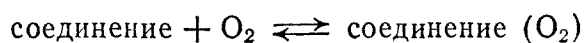
Переход π -комплекса в соединение с σ -связью металла — углерод характерен для многих реакций изомеризации и полимеризации и широко используется в промышленности.

Гидрирование этилена идет при 350—500 °С и давлении в несколько десятков атмосфер. В присутствии катализатора $[\text{RhCl}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$ процесс идет при 20—60 °С и атмосферном давлении. Родий, проявляя координационное число 4, координационно не насыщен и в процессе каталитической реакции два свободных места занимают водородом. Благодаря этому процессу стало возможным гидрирование углеводородов, содержащих до 10 атомов углерода,—раньше они подвергались крекингу.

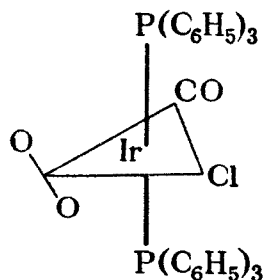
Комплексы активируют

Под действием комплексного соединения переходного металла легко идет каталитическая активация водорода, воды, СО и других молекул.

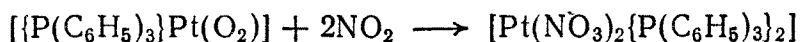
Особенно большое биохимическое значение имеет активация кислорода и его обратимое присоединение к комплексу. Соединения, способные присоединять молекулярный кислород и отдавать его обратимо



называется *переносчиком кислорода*. Хорошо известно несколько соединений этого типа естественного происхождения: гем, в котором O_2 -переносящий компонент, содержит железо; гемоцианин — соединение меди, обуславливающее голубую кровь омаров и крабов; гемеритрин — белок, содержащий железо, обуславливающий фиолетовый цвет некоторых морских червей. В последние годы получены синтетические O_2 -переносчики — комплексы на основе кобальта, иридия, которые в них находятся в низкой степени окисления. Так, желтый комплекс $[\text{IrCOCl}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$, содержащий иридий со степенью окисления $+I$, присоединяет кислород с образованием оранжевого продукта $[\text{IrCOCl}(\text{O}_2)\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ со структурой тригональной бипирамиды:



Элементы второго и третьего ряда восьмой группы, связанные с фосфином, присоединяют молекулярный кислород, который активируется и становится хорошим окислителем:



Переносчиками кислорода служат также и комплексы, содержащие никель, палладий, платину в нулевой степени окисления.

В ПРИРОДЕ

О повсеместном распространении комплексов мы уже говорили. Так, почва содержит комплексообразующие реагенты (лимонную, малеиновую, винную, молочную и другие кислоты), способствующие растворению окиси железа, карбоната кальция. Благодаря этому железо и кальций почвы становятся доступными для усвоения растениями. А недостаток комплексообразователей приводит к тому, что даже в почвах, богатых железом, у растений развивается болезнь хлороз, ибо ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} образуют нерастворимые гидроокиси и не попадают в растения. В такую почву надо вносить не железо, а комплексоны, которые переведут его в растворимые формы.

Исследование комплексов железа с антихлорозными препаратами (диэтиленetriаминпентаацетат и др.) позволит получить сведения о транспортных формах железа в растениях и о роли комплексообразования в этих процессах.

Явление жизни на молекулярном уровне в своей главной сущности представляет сложную совокупность десятков тысяч химических реакций, среди которых многие наиболее ответственные протекают с участием комплексных соединений.

Синтез инсулина в лаборатории насчитывает 228 этапов, и это занимает много труда и времени. В живой клетке синтез одной молекулы белка завершается за две-три секунды. Синтетический аппарат организма пока работает в сотни раз быстрее, совершеннее, экономичнее, чем руки ученых.

В организме человека содержится всего лишь 3% металлов (K, Na, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo), но от них зависит жизнь. Переходные металлы обнаружены в активных центрах ферментов, являющихся катализаторами процессов образования различных веществ.

Новая область Несколько лет назад появилась новая область химии — бионеорганическая химия, призванная изучать строение и свойства комплексных соединений, содержащихся в живых организмах. Своеобразие этих веществ определяется особенностями электронного строения центрального атома.

В отличие от углерода, водорода, кислорода, азота, фосфора и серы, железо и кобальт способны собирать окружающие их молекулы в сложные упорядоченные структуры. С их участием молекулы белков ориентируются определенным образом, и только тогда они оказываются в состоянии функционировать в составе живых клеток. Такие комплексообразующие элементы известный советский ученый К. Б. Яцимирский назвал организаторами жизни.

Металлы жизни Натрий, калий, кальций, магний обнаружены как в твердом состоянии (кости, зубы), так и в растворе (кровь, лимфа, тканевые жидкости), где они находятся в виде акваионов $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Так как ионы щелочных металлов играют очень важную роль в передаче нервного импульса, то в последнее время много внимания уделяется их комплексам с нейробиологически активными лигандами, такими как валиномицин и др. Внутри живой клетки идет постоянная борьба против Na^+ и Ca^{2+} , которые выбрасываются клетками и, накапливаясь в организме, обуславливают его старение.

Калий и магний сосредоточены внутри клетки, причем распределение ионов между клеткой и внеклеточным веществом различное в ее спокойном и возбужденном состоянии. Так называемые ионные «насосы» — механизмы, обуславливающие перемещение этих ионов в виде комплексных соединений, транспортируют их через стенки клетки даже против осмотического давления.

Переходные металлы, способные к образованию координационной связи с органическими молекулами, участвуют в окислительно-восстановительных процессах, часто выступая в роли катализатора. Их функции, запрограммированные в активных центрах ферментов, различны: соединять активные части белковых молекул так, чтобы только определенные их слои могли взаимодействовать; активировать ферменты, усиливать связь между слоями путем координации или даже изменять форму слоев. Неудивительно, что таким высоким требованиям могут удовлетворять лишь немногие ионы металлов в определенных степенях окисления.

Известно, что организму человека требуется большое количество железа для нормальной жизнедеятельности. За один день взрослый мужчина теряет 0,2 грамма этого элемента, а женщина — значительно больше. Восполнить эти потери очень непросто. Создание легко усваиваемых организмом железосодержащих препаратов выдвинуто ЮНЕСКО в качестве важнейшей проблемы жизни. Вероятно, именно комплексы помогут решить эту задачу. Американские химики предлагают вводить в хлеб и рис различные комплексные соли железа. Советские ученые получили препарат ферамид, представляющий собою комплексное соединение хлорида железа с амидом никотиновой кислоты $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2)_2\text{Cl}_2]$.

Гем + глобин

Концентрация железа в организме наиболее высока по сравнению с другими переходными металлами. В зависимости от природы лигандов железо входит в комплексы в степени окисления $+2$ (миоглобин и гемоглобин), $+3$ (каталаза и оксидаза) или имеет промежуточную степень окисления (цитохром). Но даже при одной степени окисления железо может иметь разное электронное строение. Например, в гемоглобине Fe^{2+} имеет высокое значение спина, а в оксигемоглобине — низкое.

Гемоглобин уже давно интересовал исследователей, этот интерес не ослабевает и поныне. Число ежегодных публикаций о нем приближается к 200, то есть каждые два дня из печати выходит новая научная работа. Успехи в изучении его строения и свойств большие: ему дано объяснение на уровне поведения отдельных атомов. Особенную роль сыграли работы Перутца, выполненные в Кембридже. В течение последних десятилетий Перутц определил положение каждого из 10 000 атомов гемоглобина.

Белковая часть молекулы — глобин — образована четырьмя полипептидными цепочками. К каждой цепочке глобина присоединен один гем. Гем состоит из циклического соединения порфирина и иона железа, расположенного в центре кольца порфирина. Именно порфириновому кольцу обязан гемоглобин (и кровь) своим красным цветом. У атома железа шесть координационных вакансий. Четыре удерживают его в плоскости порфиринового кольца, а две направлены

перпендикулярно этой плоскости. Из них одна связана с цепью глобина, а другая, свободная, как раз ловит молекулярный кислород. Если поймает, то гемоглобин превращается в оксигемоглобин. Если геммы всех четырех полипептидных цепочек освобождаются от кислорода, то гемоглобин становится дезоксигемоглобином.

Интересно отметить, что в гемоглобине состояние окисления железа Fe^{2+} более устойчиво, чем в других соединениях.

При присоединении или отщеплении кислорода гемоглобин перестраивается: в оксигемоглобине атом

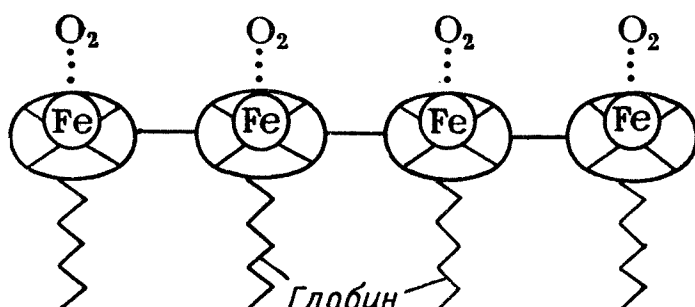


Рис. 35. Так построен природный комплекс — оксигемоглобин.

железа помещается в центре порфиринового кольца (рис. 35), а в дезоксигемоглобине как бы «разбухает» и, не помещаясь внутри порфирина, выступает из его плоскости почти на 1\AA . Это «разбухание» связано с изменением спинового состояния иона железа. Кроме того претерпевают изменения и полипептидные цепочки. Так, по образному выражению Перутца, крошечная блоха (молекула O_2) заставляет подпрыгивать слона (10 тысяч атомов гемоглобина).

Гемоглобин — один из сложнейших природных комплексов, включающий различные, прочные и непрочные, подвижные и жесткие связи. Сочетание координационных свойств создает идеальную систему для надежного связывания и, что не менее важно, для гарантированной передачи кислорода тканям организма.

Присутствие кобальта в виде комплексных соединений в организме значительно повышает активность основного обмена, активизирует синтез мышечных

белков и увеличивает количество гемоглобина и форменных элементов крови, а в органах и тканях — количество витаминов и железа. Кобальт в степени окисления $+3$ является центральным атомом витамина B_{12} .

После железа лучшим катализатором окислительно-восстановительных процессов в организме является медь в степени окисления $+1$ и $+2$.

Цинк также в виде иона Zn^{2+} входит в несколько металлоферментов (карбоксипептидаза А и др.).

Молибден находится в ферментах в виде ионов: Mo^{6+} , Mo^{5+} , Mo^{4+} , Mo^{3+} . Это самый тяжелый из металлов жизни.

Фотосинтез И в жизни растений комплексные соединения играют важную роль. Всем хорошо известно, что хлорофилл зеленых растений напоминает по строению гемоглобин. В нем вместо железа содержится Mg^{2+} , связанный с четырьмя атомами азота. Можно сказать без преувеличения, что хлорофилловый комплекс магния (II) — это родоначальник всего живого. Осуществляя фотосинтез, он дает жизнь растениям, пищу животным, запасает тепло и свет человеку!

КОМПЛЕКСЫ И МЕДИЦИНА

Изучение процессов, протекающих в организме с участием металлов, может иметь большое значение для профилактики и лечения ряда заболеваний. В связи с этим недавно появилась новая область медицины — металлотерапия.

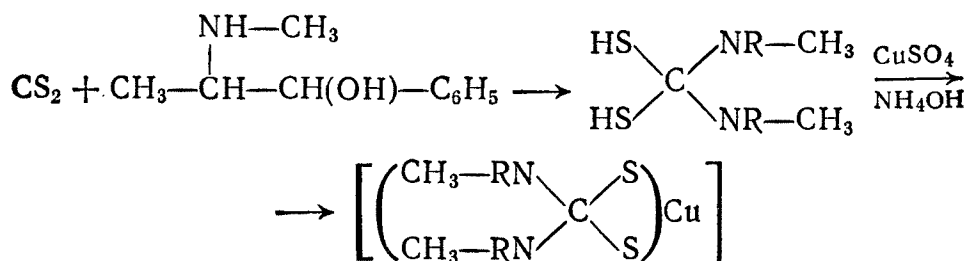
Комплексы лечат Высказано предположение, что для уничтожения разницы между здоровой и раковой клетками могут быть незаменимыми комплексы металлов, и уже проведены клинические испытания антираковых препаратов на основе комплексов платины. Они замедляют рост злокачественных опухолей у животных.

Комплексы золота с α -тиоспиртами оказывают лечебное действие против туберкулеза и проказы.

В 1952 г. узбекские химики получили препарат коамид, выпускаемый нашей фармацевтической промышленностью. Это комплексное соединение хлорида

кобальта (II) с амидом никотиновой кислоты (витамином рр). Этот препарат, прошедший многолетнюю практику в различных клиниках, способствует более быстрому заживлению закрытых переломов, тормозит рост саркомы, эффективен при анемии и т. д. Этими же химиками синтезирован препарат Со-30, содержащий Co^{2+} с координированными молекулами аминокислоты — метионином. Этот препарат рекомендуется при лучевых поражениях как эффективное средство, стимулирующее костномозговое кроветворение.

Уличают Интересное применение нашла реакция комплексообразования одного из миаотиолов с медью (II):



Она оказалась чувствительным методом обнаружения допинговых стимуляторов у спортсменов. Серусодержащие стимуляторы, в том числе и нашумевший эфедрин, который подвел некоторых хоккеистов на чемпионате мира в 1974 г. в Финляндии, образуют окрашенные комплексы с рядом металлов.

В результате реакций появляется характерный осадок дитиокарбамата меди (II). Это свойство и используется для допингового контроля.

Против ядов В последнее время повысился интерес к лигандам, которые могут извлекать из организма ядовитые металлы. Так, например, ион Be^{2+} вызывает гидролиз жизненно важных биохимических систем, содержащих фосфат-ионы. Оказалось, что ауринтрикарбоновая кислота прочно связывает и выводит его из организма. Ионы Hg^{2+} , As^{3+} , Pb^{2+} выводятся из организма при комплексообразовании с тиоспиртами.

При работе с солями радиоактивных металлов комплексообразующими веществами, особенно ЭДТА, пользуются как дезактиваторами. Они растворяют невидимые пленки соли и смывают их.

На этом же действии основана способность ЭДТА растворять почечные камни и выводить из организма ядовитые тяжелые металлы, в особенности свинец, плутоний и т. д. Так ЭДТА является одним из немногих средств борьбы с отравлением плутонием. При этом плутоний взаимодействует с этой кислотой «раньше», чем соли кальция, поэтому последний не будет извлекаться из крови и костей. Наоборот, в тех случаях, когда нужно удалить кальций из крови для предотвращения ее свертывания, ЭДТА оказывается незаменимым комплексообразователем.

За сравнительно короткий период существования координационная химия сделала огромные успехи. Но будущее науки величественнее ее прошлого. Прогресс координационной химии будет идти еще более быстрыми темпами. Она будет притягательной областью химии для молодых исследователей.

В отношении любой науки задача построения прогнозов представляется очень сложной. Особенно трудно поддаются экстраполяции те следствия теоретических достижений, которые мы называем практическим выходом. Самым крупным ученым не всегда удавалось предугадать практическую ценность даже своих собственных открытий. Автор теории электромагнитного поля Масквелл считал, что его работы имеют только теоретическое значение. Всего через несколько лет было изобретено радио. «О, это совершенно исключено», — убежденно ответил Эйнштейн на вопрос, удастся ли в ближайшее столетие овладеть энергией расщепленного атома. Но не прошло и десяти лет, как Ферми запустил первый в мире атомный реактор.

Многие данные, изложенные в этой книге, получены за последние

годы. Но значит ли это, что число проблем, стоящих перед координационной химией, уменьшилось? Нет, наоборот, их стало больше.

Перед координационной химией широкое будущее, но ее грядущие успехи будут связаны с ее прошлым и настоящим. Несомненно, мы будем свидетелями открытий в теории координационной химии. Загадки химической связи, строения таких сложных комплексов, как например, гетерополисоединения, вопросы кинетики обмена, природа лабильности и инертности, вопросы каталитического действия должны быть решены в кратчайшие сроки. Особенно радужные надежды химиков связаны с практическим вкладом химии комплексов в промышленность. Такими практически важными направлениями являются: бионеорганическая химия, металлокомплексный катализ, координационная химия поверхности.

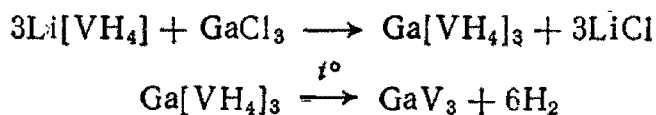
Понимание роли комплексных соединений во многих биохимических процессах, протекающих в организме человека, животных и растений, приводит к решению проблем биологии и медицины. Так, моделирование процессов, протекающих с участием гемоглобина и хлорофилла, поможет решить проблему хранения и транспортировки кислорода для космонавтов.

Освоение искусственного фотосинтеза дает человечеству новый источник пищи, органического сырья и химической энергии, станет орудием управления составом атмосферы. Будущая технология искусственного фотосинтеза возьмет на вооружение модели естественных систем. Приход ферментных аналогов в химическую технологию уже начался. Так, например, в 1968 г. был уже получен первый синтетический фермент — рибонуклеаза, донорные свойства которого интенсивно изучаются. Работы ряда институтов, в том числе и Института элементоорганических соединений АН СССР, показали, что в присутствии соединений переходных металлов азот способен восстанавливаться при комнатной температуре до нитридов, гидролиз которых ведет к образованию аммиака.

Сравнительно недавно начавшееся промышленное применение комплексных соединений в качестве катализаторов расширяется очень быстро. И если сейчас

только 10% процессов химической технологии основано на металлокомплексном катализе, то ближайшее будущее несомненно за ним.

Можно ожидать крупных достижений в исследовании новых лигандов, которые приведут к получению принципиально новых комплексных соединений и к новым путям их использования. В этой связи стоит упомянуть об интересной идее низкотемпературного синтеза, который осуществляется при разложении комплексных гидридов:



Этим способом можно синтезировать сверхпроводящие и полупроводниковые соединения с очень высокой степенью чистоты. Некоторые реакции уже осуществлены. Проблема сейчас состоит в разработке дешевых способов синтеза комплексных гидридов.

Продолжаются поиски материалов, сочетающих лучшие свойства органических и неорганических веществ. На основе именно комплексных соединений могут быть получены, например, полимеры с большим разнообразием свойств.

Всесторонние и глубокие исследования механизма неорганических реакций подскажут новые пути синтеза комплексных соединений, который из искусства, доступного немногим химикам, превратится в ремесло.

Исследование структуры и свойств природных и синтетических мембраноактивных соединений, образующих комплексы с ионами щелочных и других металлов, открывает большие возможности в биохимических и биофизических исследованиях. Синтетические комплексоны такого типа могут быть использованы в технологии экстракционного разделения катионов и анионов, как катализаторы и ингибиторы химических реакций, а также для получения ионообменных материалов принципиально нового типа.

Комплексы внедряются в решение важной проблемы сохранения биосферы. Новые хелатообразующие сорбенты, экстрагенты и комплексоны помогут решить задачу безотходной переработки минерального

сырья, глубокой очистки сточных вод, а также извлечения редких и рассеянных элементов из океанской воды.

Невозможно охватить все важнейшие перспективы молодой бурно развивающейся области. И даже беглый взгляд на проблемы будущего убеждает нас в огромной важности координационной химии, ее величайших перспективах во всех областях теории и промышленности, в понимании окружающего нас мира.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Басоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. М., «Мир», 1966. 196 с.

Вернер А. Новые воззрения в области неорганической химии. Л., ОНТИ, 1936. 506 с.

Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М. «Мир», 1975. 278 с.

Головня В. А., Федоров И. А. Основные понятия химии комплексных соединений. М., Изд. АН СССР, 1961. 135 с.

Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. М. Л., «Химия», 1966. 631 с.

Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. М., «Мир», 1969. Т. 1. 223 с. т. 2. — 494 с., т. 3—592 с.

Тоб М. Механизмы неорганических реакций. М., «Мир», 1975. 275 с.

Скорик Н. А., Кумок В. Н. Химия координационных соединений. М., «Высшая школа». 1975. 207 с.

Старосельский П. И., Соловьев Ю. И. Альфред Вернер и развитие координационной химии. М., «Наука», 1974. 310 с.

Уильямс Д. Металлы жизни. М., «Мир», 1975. 236 с.

Аквокомплексы — соединения, содержащие в качестве лигандов молекулы воды (стр. 88).

Активные комплексы — неустойчивые промежуточные соединения, характеризующиеся запасом энергии, достаточным для протекания реакции (стр. 176).

Аммиакаты (аммины) — комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов молекулы аммиака (стр. 86).

Ассоциативный механизм (S_N2) — замещение одного лиганда другим через стадию активного комплекса, в котором сосуществуют и замещаемый и «атакующий» лиганды (стр. 174).

Бидентатный лиганд — лиганд, имеющий два разделенных донорных атома, способных к одновременной координации к центральному атому (стр. 79).

Бионеорганическая химия — новая область химии, изучающая поведение биологически важных комплексных соединений (стр. 200).

Внешнеорбитальные комплексы — соединения, в образовании которых участвуют внешние орбитали центрального атома (стр. 174).

Внешнесферные комплексы — соединения, образующиеся после завершения координации во внутренней сфере, т. е. после достижения максимального координационного числа. При этом роль центрального атома выполняет внутрисферный комплекс, а лигандов — любые донорные частицы (стр. 53 и 104).

Внутриорбитальные комплексы — соединения, в образовании которых принимают участие внешние и внутренние орбитали центрального атома (стр. 173, 174).

Геометрическая изомерия — см. *Цис-транс-изомерия*.

Гидроксокомплексы — соединения, содержащие в качестве лигандов гидроксильные группы (стр. 88).

Дентатность — число донорных атомов лиганда, способных одновременно принимать участие в координации (стр. 77—82).

Диаманитные комплексы — соединения из атомов или молекул, не обладающих собственным магнитным полем, а поэтому при взаимодействии с магнитным полем выталкивающиеся из него (стр. 150).

Диссоциативный механизм (S_{N1}) — реакция обмена, включающая предварительное отщепление замещаемого лиганда, освободившееся место которого занимает новый лиганд (стр. 174—176).

Диссоциация комплекса — обратимый распад на составляющие части под действием растворителя. Первичная диссоциация — отщепление в водном растворе ионов внешней сферы, вторичная — ступенчатое обратимое отщепление лигандов (стр. 57, 131).

Донорный атом — атом лиганда, обладающий свободной (неподеленной) парой электронов и определяющий его координационные свойства (стр. 77, 86).

Закомплексованность (функция закомплексованности) — отношение общей концентрации металла к равновесной, применяемая в расчетах констант устойчивости комплексов (стр. 185).

Заряд комплексного иона — алгебраическая сумма зарядов центрального атома и лигандов (стр. 10—11).

Изомерия комплексов — отличие комплексов одинакового состава, обусловленное либо пространственным положением лигандов по отношению к центральному атому (см. *Цис-транс-изомерия*), либо распределением каких-либо частиц между внешней и внутренней сферой (гидратная, ионизационная и другие виды), либо способом связи лиганда (солевая изомерия) (стр. 54, 60, 63—64, 68, 82).

Инертные комплексы — соединения, обладающие медленной кинетикой образования и диссоциации. Условно периоды полуреакций для таких комплексов составляют более 1 минуты (стр. 173).

Карбонылы — комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов молекулы окиси углерода (стр. 92).

Комплексные соединения (комплексы) — химические соединения, образующиеся в результате координации лигандов (молекул или ионов) к центральному атому (стр. 4, 10, 13, 50).

Комплексообразователь — см. Центральный атом.

Константы нестойкости (диссоциации) — константы равновесия, характеризующие вторичную диссоциацию комплекса, т. е. распад комплексного иона (стр. 132, 168).

Константы устойчивости — константы равновесия, характеризующие процесс образования комплексного иона (стр. 132, 168).

Координационная емкость — число координационных мест около центрального атома, которое может занимать лиганд (стр. 52). См. также Дентатность.

Координационное число (к. ч.) — число атомов лигандов, с которыми центральный атом образует связи во внутренней сфере; для некоторых комплексов оно равно числу лигандов, окружающих центральный атом. Наиболее высокое значение к. ч., характеризующее полное комплексообразование — называется *максимальным координационным числом*, а наиболее устойчивое и чаще встречающееся у данного центрального атома — *характеристическим* (стр. 9, 52, 133).

Координационные соединения — см. *Комплексные соединения*.
Координация — тенденция центрального атома к правильному расположению лигандов вокруг него (стр. 7, 52).

Лабильные комплексы — соединения, обладающие быстрой кинетикой образования и диссоциации. Условно периоды полуреакций таких комплексов составляют менее 1 минуты (стр. 173).

Лиганды — атомы, ионы или молекулы, координированные центральным атомом (стр. 9, 77).

Многоядерные комплексы — соединения, содержащие несколько центральных атомов, а поэтому и несколько внутренних координационных сфер, связанных мостиковыми группами (стр. 99).

Молекулярные комплексы — тип сверхкомплексов, характеризующийся сочетанием насыщенных по координационному числу нейтральных молекул исходных комплексов (стр. 105).

Монодентатные лиганды образуют связь через один донорный атом с комплексообразователем, занимая около него одно координационное место (стр. 79).

Парамагнитные комплексы обладают собственным магнитным полем и поэтому при взаимодействии с внешним магнитным полем втягиваются в него (стр. 150).

Пи-комплексы (π-комплексы) — соединения, в которых донорные атомы лигандов наряду с неподеленными парами электронов имеют вакантные орбитали, способные принимать электроны с заполненных орбиталей центральных атомов (стр. 95).

Полигалогениды — комплексные соединения, в которых центральными атомами являются галогенид-ионы, а лигандами — двухатомные молекулы галогенов (стр. 90—91).

Полидентатные лиганды содержат несколько донорных атомов, которые могут одновременно участвовать в образовании связей с центральным атомом, занимая около него несколько координационных мест (стр. 79—82).

Поликислоты — многоядерные комплексы, которые можно рассматривать как продукты взаимодействия многоосновных кислотсодержащих кислот с ангидридами или амфотерными окислами (стр. 102—103).

Поля лигандов теория — современная квантовомеханическая теория связи комплексных соединений, объединяющая положения теорий кристаллического поля и молекулярных орбиталей (стр. 153).

Правило циклов Чугаева устанавливает максимальную устойчивость комплексов с пяти- и шестичленными циклами (стр. 67—68, 80).

Сверхкомплексы — сложные соединения, образующиеся после завершения координации до максимального координационного числа во внутренней сфере (стр. 103).

Стереохимия комплексов — пространственное расположение лигандов вокруг центрального атома. Каждому координационному числу отвечает одна или несколько конфигураций, например координационному числу 4 — квадрат или тетраэдр, координационному числу 6 — октаэдр, координационному числу 5 — тригональная бипирамида и квадратная пирамида, координационному числу 7 — пентагональная бипирамида, координационному числу 8 — куб и т. д. (стр. 53, 143—144, 150).

Ступенчатое комплексообразование — последовательное присоединение лигандов (стр. 132, 183).

Транс-влияние — взаимное влияние лигандов, находящихся в транс-положении по отношению друг к другу (стр. 65, 163—165).

Функция образования Бьеррума — расчетная величина, равная среднему числу лигандов, связанных с одним атомом металла. Применяется для расчетов констант устойчивости (стр. 183).

Хелатные комплексы (хелаты, циклические комплексы) — соединения, в которых полидентатный лиганд образует с центральным атомом цикл (стр. 79).

Хелатный эффект — повышение устойчивости комплекса за счет образования лигандами циклов (стр. 170).

Центральный атом (центральный ион, ион-комплексообразователь) — центр координации, вокруг которого располагаются лиганды; обычно имеет свободные орбитали (стр. 9, 52).

Цис-влияние — взаимное влияние лигандов, находящихся в цис-положении по отношению друг к другу (стр. 163).

Цис-транс-изомерия — изомерия, обусловленная различным расположением двух одинаковых лигандов по отношению к центральному атому (стр. 60).

Энергия стабилизации кристаллическим полем — дополнительная энергия ионной связи, обусловленная влиянием кристаллического поля лигандов (стр. 147).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение. Основные понятия	7
Глава I. Исторические сведения	14
Старый мир комплексов	15
Годы открытий	22
В Россин	24
Глава II. Валентность и координация	29
Глава III. Координационная теория	41
Альфред Вернер	43
Новые принципы	49
Вернер подтверждает Вернера	54
Теория в действии	63
Глава IV. Центральные атомы, лиганды и комплексы	71
Центральные атомы	73
Донорные атомы	77
Попытки классификации	86
Комплексы с различными лигандами	86
Необычные комплексы	92
Сверхкомплексы	103
Глава V. Комплексы и агрегатное состояние	108
В твердых телах	108
На поверхности	123
В газовой фазе	127
В растворах	130
Глава VI. Свойства комплексных соединений	141
О химической связи	142
Химические особенности	155
Термодинамические свойства	166
Кинетика	172
Глава VII. Математика и комплексы	179
Глава VIII. Комплексы в природе и технике	187
Комплексы и наука	187
В лаборатории	188
Комплексы и технология	193
В природе	200
Комплексы и медицина	204
Заключение. Координационная химия завтра	207
Рекомендуемая литература	210
Словарь-указатель	211

Макашев
Юрий
Андреевич
Замяткина
Валерия
Михайловна

**СОЕДИНЕНИЯ
В КВАДРАТНЫХ
СКОБКАХ**

Редактор Ми ро н о в В. Е.
Редактор издательства Н. Р. Ли б е р м а н
Техн. редактор Ф. Т. Черкасская
Обложка Л. А. Яценко
Корректор В. Н. Тамаркина

М-18834. Сдано в наб. 30/VI 1975 г. Подп. в печ.
31/XII 1975 г. Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага
тип. № 3. Усл. печ. л. 11,34. Уч.-изд. л. 10,05. Ти-
раж 63 000 экз. Зак. 765. Изд. № 250. Цена 30 коп.

Издательство „Химия“, Ленинградское отделение,
191186, Ленинград, Д-186, Невский пр., 28

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2
имени Евгении Соколовой Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета
Министров СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли,
198052, Ленинград, Л-52, Измайловский пр., 29